



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES.

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

**“AUTOENSAMBLADOS DE PLATA MEDIANTE SÍNTESIS VERDE Y SU
EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA, ANTIBACTERIAL Y CATALÍTICA, PARA
APLICACIONES BIOMÉDICAS Y MEDIOAMBIENTALES”.**

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

M.C. Karina del Carmen Chávez Gómez

Director de tesis

Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo

Co-director de tesis

Dr. Jose Reyes Gasga

Morelia, Michoacán, Agosto 2021

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco profundamente, al Dr. Gerardo A. Rosas, por todo el apoyo, enseñanza, conocimientos transmitidos, hasta las llamadas de atención, además de la paciencia y dedicación al revisar todo el proceso en el doctorado.

A los miembros del comité tutorial, Dra. Georgina Carbajal, Dr. José Reyes, Dr. Jorge A. Verduzco, Dr. Juan Zárate y Dr. H. Guillermo Carreón, por sus consejos, observaciones y el apoyo brindado durante este trabajo de investigación.

A los técnicos de los microscopios, M.C. Sayil, M.C. Antonio e Ing. Francisco, así como a la Ing. Remedios y a la maestra Victoria López por su ayuda y consejos en el manejo de los equipos y muestras.

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

A la Universidad Autónoma del Carmen, en especial a: Dr. Cristóbal Patiño, Dr. José E. Flores, Dr. Aarón flores y en especial a la Dra. Sandra J. Figueroa, por el apoyo en el uso de las instalaciones y equipos.

A la Universidad de Guadalajara campus lagos de Moreno al Dr. Isaac Zarazúa por la ayuda en el desarrollo de los experimentos y el uso de las instalaciones y equipos.

A la Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo a: Dra. Yvain de los A. Salinas y al Mtro. Luis A. Bretado, por su apoyo en el uso de las instalaciones, equipos y materiales para el desarrollo de la investigación.

Finalmente, agradezco a mi familia y a mi esposo, por el apoyo incondicional.

DEDICATORIA

A Dios porque sin él no estuviera donde estoy ahora, por darme la sabiduría, el entendimiento y la guía en los momentos difíciles, por darme fuerzas para seguir adelante

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

A mis abuelos, gracias a su sabiduría, que influyeron en mi la madurez para lograr todos los objetivos en la vida, enseñaron con el ejemplo, que la integridad y el respeto se ganan con las acciones del día a día. Aunque mi abuelita ya no está con nosotros, siempre la llevo presente, por eso para ellos mi agradecimiento por todo su amor y sus bendiciones.

A Ismael, has estado en la dedicatoria de 2 tesis anteriores y en esta no podías faltar, sinceramente agradezco por el apoyo no solo en lo emocional, sino también en lo académico, por ayudarme a encontrar soluciones a los problemas. Porque hemos hecho más que una buena pareja, un gran equipo y ahora una pequeña familia. Tu bondad siempre me inspira a ser una mejor persona.

A mi asesor Dr. Gerardo Rosas, gracias por la ayuda y confianza que siempre me brindó, por sus consejos y su tiempo, por siempre compartir su experiencia para que la investigación fuera de mejor calidad.

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

Mahatma Gandhi.

ÍNDICE

| | |
|--|-----|
| AGRADECIMIENTOS..... | ii |
| DEDICATORIA..... | iii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | vii |
| ÍNDICE DE TABLAS..... | ix |
| LISTA DE ABREVIACIONES | x |
| RESUMEN..... | xi |
| ABSTRACT | xii |
| | |
| CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN..... | 13 |
| 1.1 Justificación. | 15 |
| 1.2 Hipótesis. | 15 |
| 1.3 Objetivos. | 16 |
| 1.3.1 General. | 16 |
| 1.3.2 Específicos. | 16 |
| | |
| CAPÍTULO II. REVISIÓN DE LA LITERATURA | 17 |
| 2.1 Nanociencia y nanotecnología. | 17 |
| 2.2 Nanomateriales. | 18 |
| 2.3 Clasificación de los nanomateriales..... | 19 |
| 2.3.1 Nanomateriales de dimensión cero (0D)..... | 20 |
| 2.3.2 Nanomateriales unidimensionales (1D)..... | 21 |
| 2.3.3 Nanomateriales bidimensionales (2D)..... | 21 |
| 2.3.4 Nanomateriales tridimensionales (3D)..... | 21 |
| 2.3.5 Autoensambles | 22 |
| 2.4 Métodos de síntesis..... | 23 |
| 2.4.1 Biosíntesis. | 23 |
| 2.5 Mecanismos de nucleación y crecimiento. | 24 |
| 2.5.1. Nucleación homogénea. | 24 |
| 2.5.2. Nucleación heterogénea | 25 |
| 2.5.3. Crecimiento | 25 |

| | |
|---|----|
| 2.6 Aplicaciones y propiedades de los autoensambles. | 26 |
| 2.6.1 Reducción de colorantes..... | 27 |
| 2.6.2. Sustrato para SERS. | 28 |
| 2.6.3. Electroquímica. | 29 |
| 2.6.4 Antibacterial..... | 31 |
| 2.7 Discusión del estado del arte. | 31 |
| | |
| CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 40 |
| 3.1 Selección de la planta..... | 41 |
| 3.2 Preparación de los extractos y la sal precursora. | 42 |
| 3.3 Síntesis de los nanomateriales. | 42 |
| 3.3.1 Variación de la concentración del extracto. | 42 |
| 3.3.2 Variación de la concentración de la sal precursora AgNO ₃ | 42 |
| 3.3.3 Variación de la relación volumétrica sal-extracto..... | 42 |
| 3.4 Caracterización estructural. | 43 |
| 3.4.1 Espectroscopía de absorción ultra-violeta-visible (UV-vis). | 43 |
| 3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)..... | 43 |
| 3.4.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)..... | 43 |
| 3.4.4 Difracción de rayos-X (DRX). | 43 |
| 3.4.5 Área superficial específica (BET)..... | 43 |
| 3.5 Caracterización química. | 44 |
| 3.5.1 Espectroscopía Infrarroja (IR)..... | 44 |
| 3.5.2 Pruebas electroquímicas..... | 44 |
| 3.5.3 Resonancia magnética nuclear. | 44 |
| 3.5.4 Espectroscopía Raman | 44 |
| 3.6 Actividad catalítica en la reducción de colorantes..... | 45 |
| 3.7 Evaluación para sustrato SERS..... | 45 |
| 3.8 Actividad bactericida | 45 |
| 3.8.1 Pruebas antimicrobianas método Kirby-Bauer. | 45 |
| 3.8.2 Preparación de medios de cultivo y cajas Petri con agar. | 46 |
| 3.8.3 Cultivo de la bacteria y número de colonias. | 46 |
| 3.8.4 Aplicación de los nanoestructurados de plata. | 46 |

| | |
|---|-----|
| 3.8.5 Concentración mínima inhibitoria..... | 46 |
| 3.9 Aplicación en celdas solares | 47 |
| 3.9.1 Preparación de las películas de TiO ₂ | 47 |
| 3.9.2 Sensibilización de la celda. | 47 |
| 3.9.3 Depositación de los autoensambles..... | 48 |
| 3.9.4 Preparación del contraelectrodo y ensamblado de la celda..... | 48 |
| 3.9.5 Análisis de datos..... | 48 |
| | |
| CAPÍTULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS..... | 49 |
| 4.1 Formación de nanopartículas de plata mediante el extracto acuoso de <i>Hamelia patens</i> | 49 |
| 4.1.1 Evidencia del cambio de coloración..... | 49 |
| 4.1.2 Determinación de las nanopartículas mediante espectroscopía UV-vis..... | 50 |
| 4.2 Autoensamblado de nanopartículas 1D (Cadenas de nanopartículas) | 51 |
| 4.2.1 Degradación catalítica de azul de metileno..... | 53 |
| 4.3 Esferas compactas de plata autoensambladas. | 54 |
| 4.3.1 Actividad catalítica..... | 56 |
| 4.3.2 Voltametría cíclica. | 58 |
| 4.3.3 Aplicación en celda solar y como sustrato Raman..... | 58 |
| 4.4 Síntesis y caracterización estructural de autoensambles 2D..... | 59 |
| 4.4.1 Esferas porosas..... | 59 |
| 4.4.2 Nanodendritas y nanoárboles de Ag..... | 69 |
| 4.4.3 Nanoflores de plata..... | 82 |
| | |
| CAPÍTULO V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 89 |
| 5.1 Mecanismo de síntesis verde | 90 |
| 5.2 Crecimiento de las nanoestructuras | 94 |
| 5.3 Actividad electroquímica..... | 95 |
| 5.4 Aplicación en celdas solares | 97 |
| 5.5 Actividad catalítica | 101 |
| 5.6 Actividad bactericida | 106 |
| 5.7 Sustrato de superficie mejorada de espectroscopía Raman (SERS) de las nanoestructuras de plata..... | 109 |

| | |
|--------------------------------|-----|
| CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES..... | 113 |
| REFERENCIAS. | 115 |
| PRODUCTOS OBTENIDOS..... | 126 |

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo II

| | |
|---|----|
| <i>Figura 2.1</i> Clasificación de las nanoestructuras [21]. | 22 |
| <i>Figura 2.2</i> Métodos de síntesis de nanopartículas..... | 23 |
| <i>Figura 2.3</i> a) Micrografía de barrido y b) difractograma de las esferas de plata [53]. | 32 |
| <i>Figura 2.4</i> Micrografías a) de barrido y b) de transmisión de las microesferas de plata [54]. | 33 |
| <i>Figura 2.5</i> Micrografías de barrido a) morfología al usar glutamina y b) al usar asparagina, c) SERS a 0,1, 0,5 y 1 M, d) morfología con 0.1M, e) 0.5M y f) 1M de AgNO ₃ [55]. | 34 |
| <i>Figura 2.6</i> a) SERS en RAMAN a los diferentes voltajes utilizados(5,9,13,21 y25V) y b) micrografías de barrido del cambio de morfología según el voltaje aplicado (13, 21 y 25 V) [56]. | 35 |
| <i>Figura 2.7</i> Micrografías de barrido a) 5 minutos, b) 10 minutos, c)15 minutos y d) 30 minutos de depositación [57] | 36 |
| <i>Figura 2.8</i> Micrografías de barrido a) Celulosa/ AgNps 50 mM, b) Celulosa/ AgNps 150 mM, c) Celulosa/ AgNps 250 mM y d) Espectro de UV-vis de la reducción de 4-Nitrofenol con Celulosa/ AgNps 50 mM [58]. | 37 |
| <i>Figura 2.9</i> a) Esquema de síntesis del composito PS/Ag, b) Micrografías de barrido de las microesferas, c) Espectro de UV-vis del azul de metileno con microesferas de PS y d) con microesferas de PS/Ag [59]. | 38 |
| <i>Figura 2.10</i> Imágenes de barrido de las dendritas de plata y su EDS [60]. | 39 |
| <i>Figura 2.11</i> Imágenes de barrido de las nanoflores de plata [61] | 39 |

Capítulo III

| | |
|--|----|
| <i>Figura 3.1</i> Esquema experimental | 40 |
|--|----|

Capítulo IV

| | |
|--|----|
| <i>Figura 4.1</i> Cambio de color de las soluciones sintetizadas en función del tiempo a diferentes relaciones volumétricas a) 5:1, b) 10:1 y c) 12:1 sal-extracto. | 50 |
| <i>Figura 4.2</i> Espectros de UV-vis de las nanopartículas de plata..... | 51 |
| <i>Figura 4.3</i> Imágenes de MEB a a) 40,000X, b) 100,000X, c) EDS y d) HRTEM de las nanocadenas de plata. | 52 |
| <i>Figura 4.4</i> Espectros de UV-vis de las nanocadenas de plata..... | 53 |
| <i>Figura 4.5</i> Espectros de UV-vis de las nanocadenas de plata a) registro por tiempo de la degradación de azul de metileno y b) logaritmo de la velocidad de degradación. | 54 |
| <i>Figura 4.6</i> Imágenes de MEB a a) 1,000X, b) 20,000X, c) 40,000 X y d) 100,00X de las esferas compactas de plata..... | 54 |
| <i>Figura 4.7</i> a) EDS y micrografías de MEB a 20,000X b) patrón y c) Ag de las esferas compactas de plata | 55 |
| <i>Figura 4.8</i> a) Difractograma de rayos X y b) Imagen MET y SAED. | 55 |
| <i>Figura 4.9</i> Espectro de FT-IR a) extracto y b) de la síntesis de las esferas de Ag. | 56 |
| <i>Figura 4.10</i> UV-vis de las degradaciones de los colorantes RhB, MO y MB de las esferas de plata..... | 57 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.11 Logaritmos y velocidades de degradación de los diferentes colorantes empleado las esferas de Ag en a) coloide y b) polvo..... | 57 |
| Figura 4.12 Voltametría cíclica de las esferas de plata a a) 50 mV/s por 10 ciclos y b) a diferentes velocidades de 10 a 250 mV/s..... | 58 |
| Figura 4.13 a) Curvas J-V de las celdas fotovoltaicas sensibilizadas con QDs y b) Espectro Raman de superficie mejorada de la rodamina b y del sustrato con las esferas compactas de plata. | 59 |
| Figura 4.14 UV-vis de las esferas porosas de plata en función del tiempo de reacción | 60 |
| Figura 4.15 Imágenes de MEB de las esferas porosas de plata a diversas ampliaciones: a) 1,000X, b) 20,000X, c) 40,000 X y d) 100,000X..... | 61 |
| Figura 4.16 EDS y mapeo químico de las esferas sintetizadas a) análisis puntual y b-c) mapeo químico realizado a 20,000X. | 62 |
| Figura 4.17 Patrón de DRX de las esferas porosas de plata. | 62 |
| Figura 4.18 FT-IR de las esferas porosas de plata, a) extracto acuoso de <i>Hamelia patens</i> y b) espectro de los productos después de la reacción. | 63 |
| Figura 4.19 Voltamperograma de las esferas de plata porosas: a) 50 mV/s por 10 ciclos, y b) diferentes velocidades de 10 a 250 mV/s. | 64 |
| Figura 4.20 Espectros de UV-vis de las degradaciones de los diferentes colorantes en presencia de las esferas de plata presentes en forma coloidal, a) RhB, b) MO y c) MB. Espectros de UV-vis de las esferas presentes en forma de polvos d) RhB, e) MO y f) MB. | 65 |
| Figura 4.21 Curvas del logaritmo de las velocidades en función del tiempo, mostrando la cinética de degradación de los colorantes RhB, MO y MB empleando las esferas de plata en dos medios, a) coloide y b) polvo. | 65 |
| Figura 4.22 Antibiograma contra la bacteria <i>S. aureus</i> empleando a) el extracto de <i>Hamelia patens</i> , b-c) las esferas de plata y el antibiograma contra la bacteria <i>E. coli</i> utilizando d) el extracto de <i>Hamelia patens</i> y e-f) las esferas de plata. | 67 |
| Figura 4.23 Concentración mínima inhibitoria para las esferas de plata a 1, 5, 15 y 20 ppm para a-b) <i>S. aureus</i> y c-d) <i>E. coli</i> | 68 |
| Figura 4.24 a) Curvas J-V de las celdas fotovoltaicas sensibilizadas con QDs y b) Espectro Raman de superficie mejorada de la rodamina b y del sustrato con las esferas porosas de plata. | 69 |
| Figura 4.25 Micrografías de MEB de las nanodendritas de plata a a) 1,000X, b) 5,000X y c) 10,000X. | 70 |
| Figura 4.26 Nanodendritas de plata a) imagen MEB, b) EDS y c) mapeo químico | 70 |
| Figura 4.27 a) Espectro de UV-vis a diferentes tiempos de reacción y b) DRX de las nanodendritas de plata. | 71 |
| Figura 4.28 Caracterización mediante MET de las nanodendritas de plata, a) imagen HAADF-TEM, b) imagen campo claro, c) patrón SAED, y d) imagen HRTEM (FFT). | 72 |
| Figura 4.29 Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ de las nanodendritas, distribución de tamaño de los poros (Fig. anexa). | 73 |
| Figura 4.30 UV-vis de las degradaciones con las nanodendritas en coloide de los colorantes a) MB, b) MO, c) RhB y empleando las partículas en polvo para e) MB, f) MO y g) RhB. | 74 |
| Figura 4.31 Gráficas de los logaritmos de degradación y velocidades de los colorantes empleando las nanodendritas en a) coloide y b) polvo. | 74 |
| Figura 4.32 Imágenes de MEB de los nanoárboles de plata a diferentes ampliaciones: a) 2,000X, b-c) 5,000X y d) 30,000X. | 75 |
| Figura 4.33 Caracterización de los fractales de plata: a) análisis químico puntual, b) mapeo químico, c) patrón de DRX y d) espectro de UV-vis. | 76 |
| Figura 4.34 Imágenes de HAADF de los nanoárboles de plata. | 77 |
| Figura 4.35 Estudios MET de las dendritas de plata, a) patrón SAED, b-c) imágenes de campo claro y oscuro, d) imagen HRTEM y FFT. | 78 |
| Figura 4.36 Espectroscopía de FT-IR realizada a: a) extracto de <i>Hamelia patens</i> y b) sobrenadante del extracto después de la reacción de reducción. | 79 |
| Figura 4.37 Mediciones realizadas en los árboles de plata: a) curvas J-V de celdas fotovoltaicas sensibilizadas y b) espectro Raman de superficie mejorada de la rodamina b y del sustrato. | 80 |
| Figura 4.38 Voltamperogramas obtenidos en los nanoárboles de Ag a, a) 50 mV/s durante 10 ciclos y, b) a diferentes velocidades de barrido. | 81 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.39 Curvas de voltametría cíclica de: a) los nanoárboles de Ag y el carbón vulcan a 20 mV/s, b) nanoárboles de Ag a diferentes velocidades de escaneo, c) relación de corriente I_{pa} / I_{pc} y trazados de calibración de la corriente máxima frente a las velocidades, y d) espectros de impedancia usando 0.1 M $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ en una solución de KCl 1 M. | 82 |
| Figura 4.40 Micrografías de MEB de las nanoflores de plata a: a) 5,000X, b) 10,000X y c-d) 40,000X. | 83 |
| Figura 4.41 EDS de las nanoflores sintetizadas, a) análisis puntual y b-c) mapeo químico. | 83 |
| Figura 4.42 Caracterización de las nanoflores de plata, a) patrón de DRX y b) espectro de UV-vis. | 84 |
| Figura 4.43 Caracterización mediante MET de las nanoflores de plata, a-b) imágenes HAADF-TEM, c) patrón SAED, y d) imagen HRTEM. | 85 |
| Figura 4.44 Voltamperogramas obtenidos en las nanoflores de Ag a a) 50 mV/s durante 10 ciclos y, b) a diferentes velocidades de barrido. | 86 |
| Figura 4.45 Antibiogramas contra la bacteria <i>S. aureus</i> empleando a) $AgNO_3$ 10 mM b-c) las nanoflores de plata. Antibiogramas contra la bacteria <i>E. coli</i> utilizando d) $AgNO_3$ 10 mM y e-f) las nanoflores de plata. | 87 |
| Figura 4.46 Concentración mínima inhibitoria para las nanoflores de plata a 1, 5, 15 y 20 ppm para a-b) <i>S. aureus</i> y c-d) <i>E. coli</i> | 88 |
| Figura 4.47 a) Curvas J-V de las celdas fotovoltaicas sensibilizadas y b) espectro Raman de superficie mejorada de la RhB y del sustrato con las nanoflores de plata. | 88 |

Capítulo V

| | |
|---|-----|
| Figura 5.1 Espectro IR a) extracto de <i>Hamelia patens</i> y b) sobrenadante de la reacción. | 91 |
| Figura 5.2 Espectroscopía HNMR de, a) el extracto de <i>Hamelia patens</i> antes y b) después de la reacción de reducción. | 93 |
| Figura 5.3 Esquema de la Reducción de Ag^+ a Ag^0 con el extracto de <i>H. patens</i> | 93 |
| Figura 5.4 Voltamperogramas a 50 mV/s en KOH 0.3 M de los autoensambles de plata. | 97 |
| Figura 5.5 Micrografías de MEB de las películas de TiO_2 a a) 5,000X, b) 40,000 X y c) EDS. | 98 |
| Figura 5.6 Curvas J-V de las celdas multicapas $TiO_2/CdS/ZnS/AgNPS$ | 100 |
| Figura 5.7 Micrografía de una sección transversal de la celda multicapa: a) imagen de MEB, 2,500X, b) análisis químico de la muestra (EDS) y c) mapeo químico de los elementos Ti, O, Ag, S, Cd y Zn. | 101 |
| Figura 5.8 Espectros IR de los colorantes a) MB, b) MO y c) RhB. | 104 |
| Figura 5.9 Espectros FT-IR de a) las partículas de plata antes de la degradación y después de la degradación de b) MB, c) MO y d) RhB. | 105 |
| Figura 5.10 Espectros de Raman de la rodamina b en el sustrato de referencia a) a 0.01 M y b) ampliación de las concentraciones 0.001, 0.0001 y 0.00001 M. | 109 |
| Figura 5.11 Espectros de superficie mejorada Raman empleando los autoensambles como sustrato para la RhB. | 112 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|-----|
| Tabla 3.1 Componentes de la planta <i>Hamelia patens</i> | 41 |
| Tabla 5.1. Resultados obtenidos de los autoensambles de plata. | 89 |
| Tabla 5.2 Valores de potenciales obtenidos en las diferentes morfologías de Ag a 50 mV/s. | 97 |
| Tabla 5.3 Parámetros fotoelectroquímicos de las celdas solares sensibilizadas con las diferentes estructuras. | 99 |
| Tabla 5.4 Estructuras, colorantes, % de degradación y velocidad de degradación. | 102 |
| Tabla 5.5 Actividad bactericida de las esferas de plata evaluadas en <i>S. aureus</i> y <i>E. coli</i> | 107 |
| Tabla 5.6 Actividad bactericida de las estructuras tipo flor de plata evaluadas en <i>S. aureus</i> y <i>E. coli</i> | 108 |
| Tabla 5.7 Factores de aumento calculado para los sustratos SERS. | 111 |

LISTA DE ABREVIACIONES

| | |
|--|--------|
| Agregación limitada por difusión | DLA |
| Alta resolución en microscopía electrónica | HRTEM |
| Azul de metileno | MB |
| Campo oscuro anular de alto ángulo | HAADF |
| Concentración mínima inhibitoria | MIC |
| Densidad de corriente | Jsc |
| Difracción de rayos X | DRX |
| Eficiencia | n |
| Espectroscopía de Infrarrojo | FT-IR |
| Espectroscopía de Ultravioleta visible | UV-vis |
| Factor de incremento | FI |
| Factor de llenado | FF |
| Figura | Fig. |
| Horas | H |
| Micrómetros | µm |
| Microscopía electrónica de barrido | MEB |
| Microscopía electrónica de transmisión | MET |
| Milivolts | mV |
| Minutos | Min |
| Nanómetros | nm |
| Nanopartículas de plata | AgNPs |
| Naranja de metilo | MO |
| Partículas nanoestructuradas de plata | AgNSP |
| Patrón de difracción de electrones de área selecta | SAED |
| Plata | Ag |
| Potencial de pico anódico | Epa |
| Potencial de pico catódico | Epc |
| Quantum dots | QDs |
| Resonancia magnética nuclear | RMN |
| Rodamina b | RhB |
| Segundos | s |
| Sulfuro de cadmio | CdS |
| Sulfuro de zinc | ZnS |
| Transformada rápida de Fourier | FFT |
| Velocidad de la reacción | k |
| Voltaje de circuito abierto | Voc |

RESUMEN

El autoensamblaje de nanoestructuras ha ganado interés científico como un área emergente en nanociencia y nanotecnología, ya que exhibe propiedades físicas, químicas y mecánicas que son diferentes de las nanoestructuras individuales. El autoensamblaje se forma con nanoestructuras 0D, 1D o 2D, y su comportamiento macroscópico surge de la combinación de las propiedades de los bloques de construcción individuales y sus interacciones mutuas. Esta combinación favorece propiedades novedosas y aplicaciones interesantes en electroquímica, catálisis, sensores electrónicos y biológicos. Muchas estrategias actuales integran procesos de síntesis y ensamblaje en un solo paso. Algunos métodos convencionales incluyen tensioactivos, mezclas de disolventes, ultrasonidos, plantillas biológicas o combinaciones. En las últimas décadas, la síntesis verde se ha utilizado ampliamente para obtener nanoestructuras metálicas. La integración de los principios de la química verde en la nanociencia es uno de los temas centrales de esta investigación, ya que son métodos de bajo costo, fáciles, no tóxicos y amigables con el medio ambiente. En este trabajo se presenta el estudio sobre la síntesis, caracterización y aplicación de autoensamblajes de plata utilizando el extracto de la planta *Hamelia patens*. La estrategia consistió en variar las proporciones volumétricas, los tiempos de reacción y las concentraciones del extracto y la sal precursora. La caracterización se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y ultravioleta visible, voltamperometría cíclica, área superficial específica (BET) y resonancia magnética nuclear. Además, las propiedades catalíticas se evaluaron reduciendo colorantes orgánicos tales como azul de metileno, rodamina b y naranja de metilo. Asimismo, se estudió la evaluación de su actividad bactericida frente a *E. coli* y *S. aureus*, su aplicación en celdas solares y un sustrato de dispersión Raman superficial mejorado. Los resultados obtenidos indicaron que la planta *Hamelia patens* se utilizaría con éxito para reducir los iones de plata a diversas morfologías, como esferas, dendritas, nanoestructuras arbóreas y flores, lo que se puede atribuir a las biomoléculas contenidas en la planta que favorecen su crecimiento. Además, las estructuras mostraron una excelente actividad catalítica para la degradación de colorantes orgánicos, buen transporte electrónico que beneficia su aplicación en celdas solares y el uso de sustrato SERS. De la misma forma, se pueden utilizar como agentes antimicrobianos contra bacterias Gram-positivas y Gram-negativas.

Palabras clave: Síntesis verde, caracterización, crecimiento de cristales, catálisis, celdas solares y antibacterial.

ABSTRACT

The self-assembly of nanostructures has gained scientific interest as an emerging area in nanoscience and nanotechnology since they exhibit physical, chemical, and mechanical properties that are different from individual nanostructures. Self-assembly is formed with 0D, 1D, or 2D nanostructures, and its macroscopic behavior arises from the combination of the properties of individual building blocks and their mutual interactions. This combination favors novel properties and exciting applications in electrochemistry, catalysis, electronic and biological sensors. Many current strategies integrate synthesis and assembly processes in a single step. Some conventional methods include surfactants, solvent mixtures, ultrasound, biological templates, or combinations. In recent decades, green synthesis has been widely used to obtain metallic nanostructures. The integration of the principles of green chemistry in nanoscience is one of the central themes of this research, as they are low-cost, facile, non-toxic, and environmentally friendly methods. In this work, the study on the synthesis, characterization, and application of silver self-assemblies using the extract of the *Hamelia patens* plant is presented. The strategy consisted of varying the volumetric ratios, reaction times, and concentrations of the extract and the precursor salt. The characterization was carried out using scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction, visible infrared and ultraviolet spectroscopy, cyclic voltammetry, specific surface area (BET), and nuclear magnetic resonance. In addition, the catalytic properties were evaluated by reducing organic dyes such as methylene blue, rhodamine b, and methyl orange. Also, the evaluation of its bactericidal activity against *E. coli* and *S. aureus*, its application in solar cells, and an improved surface Raman dispersion substrate was studied. The results obtained indicated that the *Hamelia patens* plant be successfully used to reduce silver ions to various morphologies, such as spheres, dendrites, tree-like nanostructures, and flowers, which can be attributed to the biomolecules contained in the plant that favor its growth. In addition, the structures showed excellent catalytic activity for the degradation of organic dyes, good electronic transport that benefits their application in solar cells, and the use of SERS substrate. In the same way, they can be used as antimicrobial agents against gram-positive and gram-negative bacteria

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Durante la última década, han surgido nuevas direcciones de la investigación moderna, ampliamente definidas como "ciencia y tecnología a nanoescala". Estas nuevas tendencias implican la capacidad de fabricar, caracterizar y manipular estructuras artificiales, cuyas características se controlan a nivel nanométrico. Tales tendencias abarcan áreas de investigación tan diversas como la ingeniería, física, química, ciencia de los materiales y biología molecular [1]. La investigación en esta dirección ha sido desencadenada por la reciente disponibilidad de instrumentos y enfoques revolucionarios que permiten investigar propiedades de los materiales con una resolución cercana al nivel atómico. Tales avances tecnológicos se encuentran fuertemente conectados a los estudios pioneros, que han revelado nuevas propiedades físicas de la materia a nivel intermedio entre el nivel atómico y/o molecular y el material a granel [2].

La ciencia y tecnología de los materiales es un campo que está evolucionando a un ritmo muy rápido, y está haciendo actualmente las contribuciones más significativas a la investigación a nanoescala, que está impulsado por el deseo de fabricar materiales con propiedades nuevas o mejoradas. Tales propiedades pueden incluir resistencia, conductividad eléctrica y térmica, respuesta óptica, elasticidad o resistencia al desgaste [3]. La investigación también está evolucionando hacia materiales diseñados para realizar tareas más complejas y eficientes; ejemplos incluyen materiales con una mayor tasa de descomposición de contaminantes, una respuesta selectiva y sensible hacia una biomolécula dada, una conversión mejorada de luz en corriente, o un sistema de almacenamiento de energía más eficiente [4]. Para que tales tareas complejas y aún más complejas puedan realizarse, los nuevos materiales deben basarse en varios componentes, cuya organización espacial está diseñada a nivel molecular. Esta clase de materiales, definidos como "nanocompuestos" están hechos desde moléculas hasta entidades de tamaño nanométrico ensambladas, su comportamiento macroscópico surge de una combinación de las propiedades novedosas de los bloques de construcción individuales y su interacción mutua [5].

Las estrategias de síntesis y ensamblaje de nanopartículas y nanomateriales utilizan precursores en fase líquida, sólida o gaseosa. Emplean métodos químicos y físicos de deposición; y de manera similar se basan en reactividad química o compactación física para integrar bloques de construcción de nanoestructuras dentro de la estructura de material final [6].

El enfoque de la síntesis de nanomateriales consistente "de abajo hacia arriba" (bottom-up) forma primero los nanoestructurados (nanopartículas) y luego las ensambla en el material final. Este método se ha utilizado ampliamente en la formación de nanomateriales compuestos estructurales. Otro método utilizado es "de arriba hacia abajo" (top-down) que comienza con un material de partida adecuado y luego "esculpe" la funcionalidad del material. Esta técnica es similar al enfoque utilizado por la industria de semiconductores en la formación de dispositivos a partir de un sustrato electrónico (silicio), utilizando la formación de patrones (tal como la litografía por haz de electrones) y procesos de transferencia de patrones (tales como grabado por iones reactivos). Otra técnica de arriba hacia abajo es el "molino de bolas", la formación de bloques de construcción de nanoestructuras a través del desgaste mecánico controlado del material de partida a granel [7].

De hecho, muchas de las estrategias actuales para la síntesis de materiales integran la síntesis y el ensamblaje en un solo proceso, tal como caracteriza la síntesis química de materiales nanoestructurados. El grado de control requerido sobre los tamaños de los componentes de la nanoestructura, y la naturaleza de su distribución y adhesión dentro del material completamente formado varía en gran medida, dependiendo de la aplicación final de materiales[8].

La naturaleza ha ideado diversos procesos para la síntesis de materiales inorgánicos; nano y micro escala que han contribuido al desarrollo de la relativamente nueva y en gran parte inexplorada área de investigación basada en la biosíntesis de los nanomateriales. La síntesis y ensamblaje de nanopartículas se beneficiarían del desarrollo de los procesos en la "química verde" limpia, no tóxica y ambientalmente aceptable, con la participación de agentes reductores que van desde las bacterias hasta las plantas [9].

Se ha optado por la reciente investigación en este campo, por su potencial para las diferentes aplicaciones que tienen las nanoestructuras, sobretodo de plata y la innovación de utilizar la biosíntesis para obtener autoensambles, ya que en la literatura no se ha reportado. Un conocimiento detallado de este mecanismo de síntesis y las diferentes aplicaciones de las nanoestructuras que se pretenden obtener en este proyecto, abre la posibilidad de sintonizar de forma controlada las propiedades de autoensambles, variando su morfología y tamaño. Aquí, se presenta la biosíntesis de autoensambles de plata mediante el uso del extracto de la planta *Hamelia patens*, con la finalidad de obtener diferentes morfologías y evaluar sus propiedades reductoras, electroquímicas, antibacteriales y de superficie mejorada en Raman (SERS).

1.1 Justificación.

En la actualidad los ensamblados de nanoestructuras se están empleando cada vez más en la industria, debido a sus múltiples aplicaciones (biosensores, catalizadores, electroquímicas, etc.). Diversos métodos han sido utilizados para síntesis de nanoestructuras; como los físicos cuyas técnicas requieren equipos costosos y/o altas cantidades de energía. Los métodos químicos convencionales, que involucran el uso de agentes reductores de origen sintético, agentes surfactantes para el control de la morfología y tamaño, así como solventes orgánicos. La biosíntesis sobresale de los métodos mencionados anteriormente, ya que se ha demostrado ampliamente que es un método factible para la obtención de nanoestructuras de plata, platino, oro, etc; además de ser amigable con el medio ambiente, por no generar residuos tóxicos, es un método simple y económico. La planta a utilizar en la biosíntesis es *Hamelia patens*, aparte de contener agentes reductores y estabilizantes, cuenta con ligandos y biomoléculas que favorecen la formación de arreglos, los cuales propiciarán el ensamble de las nanoestructuras. Es por ello que se propone, en el presente trabajo, la biosíntesis de autoensambles de plata.

1.2 Hipótesis.

La planta *Hamelia patens* conteniendo los compuestos orgánicos como los flavonoides y fenoles actuarán como agentes reductores, y agentes estabilizantes como las saponinas presentes en la planta, servirá para la bio-reducción de nanoestructuras, que utilizando la baja capacidad estabilizante conocida de la planta en comparación con la reductora y la presencia de ligandos orgánicos, permitirá que se formen autoensambles constituidos por nanoestructuras de plata, de igual forma, mediante la variación de la relación extracto-sal precursora se modificará la morfología y tamaño deseado en los autoensambles. Las propiedades electroquímicas, catalíticas y de superficie mejorada Raman (SERS), serán únicas debido a las diferencias de confinamiento cuántico, para su uso como degradante de colorantes, recubrimiento de electrodos y aplicaciones biomédicas.

1.3 Objetivos.

1.3.1 General.

Realizar la síntesis verde de nanomateriales de plata, mediante el extracto de la planta *Hamelia patens*, su caracterización estructural y su evaluación electroquímica, catalítica y superficie de Raman enriquecida (SERS), para aplicaciones químicas, ambientales y médicas.

1.3.2 Específicos.

Realizar la síntesis de nanoestructuras de Ag, mediante el extracto de la planta *Hamelia patens*, con variaciones en la relación extracto-precursor.

Estudiar el mecanismo de agregación para la formación de las nanoestructuras.

Caracterizar morfológica y estructuralmente las nanoestructuras mediante espectroscopía ultravioleta y luz visible (UV-vis), espectroscopía de infrarrojo (FTIR), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopía Raman (RAMAN) y voltametría cíclica (CV).

Evaluar la degradación de colorantes orgánicos como azul de metileno, naranja de metilo y Rodamina B aplicando los autoensambles de plata.

Estudiar el efecto de las autoensambles de plata en celdas solares.

Evaluar el comportamiento electroquímico de los autoensambles en diferentes electrolitos.

Analizar la acción antimicrobiana de los autoensambles de plata contra las bacterias *E. coli* y *S. aureus*.

Determinar el factor de aumento de los sustratos por espectroscopía Raman aumentada en superficie, constituidos por los autoensambles de plata, utilizando rodamina B como analito.

CAPÍTULO II. REVISIÓN DE LA LITERATURA

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

2.1 Nanociencia y nanotecnología.

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

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

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

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

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

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

2.2 Nanomateriales.

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

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

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

Basados en carbono.

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

Basados en metales.

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

Dendrímeros.

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

Compuestos

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

2.3 Clasificación de los nanomateriales

Los materiales nanoestructurados (MNS) como tema de la nanotecnología son materiales de baja dimensión que comprenden unidades de construcción de un tamaño submicrónico o nanoescala al menos en una dirección y que exhiben efectos de tamaño. En la última década, se han obtenido

cientos de nuevos MNS y nuevas nanoestructuras (NS), por lo que la necesidad de su clasificación está madura [19].

Las NS deben clasificarse con precisión por una dimensionalidad, como un atributo natural general que integra un tamaño y forma de las NS. En el nanomundo ignorando cualquier distinción entre los NS de la misma dimensionalidad y forma, uno puede considerar estos NS como las mismas formas debido a su baja dimensión. Por lo tanto, constituimos nuestra clasificación de los SN según su dimensionalidad [20], se establecen así cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el rango de la nanoescala. Todos los NS pueden construirse a partir de unidades elementales (bloques) que tienen menor dimensionalidad 0D, 1D y 2D. Las unidades 3D están excluidas porque no se pueden usar para construir NS de baja dimensión, excepto la matriz 3D. Sin embargo, las estructuras 3D se pueden considerar como NSM si involucran los NS 0D, 1D y 2D. La figura 2.1 muestra un esquema de los tipos de nanoestructuras.

2.3.1 Nanomateriales de dimensión cero (0D)

Una estructura 0D es el bloque de construcción más simple que se puede utilizar para el diseño de los nanomateriales. En este caso, las tres dimensiones están en régimen nanométrico y tienen un diámetro inferior a 100 nm. A este grupo corresponden las nanopartículas, nanocristales y nanoclusters. El término nanopartícula se utiliza generalmente para definir todas las nanoestructuras 0D (sin importar el tamaño y la morfología), o aquellas que son amorfas y poseen una forma irregular. De modo que, de acuerdo con la definición anterior, las nanopartículas pueden ser de origen natural, semiconductoras, metálicas, óxidos, fullerenos o puntos cuánticos. Sin embargo, una definición más exacta de nanopartícula es la de una nanoestructura amorfa o semicristalina, cuyo tamaño oscila entre los 10 nm y 1 μm . Durante la fabricación, las nanopartículas que forman los nanomateriales pueden ser de diferentes tamaños, que pueden variar en más de un 15% y aun así formar el nanomaterial sin afectar a su diseño. Por otro lado, los nanoclusters, como las nanopartículas, poseen una estructura amorfa o bien semicristalina, pero son más pequeños que las nanopartículas: su diámetro oscila entre 1 y 10 nm. Además, los nanoclusters son sensibles a su tamaño y pueden ser más reactivos si se aumentan o se reducen proporcionalmente. Esta distinción es una simple extensión del término cluster que se utiliza en química organometálica para describir las jaulas moleculares de tamaños fijos.

2.3.2 Nanomateriales unidimensionales (1D)

Tienen una longitud variable conservando dos dimensiones (altura y anchura) en régimen de nanómetros; a estos corresponden los nanohilos y nanotubos. Los nanohilos son estructuras cristalinas alargadas que destacan por sus propiedades conductoras o semiconductoras. Se han obtenido nanohilos de diversos materiales metálicos, semiconductores, óxidos, etc. En los últimos años, los nanohilos han mostrado especial interés científico debido a sus posibles aplicaciones en nanoelectrónica, optoelectrónica y sensores. Un nanotubo es una estructura tubular con su interior hueco. Existen nanotubos sintetizados y caracterizados a partir de materiales laminares inorgánicos.

2.3.3 Nanomateriales bidimensionales (2D)

Son los nanomateriales formados por capas muy finas: nanocapas o películas delgadas con áreas de tamaño indefinido y un espesor entre 1 y 100 nm. Como ejemplo más destacable se encuentra el grafeno ya que, debido a sus múltiples y excepcionales propiedades, posee el potencial suficiente para revolucionar la tecnología. Sus posibles aplicaciones se extienden a áreas muy diversas, que van desde la miniaturización de dispositivos electrónicos, a la elaboración de fármacos contra el cáncer en medicina.

2.3.4 Nanomateriales tridimensionales (3D)

Como su nombre lo indica en las estructuras de tres dimensiones (3D), ninguna de sus dimensiones entra en el rango nanométrico, ya que son sólidos que tienen tamaños de grano del orden de los nanómetros o están conformados por unidades nanométricas formando ensambles y todas sus dimensiones caen en el orden de las micras [20]. La figura 2.1 muestra un esquema de los tipos de nanoestructuras.

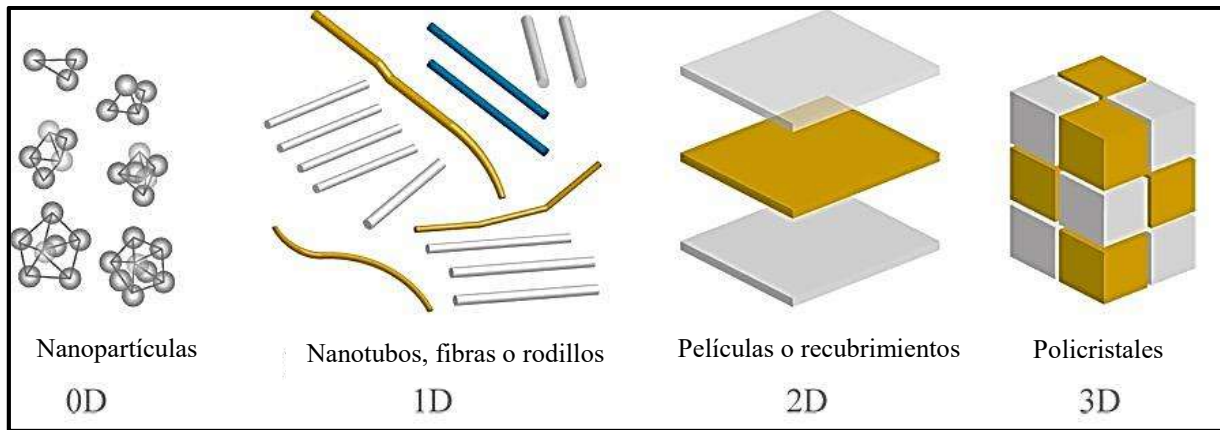


Figura 2.1 Clasificación de las nanoestructuras [21].

2.3.5 Autoensambles

El autoensamblaje de moléculas constituyentes en el orden de la nanoescala ha existido en la naturaleza a medida que los materiales blandos se ensamblan para producir membranas celulares, fibras de biopolímero y virus [22]. Recientemente, en los laboratorios, los científicos han podido fabricar materiales a nanoescala mediante un enfoque de abajo hacia arriba conocido como autoensamblaje. El autoensamblaje es un proceso en el que partículas o materiales a nanoescala organizan espontáneamente componentes predefinidos en superestructuras ordenadas que pueden explotarse en diversas aplicaciones. La fabricación de nanoestructuras puede tener lugar en un recipiente agitado por autoensamblaje estático o dinámico. El autoensamblaje estático es más común entre los dos e involucra sistemas en condiciones de equilibrio que no disipan energía. La formación de una estructura por autoensamblaje estático requiere efectos térmicos inducidos en el sistema, pero el producto es estable, mientras que el autoensamblaje dinámico tiene lugar cuando el sistema disipa energía [23].

Muchos científicos consideran que el autoensamblaje es el método más prometedor y simple para incorporar nanopartículas en estructuras funcionales [24]. La capacidad de controlar fácilmente el autoensamblaje basado en materiales orgánicos permite al fabricante especializar las propiedades electrónicas, magnéticas o fotónicas de los componentes inorgánicos para lograr funcionalidades avanzadas a partir de materiales que pueden ser inexistentes, difíciles de extraer o tener una fuente limitada en la naturaleza. Las nanoestructuras fabricadas poseen propiedades avanzadas que pueden aplicarse de manera útil en varias aplicaciones potenciales, y estas propiedades avanzadas de las nanoestructuras han atraído el interés de varios campos de la industria, incluidos la

biomedicina, las computadoras, la electrónica, la robótica, las telecomunicaciones, el transporte y el tratamiento del agua, solo por nombrar algunos. La fabricación de nanoestructuras de abajo hacia arriba, con la disposición de nanopartículas, pueden producir varias nanoestructuras de diferentes morfologías mediante el autoensamblaje con menos esfuerzo, menor costo y en mayores cantidades que mediante métodos de fabricación de arriba hacia abajo [25].

2.4 Métodos de síntesis.

La síntesis de nanopartículas se lleva a cabo a partir de dos técnicas totalmente opuestas: las llamadas “técnicas descendentes” top-down, en las que se va reduciendo el tamaño de las partículas hasta alcanzar una escala nanométrica, y las llamadas “técnicas ascendentes” bottom-up, en las que a partir de átomos individuales en solución se van formando ensambles cuyos tamaños son controlables con precisión [26], los procesos se pueden apreciar en la figura 2.2.

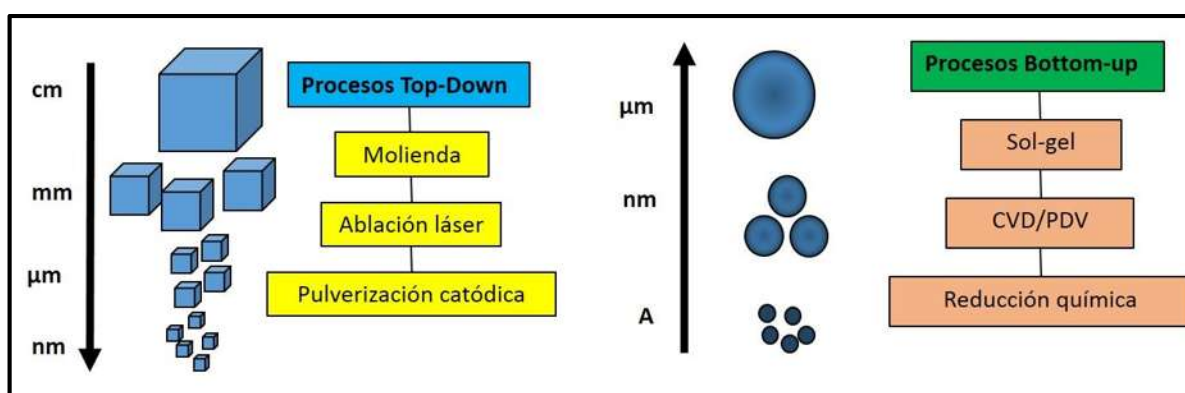


Figura 2.2 Métodos de síntesis de nanopartículas

2.4.1 Biosíntesis.

La síntesis de nanopartículas utilizando entidades biológicas o sus derivados tiene gran interés debido a sus inusuales propiedades como las ópticas, químicas, fotoelectroquímicas y electrónicas. Una amplia variedad de procesos biológicos, químicos y físicos dan como resultado la síntesis de nanopartículas, algunos de ellos son nuevos y otros son bastante comunes. La naturaleza ha ideado diversos procesos para la síntesis de materiales inorgánicos nano y micrométricos, que han contribuido al desarrollo de la relativamente nueva y en gran parte inexplorada área de investigación basado en la biosíntesis de los nanomateriales. La síntesis y ensamblaje de nanopartículas se beneficiarían del desarrollo de los procesos en la “química verde” que se

constituye como: limpia, no tóxica y ambientalmente aceptable, en donde participan organismos que van, desde las bacterias hasta hongos e incluso plantas [27].

Las nanopartículas tienen gran aplicación en la nanobiotecnología y las plantas, se ha observado que constituyen una buena fuente para la síntesis de los puntos cuánticos. Una de las investigaciones interesantes mediante la planta *Alfalfa*, documenta la factibilidad para la síntesis de las Nps. Las raíces de alfalfa tienen capacidad para absorber Ag (0) en un medio de agar y transferirlos en el mismo estado de oxidación.

En el experimento usando la planta *Alfalfa*, estos átomos de Ag se acomodaron para formar nanopartículas al unirse a sí mismos y obtener arreglos más grandes. La microscopía electrónica de transmisión (MET) y la microscopía electrónica de barrido (MEB), mostraron que los átomos de Ag acumulados dentro del tejido de la planta se sometieron a la nucleación y resultaron en la formación de nanopartículas [28]. Además, la forma y el tamaño de la distribución puede ser inducida en nanopartículas producidas mediante el uso de plantas, variando el pH de las condiciones de reacción. Armendariz [29] ha informado de la tendencia de unión de los iones de Au (III) dependiente del pH en biomasa de *Avena sativa* (avena) y la subsiguiente formación de nanopartículas de Au de tamaños variables. Las nanopartículas en forma de varilla eran comunes a todos los valores de pH utilizados durante el estudio. Nps más grandes (25-85 nm) se formaron en pequeñas cantidades a pH 2, mientras que las nanopartículas más pequeñas (5-20 nm) se formaron en grandes cantidades a pH 3 y 4.

2.5 Mecanismos de nucleación y crecimiento.

2.5.1. Nucleación homogénea.

La nucleación es el proceso por el cual actúan núcleos (semillas) como plantillas para el crecimiento de cristales [30]. Las nanopartículas por nucleación homogénea pueden sintetizarse en tres medios (gas, líquido y sólido), y los fundamentos de la nucleación y subsecuente proceso de enriquecimiento son esencialmente los mismos.

Para la formación de nanopartículas por nucleación homogénea debe de crearse una supersaturación de especies en crecimiento. Por ejemplo, la reducción en la temperatura de una mezcla de equilibrio (tal como una solución saturada) puede conducir a una supersaturación [31].

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

Cuando la concentración de un soluto en un solvente excede su solubilidad de equilibrio o la temperatura disminuye abajo del punto de transformación de fase aparece una nueva fase. Cuando en una solución el soluto excede la solubilidad o supersaturación posee una alta energía libre de Gibbs; la energía completa del sistema se reduce segregando soluto de la solución. Esta reducción de la energía libre de Gibbs es la fuerza que conduce la nucleación y subsecuente crecimiento [32].

2.5.2. Nucleación heterogénea

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

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

2.5.3. Crecimiento

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

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

Estos pasos pueden ser agrupados además en dos procesos. El suministro de las especies de crecimiento a la superficie de crecimiento se denomina como de difusión, que incluye la

generación, difusión y adsorción de las especies de crecimiento sobre la superficie de crecimiento, mientras que la incorporación de especies de crecimiento adsorbidos sobre la superficie de crecimiento en la estructura sólida se denota como el crecimiento. Un crecimiento de difusión limitada resultaría en una distribución de tamaño diferente de nanopartículas en comparación con la de proceso de crecimiento limitado.

a) Crecimiento controlado por difusión.

Cuando la concentración de las especies de crecimiento reduce por debajo de la concentración mínima para la nucleación, la nucleación se detiene, mientras que el crecimiento continúa. Si el proceso de crecimiento es controlado por la difusión de especies de crecimiento a partir de la solución a granel a la superficie de la partícula, se favorece la formación de partículas de tamaño uniforme [33].

b) Crecimiento controlado por un proceso de superficie.

Cuando la difusión de las especies de crecimiento de la masa a la superficie de crecimiento es suficientemente rápida, es decir, la concentración en la superficie es la misma que en el material en bulto, la tasa de crecimiento es controlada por un proceso de superficie. Existen dos mecanismos para los procesos de la superficie: de crecimiento mononuclear y polinuclear. Para el crecimiento mononuclear, el crecimiento ocurre capa por capa; la especie de crecimiento se incorpora en una capa y se procede a otra capa después que el crecimiento de la capa anterior se ha completado. Hay un tiempo suficiente para que las especies de crecimiento se difundan en la superficie. Durante el crecimiento polinuclear, que ocurre cuando la concentración superficial es muy elevada, los procesos superficiales son tan rápidos que el crecimiento de una segunda capa ocurre antes de que se complete la primera. En este caso, la velocidad de crecimiento de las partículas es independiente del tamaño de partícula o del tiempo [34].

2.6 Aplicaciones y propiedades de los autoensambles.

Un aspecto importante de la nanotecnología, es el enorme aumento en la relación del área superficial y de volumen presente en los materiales a nanoescala, lo que hace posible, nuevos efectos relacionados con la mecánica cuántica. Un ejemplo es el "efecto de tamaño cuántico" en las propiedades electrónicas de los sólidos que se alteran con grandes reducciones en el tamaño de

las partículas. Este efecto no entra en juego por ir de macro a micro dimensiones. Sin embargo, es pronunciado cuando se alcanza el rango de tamaño nanométrico. Un cierto número de propiedades físicas también se alteran con el cambio de los sistemas macroscópicos. Los materiales reducidos a escala nanométrica de repente pueden mostrar propiedades muy diferentes en comparación con lo que exhiben en la macroescala, lo que permite aplicaciones únicas.

La fabricación de abajo hacia arriba (bottom-up) fue planeada para ser dirigida hacia el área de la ingeniería de fabricación. El auto-ensamblaje de nanoestructuras es la meta y comienza con las nanopartículas en condiciones controladas. La auto-organización es la formación selectiva y espontánea de una estructura bien ordenada dentro de una mezcla compleja que puede formar una estructura mucho mayor. Los fenómenos de auto-organización se producen en la naturaleza a lo largo de todas las escalas de longitud desde la creación de las galaxias hasta la formación de átomos de hidrógeno. Las células mamarias pueden ser consideradas estructuras de alta complejidad auto-organizadas compuestas de múltiples biomoléculas reunidas por auto-ensamblaje no covalente. El autoensamblaje de nanopartículas en una solución coloidal se ha desarrollado durante años. Leff y Col. [35] descubrieron que la concentración del tensoactivo es el factor clave para el auto-ensamblaje de nanopartículas cuando el tamaño de partícula alcanza la escala nano, aproximadamente 1.5-20 nm.

2.6.1 Reducción de colorantes.

Las estructuras de Ag se han utilizado como catalizadores, ya que pueden servir como un relevador de electrones en el sistema oxidante-reductor, que puede encontrar utilidad en la reducción catalítica de azul de metileno (MB) un colorante desechado y muy utilizado en la industria textil [36]. Las pruebas para degradar colorantes como: azul de metileno, rojo congo, violeta de metilo, rodamina b, etc., producidos en diversas industrias, principalmente la textil, ha llevado a producir estructuras porosas capaces de reducir y hasta eliminar los residuos de grupos cromóforos de alto peso molecular, presentes en los colorantes.

Los colorantes sintéticos son compuestos químicos xenobióticos, los cuales no se encuentran en forma natural en la biosfera, sino que han sido sintetizados por el hombre. Por la complejidad estructural que presentan las plantas de tratamiento convencionales tienen un bajo porcentaje de remoción de estos, razón por la cual son vertidos sin ser tratados. Los colorantes azoicos se utilizan

en grandes cantidades en las industrias textil y alimentaria, y su vertido en aguas residuales de dichas industrias, incluso en bajas concentraciones, produce una intensa coloración que tiene un fuerte impacto ambiental, no sólo por su contaminación visual sino también por su toxicidad. De ahí la relevancia de su tratamiento y eliminación de las aguas previas al vertido de las industrias, buscando su decoloración [37].

La fabricación de microesferas porosas de metales nobles o dopadas con óxidos metálicos, ha tenido un gran auge recientemente, debido a la facilidad para eliminar contaminantes de corrientes de aire y agua debido a la posibilidad de oxidación de contaminantes orgánicos a CO_2 y H_2O en presencia de semiconductores[38].

Recientemente, los investigadores descubrieron que nanoestructuras basadas en plata, tales como Ag_3PO_4 , AgI , AgCl , AgBr , Ag_2O , etc., con aplicaciones destacadas en la espectrometría Raman de superficie mejorada (SERS), dispositivos ópticos y micromecánicos y grabaciones magnéticas, presentan acción antibacteriana, fotoluminiscencia y fotocátalisis, que puede ser aplicado en la degradación de colorantes orgánico, unidos a óxidos tales como el TiO_2 son muy efectivos en fotocátalisis, presentando degradaciones de colorantes hasta del 90% [39].

Las dendritas de Ag tienen un área superficial considerable y bloques de construcción nanométricos con caras cristalográficas seleccionadas, por lo que se espera que tengan mayor actividad catalítica. La reducción de 4- nitrofenol (4-NP) en una solución acuosa es rápida y fácilmente monitoreada y por lo tanto se usa como reacción modelo para evaluar la actividad catalítica de la plata [40]. Los espectros de absorción UV-vis, presentan un pico de absorción a 400 nm atribuido a los iones 4-NP en condiciones alcalinas se reduce significativamente y se observa el desarrollo concomitante de un nuevo pico a 300 nm correspondiente al 4-aminofenol (4-AP).

2.6.2. Sustrato para SERS.

En los últimos años la dispersión Raman aumentada en superficies (SERS) ha sido utilizada en distintas aplicaciones tales como análisis químico a nivel de trazas, diagnóstico bioquímico, detección de agentes patógenos, y monitoreo ambiental de contaminantes en agua y suelo. Asimismo, recientemente se han diseñado equipos basados en SERS para la detección de una sola molécula de ciertos analitos y su aplicación en la construcción de imágenes de la distribución de analitos en dos y tres dimensiones [41]. De manera general, podemos definir el fenómeno SERS

como el incremento de una señal Raman en varios órdenes de magnitud utilizando superficies metálicas. La amplificación de las señales se produce debido a la interacción electromagnética de la luz incidente con el metal, la cual produce una amplificación del campo eléctrico del láser a través de la excitación denominada resonancia de plasmón. Para lograr el incremento de la señal es necesario que las moléculas del analito estén adsorbidas en la superficie del metal, o por lo menos muy cerca de ella (máximo 10 nm) [42].

El oro y la plata son los dos metales más usados en la fabricación de estructuras para SERS y plasmónica en general. Esto se debe, simplemente, a que dichos metales poseen las propiedades ópticas para manifestar una resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR) en el rango del visible-infrarrojo (de 400 a 1000 nm), el cual corresponde al rango de mayor interés en espectroscopía SERS [43]. La plata destaca entre estos dos metales ya que, además de ser más económica que el oro, ha mostrado superar al oro en varios órdenes de magnitud respecto a la intensidad de sus señales en espectroscopía SERS [44].

SERS ha sido una técnica bien reconocida e intensamente estudiada durante más de tres décadas debido a sus ventajas en estudios interfaciales sensibles y análisis químicos. Es bien sabido que las señales de SERS más intensas se obtienen a partir de moléculas adsorbidas por nanoestructuras de Ag. Debido a que la mejora de la señal en SERS es causada principalmente por el efecto electromagnético, una gran superficie electromagnética es proporcionada por puntos calientes localizados en nanoescalas o intersticios por agregación de nanoestructuras [45]. Por otra parte, la mejora de SERS también puede lograrse mediante la polarización de plasmón de superficie (SPP) de una superficie de alta curvatura de materiales nanométricos tales como puntas y bordes de forma. Para las dendritas de Ag, las uniones de nanoescala y los intersticios de las ramas superpuestas pueden convertirse en puntos calientes, mientras que las ramas y puntas de las estructuras dendríticas tienen SPP fuerte. Por lo tanto, se espera que las dendritas de Ag muestren una actividad SERS más alta [46].

2.6.3. Electroquímica.

La preparación y el empleo de superficies electródicas nanoestructuradas, constituye una línea de investigación de gran interés y actividad en electroanálisis. De los diferentes tipos de nanomateriales existentes, cabe destacar el empleo de materiales nanoestructurados metálicos,

óxidos y semiconductores. En cuanto a las partículas metálicas, éstas poseen excelentes propiedades conductoras y catalíticas, permitiendo la construcción de nanoarreglos, con una relación señal/ruido varios órdenes de magnitud superior a la de los electrodos convencionales, y con la ventaja de que pueden obtenerse series ordenadas de nanoelectrodos en una o varias dimensiones. El empleo de nanoestructurados para la modificación de superficies electródicas es aplicable tanto a la construcción de sensores químicos como de biosensores. En el primer caso, partículas metálicas, actúan como fase sensora, catalizando los procesos redox de algunas moléculas de interés, como peróxido de hidrógeno, oxígeno o NADH, que participan en reacciones bioquímicas útiles desde el punto de vista analítico, y que además pueden monitorizarse empleando técnicas electroquímicas [47].

En la bibliografía se han encontrado diversas estrategias para la modificación de diferentes superficies electródicas con nanoestructuras, entre las que cabe destacar: a) la unión de las nanopartículas a los grupos activos de monocapas autoensambladas (SAMs), b) la adsorción de las nanopartículas sobre la superficie electródica por inmersión del electrodo en una disolución de las partículas metálicas coloidales durante un tiempo determinado y c) la inmovilización directa de las nanopartículas sobre la superficie electródica mediante electrodeposición del nanomaterial, para lo cual se sumerge el electrodo en una disolución del precursor metálico y se aplica un potencial durante un tiempo determinado. La variación del potencial aplicado y del tiempo de aplicación permiten controlar el tamaño de las partículas electrodepositadas [48].

El comportamiento de electrocatálisis de las dendritas de Ag se ha encontrado útil en ciertas aplicaciones de detección. Particularmente, la plata es excelente para determinar el H_2O_2 , Welch y col. [49], realizaron estudios como se muestra en la figura 2.3, un voltamperograma de electrodos de carbón vítreo (GC por sus siglas en inglés glassy carbón) (2.3a) y Ag dendritas/GC (2.3b) desnudos en PBS 0,1 M que contiene 2,0 mM de H_2O_2 . La reducción de H_2O_2 en el electrodo GC desnudo muestra una respuesta débil, mientras que un evidente aumento de corriente se observa en el electrodo GC modificado con dendritas de plata. Este resultado indica la notable actividad catalítica del electrodo de plata hacia la detección de H_2O_2 . Los resultados ilustran que el electrodo de Ag dendritas es proporcional a la concentración de H_2O_2 en el intervalo de 0.005-12 mM con el tiempo de respuesta de aproximadamente 5s. La sensibilidad de este electrodo es $104.53 \mu A^{-1} mM$

cm^{-2} , que es mucho mayor que la del electrodo de película de carbón modificado con nanopartículas de platino ($43.6 \mu\text{A}^{-1} \text{mM cm}^{-2}$).

2.6.4 Antibacterial

Una de las áreas más importantes de la nanotecnología es la biomedicina, donde se han utilizado nanopartículas metálicas para diferentes aplicaciones tales como liberación controlada de fármacos, terapia génica, síntesis de nuevos medicamentos, detección de tumores celulares, entre otras [50]. En los últimos años las nanoestructuras de plata han sido objeto de una variedad de estudios, principalmente debido a la relación que existe entre su tamaño con las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas. En la escala nanométrica (10-100 nm), presentan un comportamiento de las propiedades físicas, químicas y biológicas que es inusual en relación a las mismas partículas de mayor escala, además de su sorprendente actividad antimicrobiana [51].

2.7 Discusión del estado del arte.

El análisis del estado actual en cuanto a los desarrollos tecnológicos nanoescalares, dejan ver que la conversión de las tecnologías nanométricas en tecnología “viables” para la incursión en el mercado, se está realizando de manera progresiva. De esta forma la industria de la nanotecnología plantea nuevas alternativas en los ámbitos: económico, cultural, médico y medioambiental que se estructura de acuerdo a las ventajas que la nanotecnología ofrece, por ejemplo, el uso de los extractos de plantas para realizar la síntesis de nanomateriales, los cuales han obtenido resultados exitosos en relación costo-producción y tienen la ventaja de ser amigables con el medio ambiente [52].

Li y colaboradores [53], prepararon esferas de plata de tamaño submicrónico dispersas uniformes mediante calentamiento láser selectivo en la solución precursora que contenía plata. Utilizando el AgO_2 como precursor, primero se generaron las nanopartículas de plata por irradiación láser, finalmente las esferas de plata formadas por el calentamiento selectivo por láser de pulso discontinuo y un enfriamiento rápido. Las esferas de plata de tamaño submicrónico tienen posibles aplicaciones en paneles de plasma (PDP), cerámicas cocidas de baja temperatura (LTCC), condensadores de cerámica multicapa (MLCC) y celdas solares. En la figura 2.3a, se muestra la imagen de barrido con la densidad de esferas obtenidas y una morfología completamente esférica, para este tipo de síntesis se obtuvieron rangos de tamaño de 578 a 110 nm. En la figura 2.3b, se

muestra el difractograma con las reflexiones características de la plata fcc (111), (200), (220) y (311).

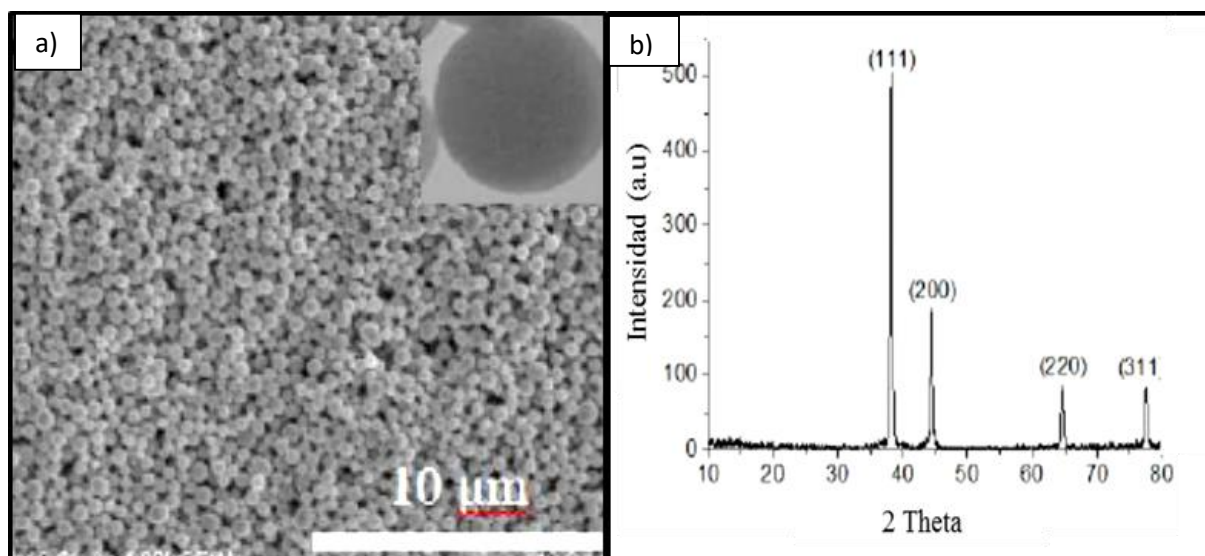


Figura 2.3 a) Micrografía de barrido y b) difractograma de las esferas de plata [53].

Yang y Col. [54] sintetizaron microesferas de plata porosas y huecas utilizando bacterias como plantilla, donde la microesfera individual está formada por algunos agregados de nanopartículas de plata, obteniendo tamaños mayores a los 500 nm. Se ha reportado que los agregados de plata o nanopartículas de oro son las estructuras más adecuadas para los sustratos SERS. En la figura 2.4 se muestra las imágenes de barrido y transmisión, la morfología rugosa e irregular que demonimaron estructura tipo “nuez”, se ha investigado que las diferencias en morfología y tamaño afectan al ser evaluada por SERS, es por ello qué, se evaluó su potencial como sustrato, la enorme superficie rugosa puede absorber más moléculas sobre el sustrato de manera que el número de moléculas excitadas eficaces aumentará enormemente.

Se aprecia que el tamaño obtenido en la síntesis de 1.3-1.7 micras, con tamaños promedio de 1.6 micras. Comparado con otros sustratos convencionales de SERS, las microesferas de Ag reproducibles, altamente sensibles y rentables podrían convertirse en una elección de sustrato ideal para la aplicación práctica de SERS.

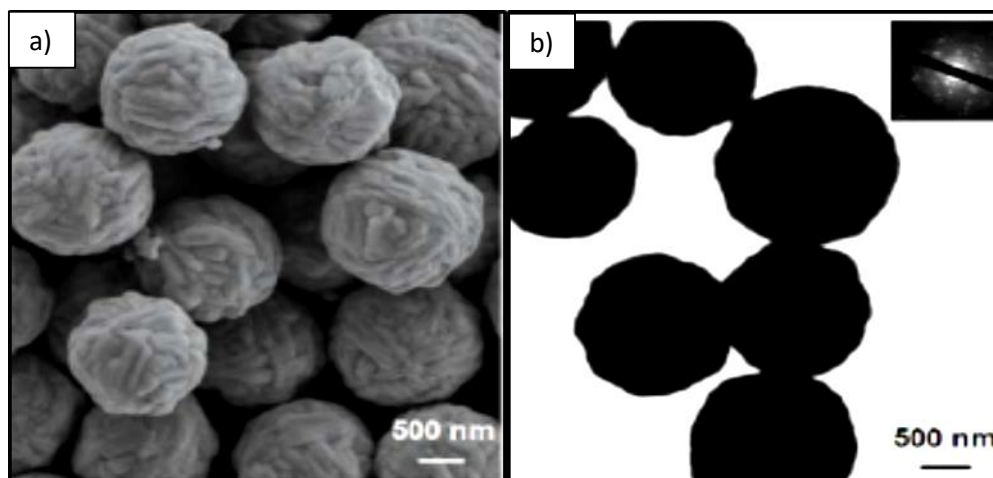


Figura 2.4 Micrografías a) de barrido y b) de transmisión de las microesferas de plata [54].

Kang y Col. [55] utilizaron aminoácidos para sintetizar microesferas de plata, ensamblando nanoestructuras con nanoláminas bien definidas. La naturaleza química de los aminoácidos desempeña un papel vital en la morfología de las partículas de Ag. En la figura 2.5 se muestra que dependiendo el aminoácido utilizado para la reducción las microesferas cambian su arreglo y la porosidad obtenida varía de tamaño. Concluyeron que los aminoácidos con estructuras simples de 2 a 3 átomos de carbón como la alanina y glicina conducen a partículas de Ag menos compactas que tienen un diámetro de aproximadamente 2-3 μm y las nanoláminas que forman son de 100-150 nm de espesor, mientras que la aplicación de aminoácidos con estructuras más complicadas y más átomos de carbón, por ejemplo, glutamina (Fig. 2.5a) y asparagina (Fig. 2.5b), da como resultado partículas de Ag con tamaños mayores (3-4 μm) pero nanoláminas más delgadas (50-100 nm).

Utilizando una combinación de glutamina-asparagina, y modificando la concentración de la solución de AgNO_3 (0.1, 0.5 y 1M), el tamaño y la rugosidad de la superficie de las microesferas de Ag pueden controlarse como se muestra en la figura 2.5d-f, a mayor concentración del precursor de plata las nanoláminas se definen mejor y al crear mayor área de contacto, debido a la baja concentración de AgNO_3 , la mayoría de los iones de plata se consumen durante el proceso de nucleación, y el crecimiento en la superficie será muy limitado. Como comparación, el crecimiento en la superficie será dominante después de la formación de núcleos con una mayor concentración de AgNO_3 , dando lugar a partículas de Ag con tamaños mayores y estructuras ensambladas evidentes.

Las partículas individuales de las microesferas ensambladas con la superficie altamente rugosa pueden actuar como plataformas sensibles de SERS. La detección de moléculas químicas y la monitorización de las reacciones químicas conducidas por plasmón se han llevado a cabo a través de una técnica SERS de partícula única. La intensidad en RAMAN aumenta comparándola con las concentraciones menores, como se aprecia en la figura 2.5c, la de mayor intensidad es la muestra con mayor concentración 1M.

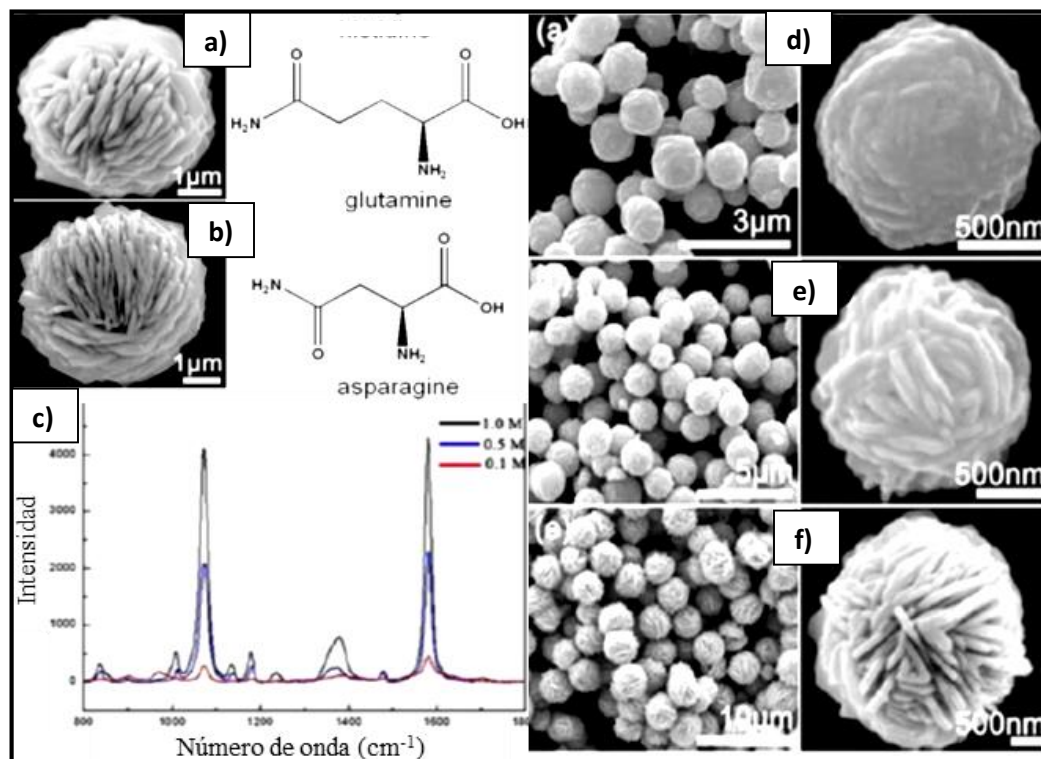


Figura 2.5 Micrografías de barrido a) morfología al usar glutamina y b) al usar asparagina, c) SERS a 0,1, 0,5 y 1 M, d) morfología con 0.1M, e) 0.5M y f) 1M de AgNO_3 [55].

Huang y Col. [56] fabricaron autoensambles dendríticos de plata, usando una estrategia de autoensamblaje fotosensible de sol-gel y electrodeposición para la aplicación de dispersión Raman de superficie mejorada (SERS). La morfología de las dendritas de Ag puede ser controlada y adaptada transformando el voltaje aplicado y el tiempo durante la reacción. A menor voltaje, la velocidad de nucleación es bastante lenta y se forman nanopartículas de Ag granulares con menor densidad de energía. Al contrario, aumentando el voltaje aplicado superior a 13 V, la nucleación es progresiva durante el proceso de reacción electroquímica controlado por difusión de la plata en la solución, esto puede observarse en la figura 2.6a. Durante el alto voltaje, la velocidad de la reacción electroquímica aumenta rápidamente y se reduce un gran número de iones de Ag. La

diferencia de átomos de Ag en diferentes superficies del cristal, resulta en el crecimiento anisotrópico y por lo tanto se forman islas dendríticas de Ag. De acuerdo con el modelo DLA (difusión de agregación limitada), la morfología anisotrópica de Ag se determina por los números de la agregación y tamaños. La investigación en este documento abre la posibilidad de aplicar dendritas ordenadas de Ag como sustratos SERS en análisis químicos, biosensores y nanodispositivos con detección a nivel molecular. En la figura 2.6b observamos los cambios en la señal de RAMAN, según el voltaje aplicado en la reacción.

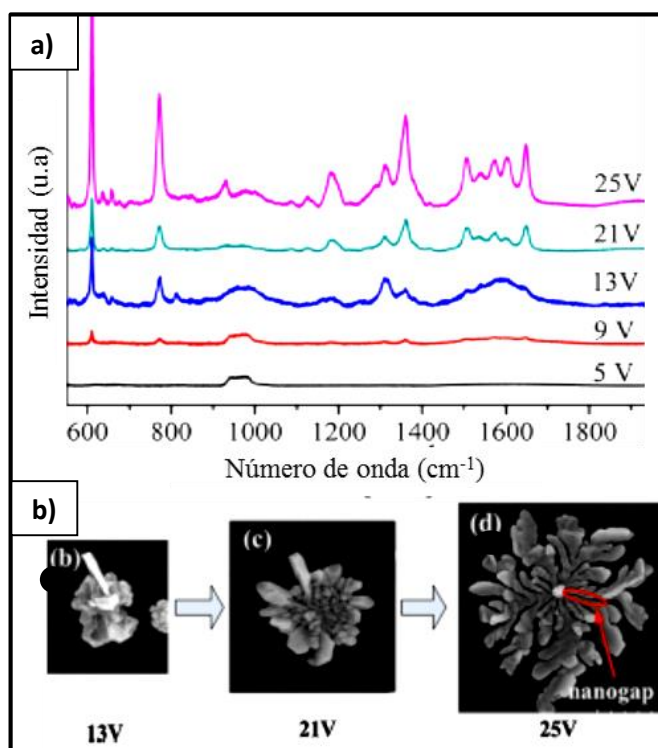


Figura 2.6 a) SERS en RAMAN a los diferentes voltajes utilizados (5, 9, 13, 21 y 25V) y b) micrografías de barrido del cambio de morfología según el voltaje aplicado (13, 21 y 25 V) [56].

Resultados similares obtuvo Yang y col. [57] al sintetizar nanoestructuras de plata en forma de flor, mediante electrodeposición y con la ayuda de surfactantes aniónicos, el mecanismo de crecimiento de tales nanoestructuras similares a flores en la fase cristalina líquida puede atribuirse al mecanismo de plantilla blanda sinérgico, que se refiere al efecto cooperativo de la plantilla blanda de fase cristalina líquida de los surfactantes y al autoensamblaje de Ag.

La nucleación inicial de plata tiene lugar en tales poros sólo cuando comienza la deposición. A medida que transcurre el proceso de deposición, las estructuras de plata agregadas rompen la

plantilla de fase cristalina líquida y adquieren forma de flor debido al efecto de autoensamblaje de Ag. El tamaño y la morfología de las nanoestructuras tipo flor de plata dependen principalmente del tiempo de deposición y de la concentración de AgNO_3 . La figura 2.7 muestra las imágenes de barrido de las flores de plata para diferentes tiempos de deposición.

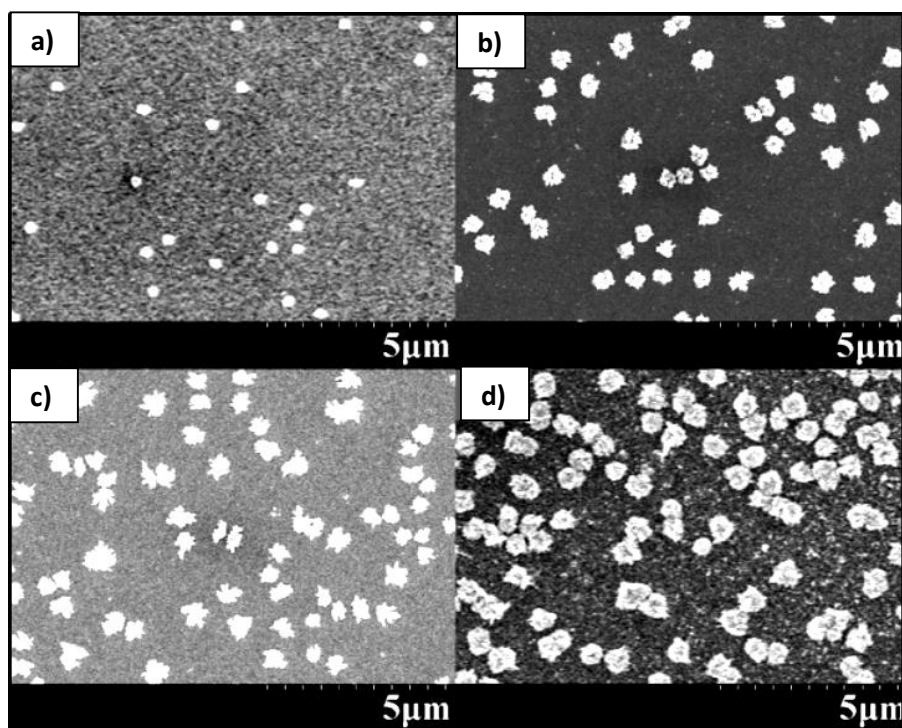


Figura 2.7 Micrográficas de barrido a) 5 minutos, b) 10 minutos, c) 15 minutos y d) 30 minutos de deposición [57].

Otra metodología empleada es usando esferas de polímeros o celulosa, como templetas y decorarlos con nanoestructuras de plata. Wu y col. [58] prepararon compuestos de celulosa/nanopartículas de plata (Ag NPs) y se evaluó su rendimiento catalítico. Las microesferas de celulosa porosa, fabricadas a partir de un proceso de transición sol-gel, sirvieron como soportes para la síntesis de Ag Nps por un método hidrotérmico. Las microesferas contienen poros entre 20-30 nm y las nanopartículas sintetizadas tienen un tamaño promedio de 30 nm, variaron la concentración de AgNO_3 para la síntesis de las nanopartículas de plata en 50, 150 y 250 mM, dependiendo de la concentración empleada es la morfología obtenida de la microesfera como se aprecia en la figura 2.8a-c a mayor concentración de precursor los poros de la microesfera aumentaron de 20 a 30 nm. Midió su actividad catalítica en la reducción de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol, como se observa en la figura 2.8d, en el cual se monitoreó por tiempo la reducción y a los 11 minutos se redujo más

del 96% del compuesto. Cuando hicieron la reducción solo con las microesferas de celulosa el 4-nitrofenol no presentó ninguna disminución de su intensidad, al contrario que al utilizar el compuesto de celulosa/ AgNps.

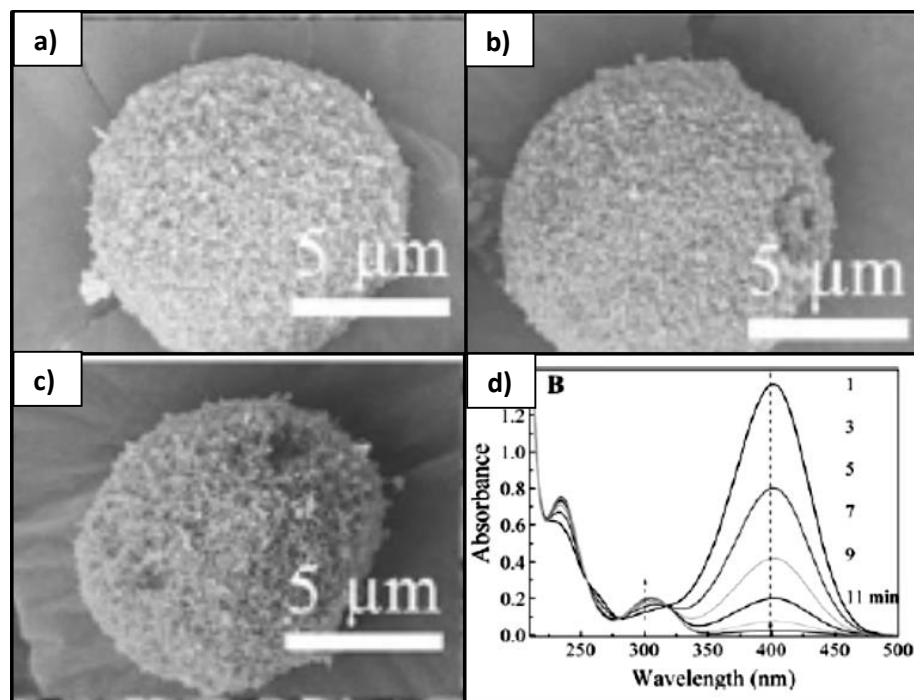


Figura 2.8 Micrografías de barrido a) Celulosa/ AgNps 50 mM, b) Celulosa/ AgNps 150 mM, c) Celulosa/ AgNps 250 mM y d) Espectro de UV-vis de la reducción de 4-Nitrofenol con Celulosa/ AgNps 50 mM [58].

De manera similar, Yougen y Col. [59] se sintetizaron esferas de poliestireno monodispersas mediante polimerización en dispersión y se modificaron por sulfonación para obtener esferas de poliestireno, sulfonadas con grupos ácido sulfónico en las superficies y luego adsorbieron iones Sn_2^+ por interacción electrostática y se usaron como plantillas. Se prepararon sucesivamente microesferas compuestas de PS/Ag mediante la adición de iones complejos $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ a la dispersión de plantillas, adsorción a las superficies de plantillas y luego reducción de iones complejos $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ a nanopartículas de Ag, como se muestra en el esquema de la figura 2.9a. Obtuvieron microesferas de poliestireno completamente esféricas y un tamaño promedio de 1.2 μm , las nanopartículas de plata se estimaron en los 25 nm como se observan en la figura 2.9b. Se realizó la medición de la actividad catalítica para la degradación de azul de metileno (MB), se presenta en la figura 2.9c que el azul de metileno no se degrada solamente con las microesferas de

poliestireno, en cambio al realizar el compuesto de PS/AgNps la reducción del azul de metileno se completa al cabo de 20 minutos (figura 2.9d).

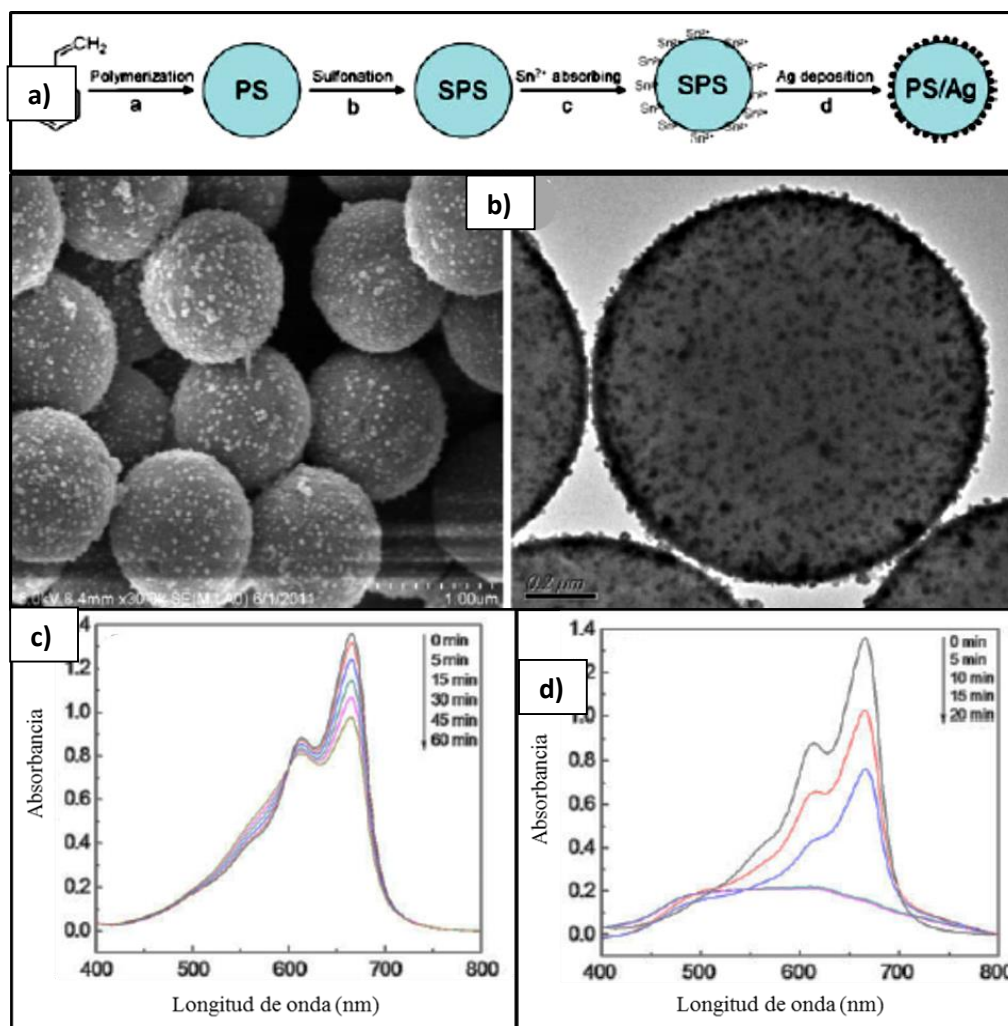


Figura 2.9 a) Esquema de síntesis del compuesto PS/Ag, b) Micrografías de barrido de las microesferas, c) Espectro de UV-vis del azul de metileno con microesferas de PS y d) con microesferas de PS/Ag [59].

Dentro de la síntesis verde, K. Carbone y Col. [60] emplearon un método ecológico y asistido por microondas para sintetizar dendritas de Ag utilizando el extracto del orujo de uva blanca y se explicó el crecimiento de los cristales mediante un mecanismo de agregación limitado por difusión (Fig. 2.10). Analizaron los componentes del extracto y concluyeron que los compuestos involucrados en la reducción de los iones de plata a plata metálica, son los polifenoles como el ácido gálico, ácido caftárico y la epicatequina. Finalmente, realizaron mediciones de voltamperometría cíclica mostrando que las dendritas de Ag poseen propiedades electroactivas típicas de las nanoestructuras de plata.

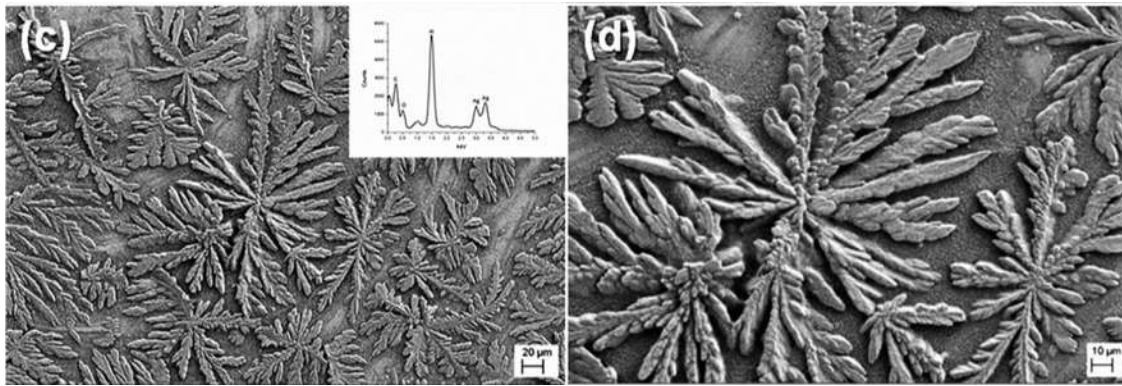


Figura 2.10 Imágenes de barrido de las dendritas de plata y su EDS [60].

Otro ejemplo, G. A. Molina y Col. [61] sintetizaron nanoflores de plata utilizando el extracto de la planta *Kalanchoe Daigremontiana*, con un tamaño de partícula de alrededor de 600 nm y espesores de nanopétalos de 25 nm (Fig. 2.11), probando las partículas para la actividad fotocatalítica en azul de metileno y capacidad antibacteriana. Concluyeron que debido a la alta densidad de bordes, esquinas y átomos escalonados presentes en los nanopétalos que conforman la estructura, pueden tener una buena actividad catalítica que se analizó mediante la degradación de azul de metileno. Además, las nanoflores exhibieron actividad antibacteriana contra las bacterias *E. coli* y *S. aureus*. Por lo tanto, este tipo de estructuras de Ag se pueden utilizar como un medio antibacteriano para inhibir el crecimiento de patógenos.

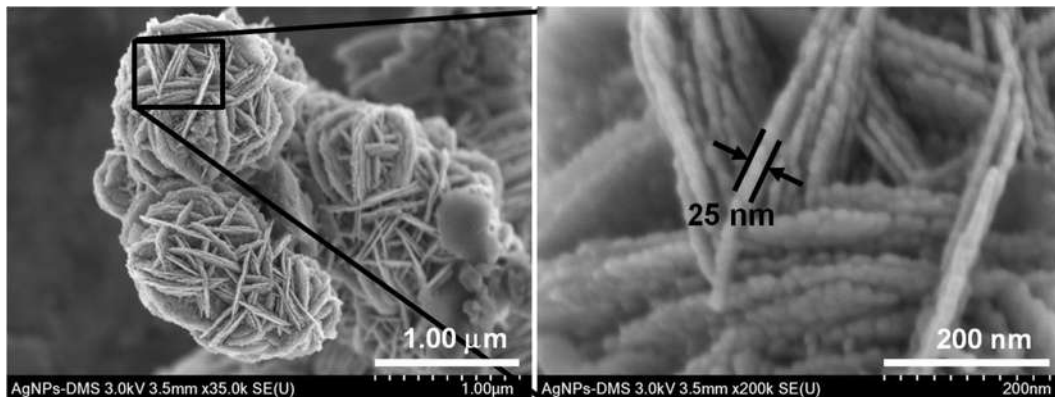


Figura 2.11 Imágenes de barrido de las nanoflores de plata [61]

El análisis del estado actual en la síntesis de autoensambles de plata, muestra un gran interés en las técnicas de fabricación y las posibles aplicaciones de estas estructuras. La nanotecnología está en constante búsqueda de métodos de síntesis fáciles, económicos y amigables con el medio ambiente, entre estas opciones sobresale la química verde empleando extractos de plantas, las cuales han demostrado ser eficientes en la producción y aplicaciones de los nanomateriales.

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este apartado se describe los experimentos realizados para la obtención de autoensambles de plata, empleando la síntesis verde a partir del extracto vegetal de la planta *Hamelia patens*, las técnicas de caracterización empleadas y las aplicaciones evaluadas. En la figura 3.1, se presenta el esquema con las etapas del proceso experimental de este trabajo.

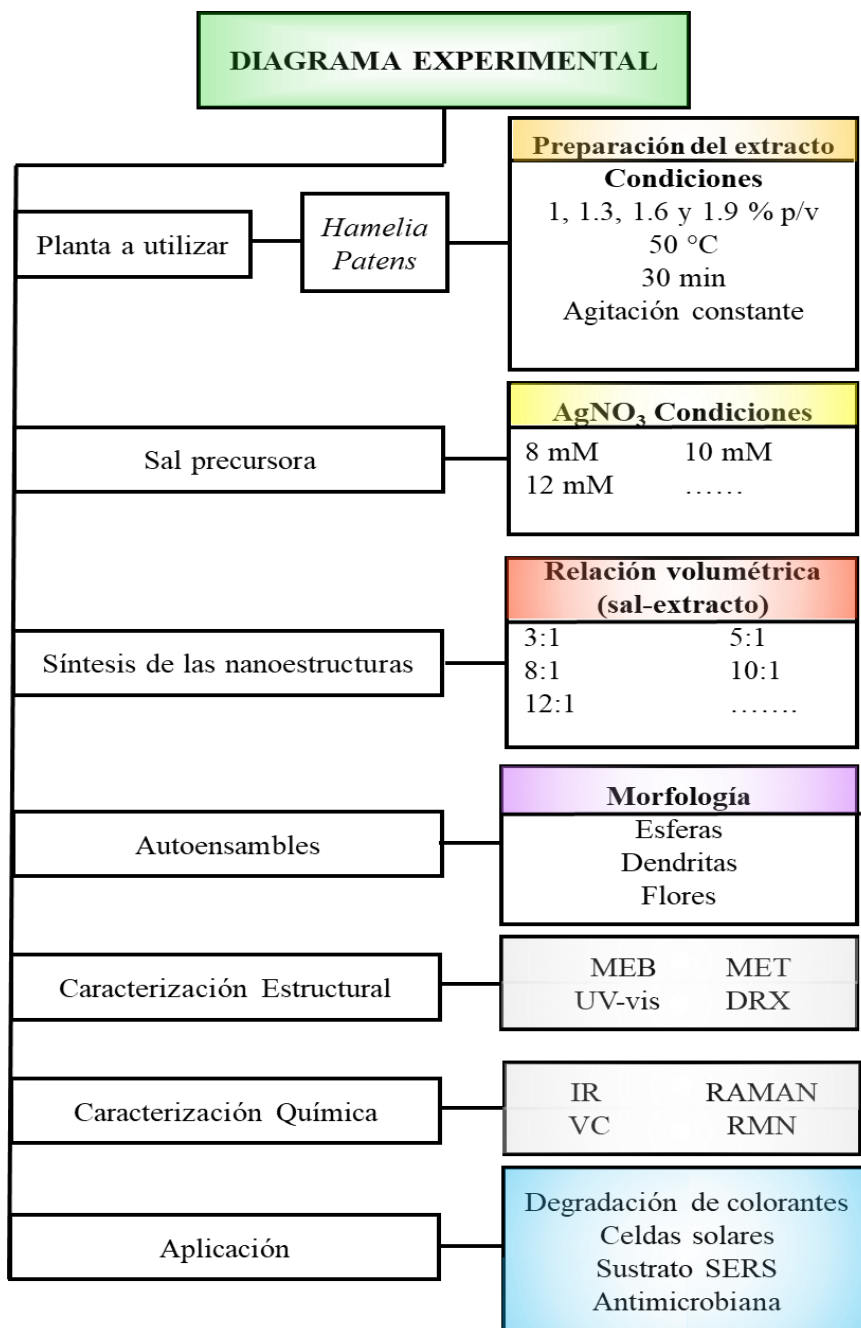


Figura 3.1 Esquema experimental

3.1 Selección de la planta.

La planta *Hamelia patens*, conocida por su nombre común en México: “chacoclo”, “tres hojitas” o “coralillo”, es un arbusto ampliamente distribuido en áreas tropicales del continente americano. Puede alcanzar los tres metros de altura. Un gran número de aplicaciones medicinales son conocidas para esta planta. En México ha sido usada especialmente para detener sangrados, cicatrizar heridas y desórdenes menstruales. En el Estado de Tabasco, la hoja fresca se aplica para detener el sangrado de una herida; mientras que la raíz se utiliza para tratar la inflamación del útero. Debido a sus propiedades ya probadas en la herbolaria tradicional como antiinflamatorios y antimicrobianas que se utilizó para efectuar la reducción, según el estudio fitoquímico en la Tabla 1 [62] *Hamelia patens* presenta en el extracto acuoso y seco, los metabolitos: taninos, flavonoides, fenoles y esteroides [63].

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

Tabla 3.1 Componentes de la planta *Hamelia patens*.

| Principal | Tipo | Fórmula |
|-------------|-------------------------------|--------------------|
| Esteroides | Esteroles. | $C_{27}H_{46}O$ |
| Alcaloides | Alcaloides. | $C_3H_7NO_2S$ |
| Flavonoides | Flavanonas. | $C_{15}H_{12}O_5$ |
| Polifenoles | Ácido fenólico. | C_6H_5-COOH |
| Saponinas | En muy bajas concentraciones. | $C_nH_{2-8}O_{10}$ |

Al extracto de la planta *Hamelia patens* se le evaluó el potencial oxidante con la reducción del 1,1-difenil-2-picril-hidrazilo (DPPH), tomando una base de 100% como el máximo, la planta *Hamelia patens* mostró 90% de potencial. Se realizó una cuantificación de fenoles por el método de Folin-Ciocalteu [64] y obtuvo 70.05% de fenoles totales en el extracto.

3.2 Preparación de los extractos y la sal precursora.

Para los extractos acuosos de la planta, primero se lavaron con agua destilada, se secaron, se cortaron en trozos finos 50 g de la hoja, para generar mayor área de contacto.

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

Para el precursor, se preparó una solución acuosa a diferentes concentraciones: 6, 8, 10 y 12 mM de AgNO_3 ($\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich) con agua destilada. Finalmente, se almacenaron en frascos ámbar sellados.

3.3 Síntesis de los nanomateriales.

A continuación, se presentan los experimentos de bioreducción que se realizaron en el presente trabajo, las variables principales son: la concentración del extracto y de la sal, el efecto de la relación volumétrica del extracto y sal precursora.

3.3.1 Variación de la concentración del extracto.

Se utilizaron concentraciones fijas de la planta; 1, 1.3, 1.6 y 1.9% p/v en 50 ml y se utilizó la concentración de nitrato de plata de 10 mM, usando una relación volumétrica 10:1. La reacción se realizó a temperatura ambiente y con agitación magnética.

3.3.2 Variación de la concentración de la sal precursora AgNO_3 .

Usando 1.6 % p/v de planta para el extracto se varió la concentración del nitrato de plata en 8, 10 y 12 mM. Se mantuvo fija la relación volumétrica sal- extracto 10:1 y la temperatura a medio ambiente con agitación magnética.

3.3.3 Variación de la relación volumétrica sal-extracto

Empleando la mejor concentración de extracto y sal precursora se varió la relación volumétrica 3:1, 5:1, 8:1, 10:1 y 12:1 utilizando las mismas condiciones, temperatura ambiente y agitación magnética.

3.4 Caracterización estructural.

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

A través de esta técnica se conoció de forma rápida los resultados después de la síntesis de las nanoestructuras de Ag, para observar las bandas características de resonancia de plasmón superficial correspondientes a la plata metálica, el análisis se llevó a cabo en el equipo Ocean-Optics USB 4000.

3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

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

3.4.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET).

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

3.4.4 Difracción de rayos-X (DRX).

Utilizada para identificar los sólidos formados después del proceso de bioreducción, la técnica de difracción de rayos-X, usando el difractómetro Bruker modelo D8 advance a 40kV, 40mA y en un rango de 20 a 80°. Mediante esta técnica también se estimó a través de la ecuación de Debye Scherrer's, el tamaño promedio de las nanoestructuras, el cual podrá ser confrontado con las técnicas de microscopía de barrido y de transmisión.

3.4.5 Área superficial específica (BET)

La adsorción isotérmica de nitrógeno se midió en un kit NOVAtouch LX Quantachrome-Instruments utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución del tamaño de los poros fue calculada mediante la ecuación de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La muestra fue secada en el horno por 3 días para retirar la humedad y se empleó en polvo.

3.5 Caracterización química.

3.5.1 Espectroscopía Infrarroja (IR).

Con el fin de identificar las sustancias orgánicas presentes en el extracto, en donde se pretende obtener información de los grupos funcionales del extracto de las plantas a utilizar, ocupando el espectrómetro Bruker Tensor 27, con un rango de operación de 4000 a 400 cm^{-1} . La muestra fue analizada por el método de disco de bromuro de potasio (KBr), en el cual se forma una pastilla compuesta por el polvo de la muestra libre de humedad y por KBr.

3.5.2 Pruebas electroquímicas

Las medidas electroquímicas se realizaron utilizando un potenciostato/galvanostato VSP biologic. Se utilizó una celda de tres electrodos para realizar los experimentos electroquímicos. El contraelectrodo fue una barra de grafito, el electrodo de referencia fue de calomelano saturado (SCE, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$, sat.), como electrodo de trabajo se empleó un electrodo de carbón vítreo, donde se depositaron 2 μl de tinta que contenía 1 mg de carbón vulcan, 0.2 mg de las partículas de Ag, 50 μl de alcohol isopropílico y 7 μl de nafión (5% en peso en agua/alcoholes alifáticos, Sigma-Aldrich). Para la voltametría cíclica (VC), las medidas se realizaron en KOH 0.3 M, con velocidades de barrido de 10-250 mV/s. La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se realizó en el rango de frecuencia de 0.1 Hz a 100,000 Hz a 5 mV de amplitud obtenida a potencial de circuito abierto (E_{OCP}) en un sistema 0.01 M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$, 1 M KCl.

3.5.3 Resonancia magnética nuclear.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se midieron a 400 MHz en un espectrómetro Varian Mercury 400 a partir de soluciones de dimetilsulfóxido (DMSO- d_6) usando tetrametilsilano como referencia interna. Los valores de desplazamiento químico se expresan en partes por millón.

3.5.4 Espectroscopía Raman

Los espectros SERS de los autoensambles para evaluar su utilidad como sustrato, utilizando la rodamina b como patrón, se midieron en un microscopio Raman de la marca Ocean Optics modelo QE 6500 con un láser de 785 nm y una potencia de 25 mW.

3.6 Actividad catalítica en la reducción de colorantes

Se preparó una solución de Naranja de Metilo (MO por su nombre en inglés), rodamina B (RhB) y azul de metileno (MB) en 0.20, 0.10 y 0.05 mM, respectivamente, a la cual se le adicionaron los autoensambles de plata a 1 día de reacción, de los autoensambles en polvo se agregaron 0.5 mg de las nanoestructuras a 2 ml de colorante y de los autoensambles en coloide se utilizó una relación volumétrica 2:1 colorante-nanoestructuras para un volumen total de 3 ml, todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y sin agitación magnética, se monitoreo por tiempo el proceso de la reacción en el Ultravioleta visible y se realizó una curva de calibración con cada colorante para conocer el porcentaje de degradación.

3.7 Evaluación para sustrato SERS

Las mediciones de espectroscopía Raman por SERS, se llevaron a cabo mediante el uso de un espectrómetro Raman Ocean Optics QE 6500. Todos los sustratos se analizaron bajo las mismas condiciones experimentales, una fuente de excitación localizada en los 785 nm, con una potencia de 25 mW y empleando un tiempo de integración de 15 seg. La molécula a evaluar (RhB) fue depositada por goteo, sobre los sustratos de vidrio cubiertos de una lámina de aluminio comercial de 1 cm². Con el objetivo de conocer el espectro Raman característico de la rodamina B a altas concentraciones y conocer el límite mínimo de detección. Se analizó el espectro de la rodamina b a una concentración de 0.01M, a partir de esa solución se bajó la concentración, hasta la mínima que detecto el equipo de 0.00001 M. Los autoensambles de plata se depositaron sobre los sustratos de vidrio con aluminio, por medio de goteo. A los sustratos homogéneos de las partículas, se les agrego la menor concentración de la rodamina b y se midió en el espectrómetro.

3.8 Actividad bactericida

3.8.1 Pruebas antimicrobianas método Kirby-Bauer.

El método de difusión Kirby-Bauer es un estudio de susceptibilidad por difusión, en el cual un disco tiene una concentración específica de antimicrobiano, en este caso las NSP de plata, se aplica a una superficie de agar inoculado con un microorganismo. El antimicrobiano difunde desde el disco al medio de cultivo produciendo una zona de inhibición en la cual una concentración crítica de antimicrobiano inhibe el crecimiento de la bacteria. Se mide la zona de inhibición y se relaciona con la concentración mínima inhibitoria para cada bacteria. Las bacterias analizadas fueron de tipo

gram positivo y gram negativo para ampliar el espectro de bacterias que pueden ser sensibles a las NSP, la *Escherichia coli* (ATTC 25922) y *Staphylococcus aureus* (ATTC 25923).

3.8.2 Preparación de medios de cultivo y cajas Petri con agar.

Se preparó el medio de cultivo Mueller-Hinton con un pH de 7.2, se colocó en un matraz hasta hervir la solución. El agar se calentó en una parrilla hasta que pasa de turbio a cristalino. Posteriormente se esteriliza en una autoclave por 20 minutos. Ya que esta estéril, el agar se vertió de 15 a 20 ml en cada caja Petri, dentro de una zona estéril. Finalmente se guardan en un enfriador para que solidifique.

3.8.3 Cultivo de la bacteria y número de colonias.

Las bacterias se recolectaron por medio de un aza metálica, la cual se esterilizó calentando a fuego directo, se tomaron las bacterias (*E. coli* y *S. aureus*) con registro ATTC incubadas en una caja de Petri con agar y se cultivó en un tubo de ensayo con solución salina, se conoce el número de colonias con la escala de turbidez McFarland, se utilizó 0.5 de turbidez correspondiente a 10^8 microorganismos por mililitro, después con un hisopo se impregnó del inóculo y se extendió en todas las cajas de Petri con agar.

3.8.4 Aplicación de los nanoestructurados de plata.

Los autoensambles de plata ya sintetizados se colocaron en tubos variando la concentración en 150 ppm, 120 ppm, 100 ppm, 50 ppm, 20 ppm y 1 ppm, con el fin de observar desde que concentración hay inhibición del crecimiento de la bacteria. Se impregnaron discos de papel filtro de 7 mm de diámetro esterilizados, por 30 minutos con las estructuras de plata. Una vez pasado este tiempo se colocaron sobre las placas de agar con bacteria y se dejó incubando 24 h para posteriormente observar los halos de inhibición.

3.8.5 Concentración mínima inhibitoria.

La Concentración Mínima Inhibitoria (MIC por sus siglas en inglés minimum inhibitory concentration) evaluó la susceptibilidad antimicrobiana en concentraciones pequeñas, se define como la mínima concentración de antimicrobiano (en $\mu\text{g/mL}$) que inhibe el crecimiento visible de un microorganismo después de 24 horas de incubación a 37°C . Se evaluaron concentraciones de 1, 5, 15 y 20 ppm de partículas de plata. Se incubaron las bacterias en un tubo de ensayo con medio

de Mueller-Hinton, se agregan las bacterias y se compara con la escala de McFarland (0.5). Se deja incubando por 24 horas, posteriormente se evalúa la turbidez de la solución usando de referencia la de McFarland.

3.9 Aplicación en celdas solares

3.9.1 Preparación de las películas de TiO₂.

Los vidrios de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) se limpiaron con agua, acetona y etanol en un baño ultrasónico durante 15 minutos cada uno antes de su uso. Todos los fotoelectrodos fueron hechos de tres capas diferentes de TiO₂ apiladas una encima de la otra. 1) Capa compacta: una solución de isopropóxido de titanio (IV) (0.2 M) en acetilacetona / etanol (1: 1 V: V) depositada por spray pirolisis sobre el FTO y sinterizada a 450 °C durante 30 min. 2) Capa transparente: la pasta de TiO₂ (DSL 18-NRT, tamaño de partícula promedio de 20 nm) se deposita sobre la capa compacta mediante el método de Doctor Blade [65] obteniendo una película de 6 μm de espesor. 3) Capa de dispersión: se obtiene una capa de 9 μm mediante Dr. Blade depositando la pasta reflectora Wer2-O (tamaño de partícula de 400 nm). Las películas se sinterizaron durante 30 minutos a 450°C.

3.9.2 Sensibilización de la celda.

Los electrodos de TiO₂ se sensibilizaron con quantum dots de sulfuro de cadmio (CdS QDs) crecidos por successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR). Para este propósito, se utilizaron soluciones de Cd(CH₃COO)₂ 0.05 M disuelto en etanol como fuente de Cd²⁺ y Na₂S 0.05 M en metanol: agua (V: V = 1: 1) como fuente de S²⁻. Un ciclo de SILAR consistió en realizar dip-coating al electrodo de TiO₂ por 1 minuto en la solución de cadmio (Cd²⁺) y posteriormente en las soluciones de sulfuro, también durante 1 minuto.

Después de cada paso de inmersión en una solución precursora, los electrodos se enjuagaron por inmersión en el disolvente correspondiente para eliminar el exceso de precursor. Se realizaron siete ciclos de SILAR [66] para obtener una cobertura uniforme de las NPs de TiO₂ con CdS QDs. La deposición de ZnS se obtuvo utilizando 0.1 M de Zn (CH₃COO)₂ 2H₂O y 0.1 M de Na₂S, ambos disueltos en agua como Zn²⁺ y S²⁻, respectivamente. Las películas se sumergieron en las soluciones durante 1 min y se realizaron 2 ciclos de SILAR.

3.9.3 Deposición de los autoensambles.

Los autoensambles de plata se agregaron al electrodo con las capas de TiO₂ y los puntos cuánticos de CdS y ZnS, por medio de goteo, se utilizaron 200 µL de la solución concentrada de estructuras plata.

3.9.4 Preparación del contraelectrodo y ensamblado de la celda.

Los contraelectrodos de Cu₂S se fabricaron sumergiendo una lámina de latón en una solución de HCl (38% en volumen) a 90°C durante 1 hora. Estos sustratos se sulfataron al agregar una gota de solución del electrólito de polisulfuro obtenida mezclando soluciones de Na₂S (1 M), S (1 M) y NaOH (0.1 M) en agua destilada.

Las celdas solares se construyeron ensamblando el contraelectrodo de Cu₂S y el electrodo con las películas de TiO₂ sensibilizadas con los puntos cuánticos y las estructuras de plata, se sujetaron con un binder clip. Por último, se colocó por goteo un electrolito de polisulfuros en la celda armada. Las mediciones se registraron con un potencióstato/ galvanostato Gamry 600 a una intensidad de iluminación de 100 mW cm⁻² utilizando un simulador solar Oriel Sol 3A. La intensidad de la luz se calibró empleando una celda solar de silicio NREL con un filtro KG-2.

3.9.5 Análisis de datos.

El análisis de los diferentes parámetros como la densidad de corriente (J_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (FF) y la eficiencia de fotoconversión (η), se analizaron de la siguiente manera: El factor de llenado y la eficiencia (η) se calcularon utilizando la ecuación (1) y (2). La densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) y el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) se obtuvieron directamente de las curvas J – V de cada uno de los experimentos realizados.

$$FF (\%) = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \times 100 \quad (1)$$

$$\eta (\%) = \frac{P_{max}}{P_i} \times 100 = FF \frac{J_{sc}V_{oc}}{P_i} \quad (2)$$

Donde P_{max} es la potencia máxima (producto J-V) observada a partir de las curvas de densidad de corriente-voltaje de cada celda y P_i es la potencia de luz incidente (100 mW cm⁻²).

CAPÍTULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para el autoensamblaje de nanoestructuras de plata con diferentes morfologías. Las variaciones en las condiciones empleadas para la síntesis dan como resultado las estructuras esféricas, dendríticas y tipo flor, las cuales fueron caracterizadas química y estructuralmente por diferentes técnicas, además se evaluaron las aplicaciones catalíticas, electroquímicas, antimicrobianas y como sustrato Raman.

4.1 Formación de nanopartículas de plata mediante el extracto acuoso de *Hamelia patens*.

4.1.1 Evidencia del cambio de coloración.

Los cambios de coloración de la síntesis verde se muestran en la figura 4.1, la secuencia del cambio de color está relacionado con la evolución de la bioreducción de los iones de plata. Como se constata, el cambio de color de amarillo a café oscuro comienza a los 2 minutos de reacción, mientras que se consolida a los 30 min. En principio este es un buen indicativo de que el extracto de esta planta tiene sustancias antioxidantes, las cuales permiten la obtención de nanoestructuras de plata. Este cambio de coloración como el aquí obtenido, ha sido reportado en múltiples investigaciones [67, 68].

La figura 4.1a muestra una serie de fotografías que corresponden a la relación volumétrica sal precursora-extracto 5:1, en donde las concentraciones utilizadas de cada parte fueron 10 mM de AgNO_3 y 1.6% p/v de extracto, en donde el color que se obtiene a los 30 min de reacción se acentuó más en las relaciones 10:1 (Fig. 4.1b) y 12:1 (Fig. 4.1c). Estas diferencias progresivas de color son un primer indicativo de la capacidad reductora del extracto acuoso de *Hamelia patens* para convertir Ag^+ a Ag^0 . Se observa que la coloración avanza más rápidamente en las relaciones mayores de 10:1 y 12:1, puesto que un color rojizo se obtiene más rápidamente a los 10 y 5 min de reacción, respectivamente. Lo que indica un incremento en la velocidad de reacción a medida que se utiliza mayor cantidad de sal precursora. Estas características también se relacionan con la cantidad de productos obtenidos, siendo mayor en la relación 12:1, lo cual desde algún punto de vista confirmaría que, a mayor cantidad de plata en la solución, mayor cantidad de productos formados. Consecuentemente, estos resultados de la misma manera muestran que la cantidad de biomoléculas reductoras existentes en el extracto acuoso de *Hamelia patens* son suficientes a estas condiciones para reducir los iones de plata. Estos resultados coinciden con los obtenidos a través

de la medición del potencial oxidante de la planta *Hamelia Patens*, empleando el método de reducción de radicales libres DPPH y cuantificación de fenoles por el método de Folin-Ciocalteu, cuyos valores fueron elevados de 90% y 70% respectivamente.

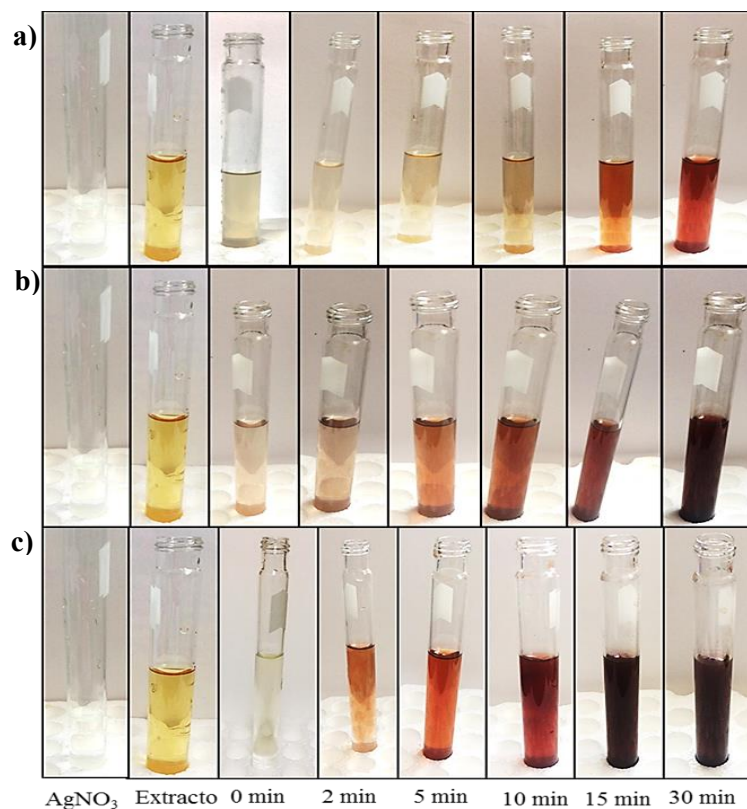


Figura 4.1 Cambio de color de las soluciones sintetizadas en función del tiempo a diferentes relaciones volumétricas a) 5:1, b) 10:1 y c) 12:1 sal-extracto.

4.1.2 Determinación de las nanopartículas mediante espectroscopía UV-vis.

Considerando la buena capacidad reductora de la planta *Hamelia patens* determinada en la sección anterior tanto por la velocidad de reacción como por la medición del potencial antioxidante, se empleó para sintetizar nanopartículas de plata. En este estudio, el color de la mezcla de reacción cambió de amarillo a marrón oscuro en 5 minutos, indicando la presencia de los nanomateriales de plata. La naturaleza nanométrica de la plata se puede determinar indirectamente mediante la técnica UV-vis. En esta técnica las nanopartículas metálicas exhiben el fenómeno de resonancia del plasmón superficial (SPR), que se refiere a la oscilación colectiva de los electrones de valencia de la plata y que solo se registra cuando los tamaños de partícula son nanométricos por causa del confinamiento cuántico. La figura 4.3a muestra los espectros UV-vis de las nanopartículas de plata sintetizadas bajo las condiciones 1.9% p/v, 8 mM de AgNO₃ y una relación 10:1 sal- extracto.

La banda de absorción característica SPR de las nanopartículas de plata se observa entre 400 y 500 nm y se monitorea en función del tiempo de reacción cada 15 min. A medida que el tiempo aumenta, la absorción característica aumenta y el pico se ensancha. El aumento en la intensidad de la banda indica una mayor cantidad de sólidos formados con el tiempo de reacción [69, 70], mientras que, el ensanchamiento de la misma sugiere un progresivo incremento en la distribución de tamaños de partícula [71].

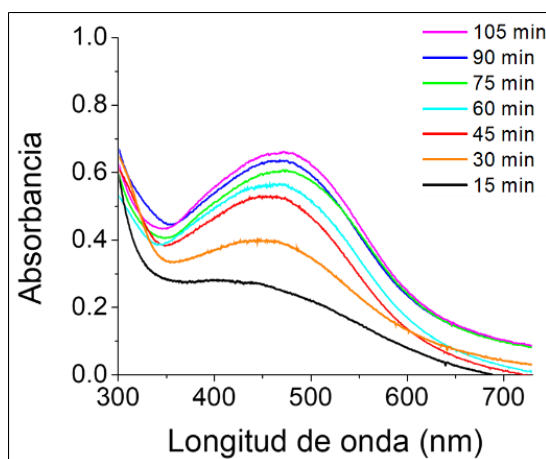


Figura 4.2 Espectros de UV-vis de las nanopartículas de plata

4.2 Autoensamblado de nanopartículas 1D (Cadenas de nanopartículas)

Un resultado novedoso del uso de *Hamelia patens* es la formación de nanoestructuras 1D en forma de encadenamientos. Estas nanoestructuras fueron obtenidas para una relación volumétrica 5:1 empleando una concentración de 8 mM de AgNO_3 y 1.3% p/v de extracto acuoso.

Las nanoestructuras sintetizadas se caracterizaron en primer lugar, mediante microscopía electrónica de barrido (Fig. 4.3a-c). En las micrografías, se observan partículas enlazadas en forma de cadenas. La imagen de menor amplificación (Fig. 4.3a) ilustra que el producto sintetizado empleando el extracto acuoso de *Hamelia patens*, son agregados de partículas en lugar de nanopartículas dispersas. Al aumentar la amplificación a 40,000X figura 4.3b, se observa que las partículas están enlazadas en forma de cadenas. La imagen a una mayor amplificación de 100,000X figura 4.3c, confirma estructuras en forma de cadenas cuyas partículas están dentro del rango nanométrico, con tamaños promedio de 20 nm.

El análisis químico puntual realizado mediante EDS (Fig. 4.3d), verifica que las partículas están formadas por el elemento plata, y el Cu aparece proveniente del portamuestras. La microscopía

electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), muestra nanopartículas integrando las cadenas con una forma esférica (Fig. 4.3e). Las nanopartículas se encuentran unidas debido a la presencia de biomoléculas en el extracto que actúan como agentes ligantes causando el encadenamiento de las partículas. Estas partículas tienen una distancia interatómica de 2.35 \AA , correspondiente al plano (111) de la estructura fcc, como se ilustra en la imagen anexa FFT. Estos resultados muestran la efectividad del extracto acuoso de *Hamelia patens* para reducir, estabilizar y ligar a las nanopartículas formando un autoensamblado 1D. Estos encadenamientos se han obtenido en el pasado [72-74], cuando se han utilizado surfactantes adecuados, aunque en una síntesis no ecológica. Además, estas nanoestructuras también se ha evaluado su actividad catalítica en la degradación de colorantes orgánicos [75, 76].

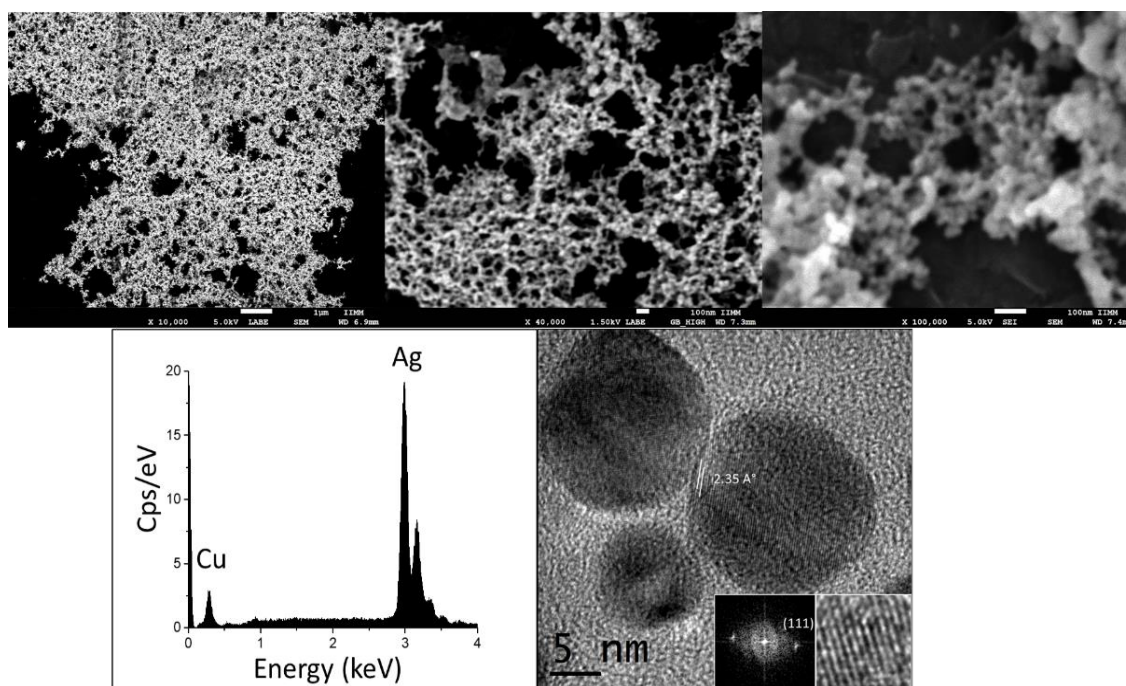


Figura 4.3 Imágenes de MEB a) 40,000X, b) 100,000X, c) EDS y d) HRTEM de las nanocadenas de plata.

La figura 4.4 muestra los espectros de UV-vis de las nanocadenas de plata sintetizadas, se monitoreo en función del tiempo de reacción cada 15 min. Se aprecia que en la medida que el tiempo aumento, la banda de absorción aumento y el pico se ensanchó. El aumento en la intensidad de la banda indica una mayor cantidad de encadenamientos formados hasta los 60 min del tiempo de reacción, mientras que, el ensanchamiento sugiere un progresivo incremento en la distribución de tamaños de partícula. Considerando que a mayor reducción de partículas éstas van formando

cadena, entonces la longitud de la misma deberá ser mayor. Con el progresivo tiempo de reacción y el desarrollo del encadenamiento, algunas de las partículas siguen su proceso de crecimiento mientras que otras nuclean y comienzan a crecer. Hasta este punto se considera que el extracto acuoso de la planta de *Hamelia patens* contiene suficientes agentes estabilizantes y además biomoléculas ligantes que permiten la unión entre las partículas. Para este tipo de encadenamientos se emplean surfactantes como el CTAB [77], PVP [78] y también polímeros como el metoxi polietilenglicol [79] para ligarlas.

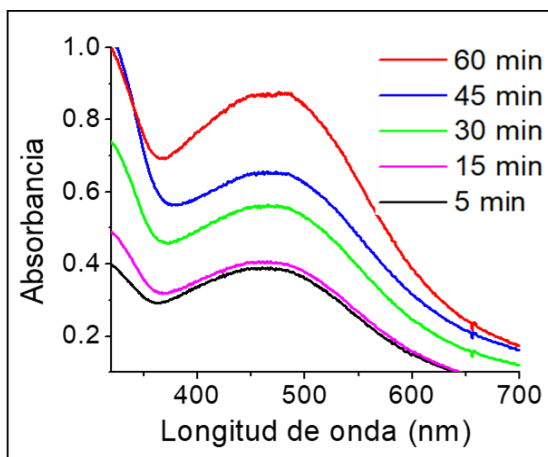


Figura 4.4 Espectros de UV-vis de las nanocadenas de plata

4.2.1 Degradación catalítica de azul de metileno

Para determinar las propiedades catalíticas de los encadenamientos de plata sintetizados, se evaluó la degradación del colorante azul de metileno en función del tiempo y en presencia de las cadenas de plata a 1 hora de reacción. La figura 4.5a-b muestra los espectros UV-vis y el logaritmo de la velocidad de degradación correspondiente a las propiedades catalíticas de las nanocadenas de Ag, para la degradación de azul de metileno y a temperatura ambiente. La reacción se evaluó sin catalizador, es decir, sin NaBH_4 . A partir de las curvas, se puede observar que la banda característica del tinte ubicada a 650 nm, disminuye en su intensidad a medida que avanza la reacción redox. Se encontró que el nanomaterial mostró una degradación del tinte del 85% obtenido después de 180 min y una constante de velocidad de 0.0081 min^{-1} . Este resultado indica que las nanoestructuras de plata se pueden utilizar en la eliminación de colorantes orgánicos en el agua residual. En otras investigaciones [80, 81], utilizaron nanopartículas de plata con NaBH_4 para acelerar la degradación del MB. Sin embargo, para conocer el efecto real de las nanocadenas en este trabajo, no se utilizó un catalizador.

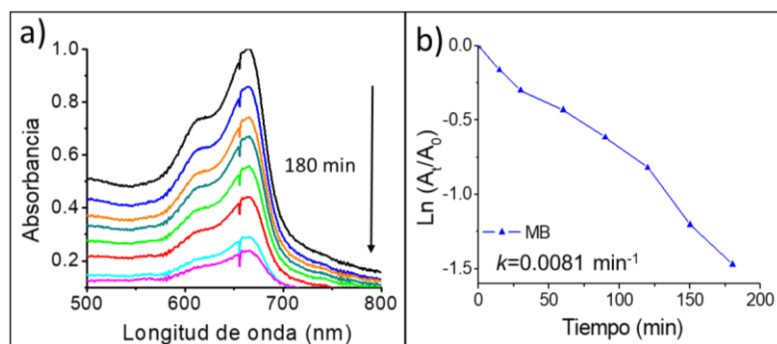


Figura 4.5 Espectros de UV-vis de las nanocadenas de plata a) registro por tiempo de la degradación de azul de metileno y b) logaritmo de la velocidad de degradación.

4.3 Esferas compactas de plata autoensambladas.

La siguiente estructura obtenida se muestra en las micrografías de MEB (Fig. 4.6a-d), empleando una concentración del extracto de 1.6% p/v, 10 mM de AgNO_3 y a una relación volumétrica 12: 1 después de un día de reacción. En este caso, se observa una distribución homogénea de esferas con tamaños de 1.5-2 μm , en las imágenes de mayor aumento (Fig. 4.6c-d) se aprecia que la superficie de las esferas está formada por nanorodillos usados como bloques de construcción con un tamaño promedio de 100 nm (Fig. 4.6d). La agregación de los nanorodillos en la esfera puede deberse a un crecimiento descontrolado resultante del exceso de iones Ag reducidos a nanopartículas que se agregan rápidamente a su superficie.

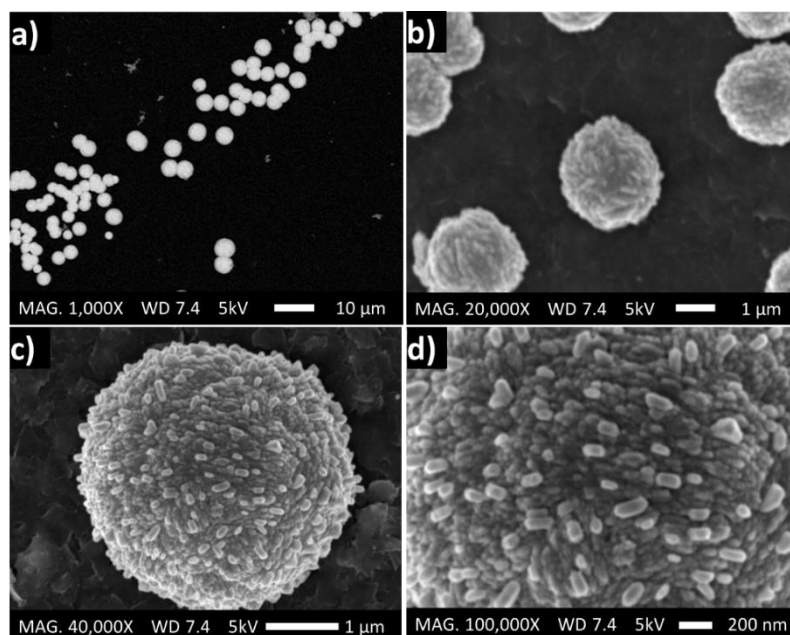


Figura 4.6 Imágenes de MEB a a) 1,000X, b) 20,000X, c) 40,000 X y d) 100,00X de las esferas compactas de plata.

El análisis químico de EDS evaluó la pureza de las esferas, como se muestra en la Fig. 4.7a-c. Las esferas están formadas íntegramente por el elemento plata. El elemento cobre proviene del portamuestras empleado. Estos resultados muestran el uso efectivo del extracto de *Hamelia patens* para obtener autoensamblajes de plata.

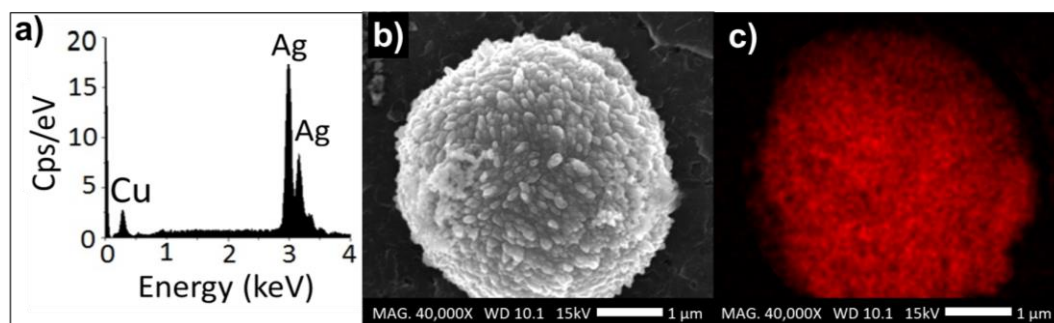


Figura 4.7 a) EDS y micrografías de MEB a 20,000X b) patrón y c) Ag de las esferas compactas de plata

Para conocer la estructura cristalina de las partículas de plata se realizó el análisis de DRX. Se pueden observar los picos en la Fig. 4.8a, que corresponden a la difracción de los planos (111), (200), (220) y (311) de la plata fcc (JCPDS 89-3722). No se identificaron picos relacionados con otras impurezas, lo que comprueba la pureza de las esferas de plata. Estos resultados son consistentes con los anteriores obtenidos mediante el análisis químico (EDS). Para una caracterización estructural adicional de las esferas de Ag fue realizado un análisis mediante microscopía electrónica de transmisión. La imagen de MET de campo oscuro en la figura 4.8b confirmó la morfología esférica de los productos de reacción obtenidos por el extracto de *Hamelia patens*. Además, se presenta el patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED), que indica una estructura policristalina de los agregados. Los anillos que se muestran en el patrón SAED pertenecen a la estructura fcc de Ag, que confirma su crecimiento aleatorio anisotrópico. Estos resultados también concuerdan con los picos mostrados en el patrón de DRX.

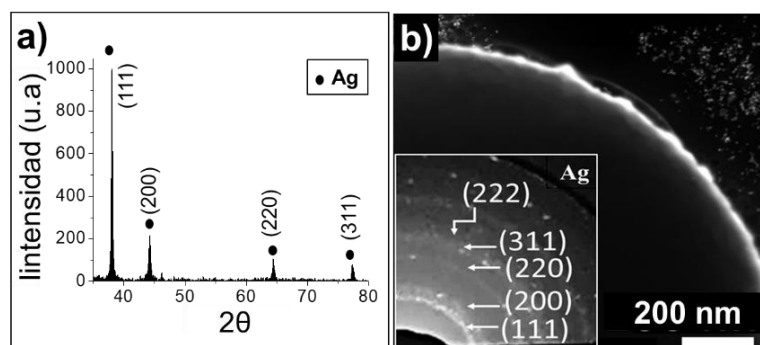


Figura 4.8 a) Difractograma de rayos X y b) Imagen MET y SAED.

Los espectros de análisis de FTIR se realizaron para identificar las biomoléculas localizadas en la superficie y responsables de la reducción de la sal de plata como se muestra en la figura 4.9. La absorción de IR en el primer espectro (Fig. 4.9a) muestra las bandas a: 3420 cm^{-1} , 1622 cm^{-1} y 1060 cm^{-1} que corresponden a los radicales -OH de la vibración de los hidroxilos fenólicos. El pico de absorción localizado a 2926 cm^{-1} , se puede atribuir a las vibraciones de estiramiento de los ácidos carboxílicos (-C=O). Los picos alrededor de 1257 y 779 cm^{-1} se deben a las vibraciones de estiramiento de -COH, y los picos a 1432 y 660 cm^{-1} corresponden, respectivamente, a los compuestos de estiramiento -CH y -NH. La disminución relativa de la intensidad de las bandas de estiramiento fenólicas en el espectro correspondiente a las esferas de Ag (Fig. 4.9b) indica el papel principal de estos compuestos en el mecanismo de bioreducción.

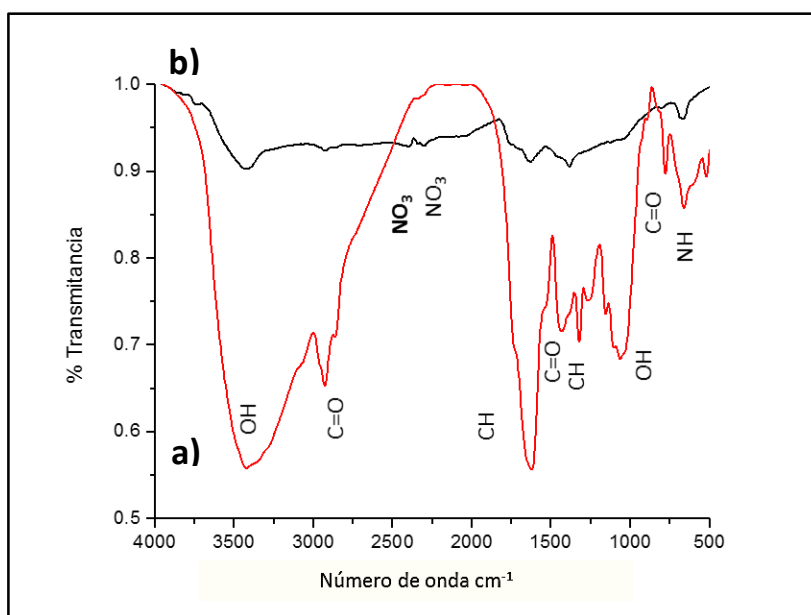


Figura 4.9 Espectro de FT-IR a) extracto y b) de la síntesis de las esferas de Ag.

4.3.1 Actividad catalítica

En la figura 4.10 se ilustran las degradaciones de los colorantes en presencia de las esferas compactas obtenidas en la relación 12:1 por medio del UV-vis. Utilizando diferentes condiciones, ya que se agregaron las esferas en medio coloide y en polvo, se encontró que la reducción de los colorantes era más lenta que para el caso del coloide, obteniendo reducciones de 87% para RhB en 300 min (Fig. 4.10a), 75% para MO en 240 min (Fig. 4.10b) y 90% para MB en 300 min (Fig. 4.10c). En cambio, cuando se usan las partículas en polvo la degradación es de 96% para RhB en 120 min (Fig. 4.10d), 90% para MO en 100 min (Fig. 4.10e) y 98% para MB en 110 min (Fig.

4.10f). Los resultados muestran que la degradación se lleva a cabo más rápidamente cuando se utiliza las esferas en polvo, puesto que al no estar solvatadas las partículas en agua y tener mayor área de contacto resultan más efectivas para la actividad catalítica.

La figura 4.11 ilustra la cinética de degradación de los colorantes para los autoensambles esféricos de Ag. La ecuación 3, estima la tasa de degradación, donde A_t es la absorbancia conocida en t , A_0 es la absorbancia en $t=0$ y t es el tiempo. Las constantes de velocidad (k) catalítica para esferas agregadas en polvo fue 0.0262 min^{-1} para RhB, 0.0240 min^{-1} y 0.0294 min^{-1} para MO y MB. Las k para las esferas utilizadas en coloide fueron 0.0061 min^{-1} para RhB, 0.0062 min^{-1} y 0.0061 min^{-1} para MO y MB.

$$-kt = \text{Ln}\left[\frac{A_t}{A_0}\right] \quad (3)$$

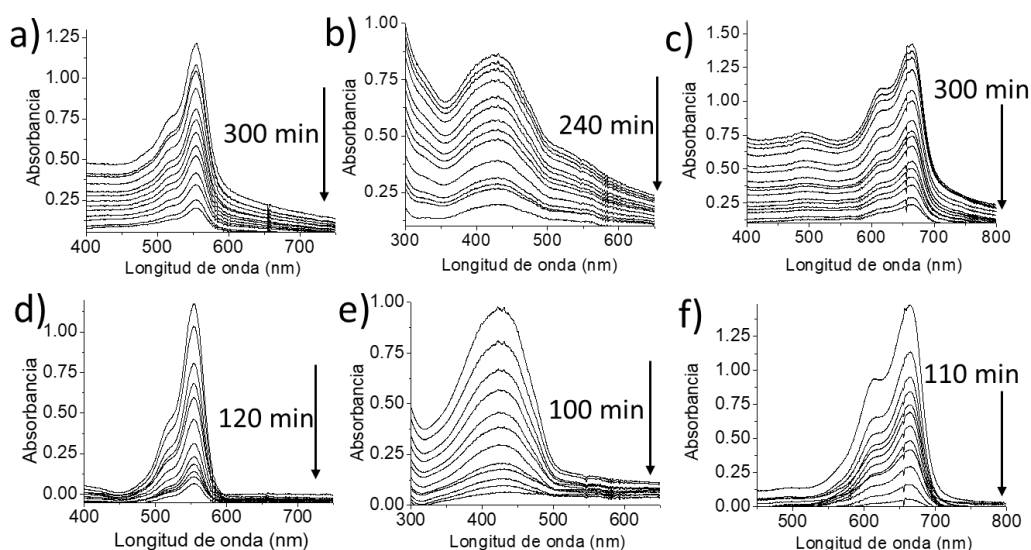


Figura 4.10 UV-vis de las degradaciones de los colorantes RhB, MO y MB de las esferas de plata.

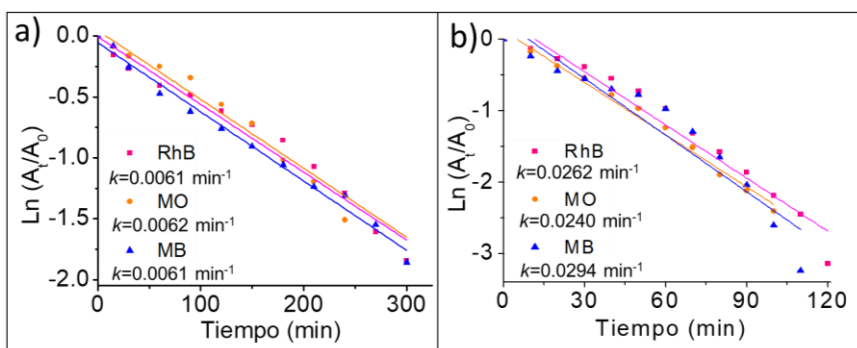


Figura 4.11 Logaritmos y velocidades de degradación de los diferentes colorantes empleando las esferas de Ag en a) coloide y b) polvo.

4.3.2 Voltametría cíclica.

El comportamiento electroquímico de las nanoestructuras se caracterizó en KOH 0.3 M, este estudio ayudará a conocer mejor la actividad catalítica de las estructuras de plata. En la figura 4.12 se observan los voltamperogramas de las esferas de plata sintetizadas a una velocidad de 50 mV/s, en un medio alcalino. En el medio alcalino se registraron picos de oxidación y reducción, esto nos indica que es un sistema reversible, es decir los electrones se transfieren rápidamente.

Como se observa en el gráfico 4.12a, los autoensambles presentan dos picos de oxidación: uno a 290 mV y el otro a 681 mV; también se observan tres picos de reducción a: 573 mV, 226 mV y 113 mV. La presencia de dos picos anódicos es indicativa de la formación de varios tipos de óxidos resultante de un mecanismo de sorción de los iones OH^- . En el barrido inverso se observan los correspondientes picos de reducción de los óxidos anteriormente generados y otro pico que puede deberse a la reducción de oxígeno en el electrolito. Los cuales son atribuidos a la formación de Ag_2O y AgO . Además, con el objetivo de mostrar la estabilidad de las partículas, la figura 4.12b muestra un barrido realizado a diferentes velocidades desde 10 mV/s hasta 250 mV/s.

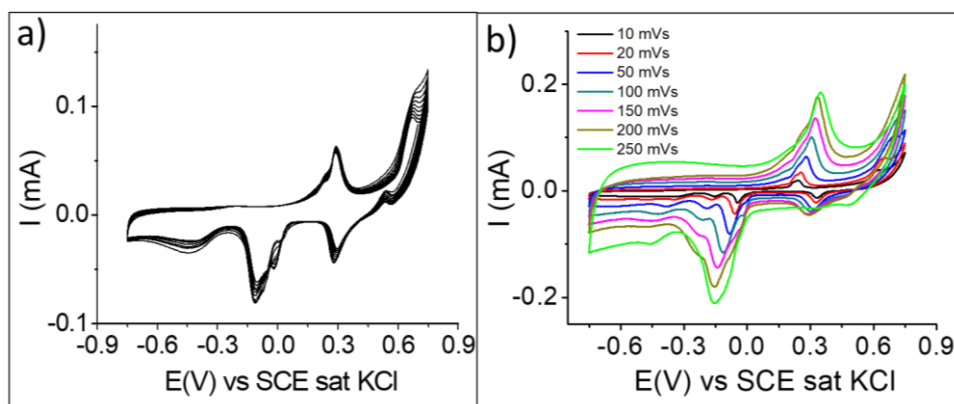


Figura 4.12 Voltametría cíclica de las esferas de plata a a) 50 mV/s por 10 ciclos y b) a diferentes velocidades de 10 a 250 mV/s.

4.3.3 Aplicación en celda solar y como sustrato Raman.

En la Figura 4.13a se muestran las curvas de corriente contra voltaje y parámetros fotovoltaicos de la celda sensibilizada con CdS QDs (blanco) y la celda decorada con las esferas de plata. Aquí podemos observar que el blanco tiene una J_{sc} de 6.5 mA/cm^2 un V_{oc} de 509 mV y un FF de 38% resultando en una eficiencia de 1.28%. Este desempeño es bastante bajo, por lo que al compararse con la celda dopada con las nanoestructuras se obtiene un incremento en J_{sc} de 11.38 mA/cm^2 y

una disminución del Voc a 427 mV y del FF de 35.38%, a pesar de mostrar menor Voc la eficiencia aumento a 1.72%.

La figura 4.13b muestra los espectros de Raman, en donde, el de menor intensidad (color rosa) es el correspondiente a la concentración de 1×10^{-5} M de rodamina b, la cual fue usada como agente marcador debido a sus bandas bien definidas en el espectro. Al analizar la rodamina en la misma concentración, pero usando como sustrato las esferas de plata, es notorio que hay un incremento en las señales, esto indica que la morfología puede ser empleada como sustrato para superficie mejorada Raman.

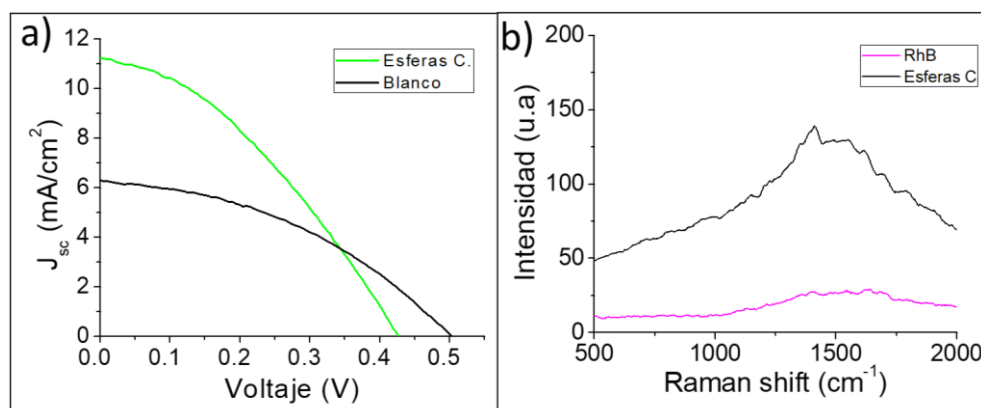


Figura 4.13 a) Curvas J-V de las celdas fotovoltaicas sensibilizadas con QDs y b) Espectro Raman de superficie mejorada de la rodamina b y del sustrato con las esferas compactas de plata.

4.4 Síntesis y caracterización estructural de autoensambles 2D

Las nanoestructuras de autoensamblaje tienen un interés importante en la nanociencia y la nanotecnología, es por ello que esta investigación se centra en el desarrollo de diferentes morfologías por medio de un método fácil de un solo paso. En este apartado, se muestran los resultados en la síntesis de los autoensamblados 2D, especialmente de las morfologías esférica, dendrítica y tipo flor, además se destaca la evaluación de sus aplicaciones y propiedades.

4.4.1 Esferas porosas

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis), es un método indirecto pero muy eficiente y rápido para examinar la evolución de la reacción de bio-reducción de las nanoestructuras de Ag. Los resultados en la figura 4.14 muestran los espectros de UV-vis, que corresponden a una muestra con las siguientes características, una concentración 10 mM de AgNO_3 , una concentración de 1.6% p/v de extracto y relación volumétrica de 10:1 de sal-extracto. Las curvas de absorción presentes en

los espectros se encuentran en el rango 350-550 nm, que típicamente corresponde a la resonancia del plasmón en la superficie (SPR) de las AgNPs, cuyo máximo de la banda se encuentra aproximadamente a 485 nm. De igual forma, se observa que el ancho del pico aumenta, conforme el tiempo transcurre, esta situación se atribuye a una amplia distribución de tamaño presente en las nanoestructuras, en donde cambian las condiciones de la resonancia del plasmón superficial debido a las diferencias de confinamiento cuántico.

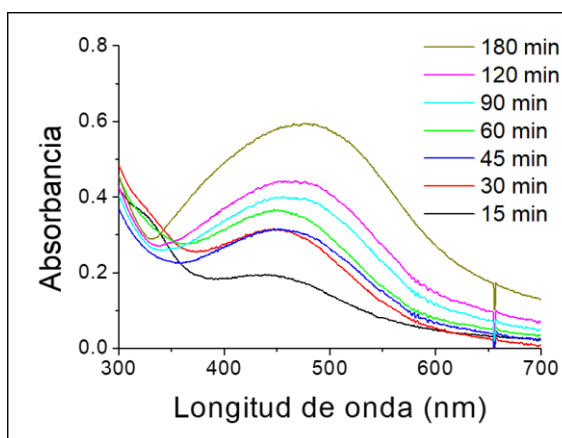


Figura 4.14 UV-vis de las esferas porosas de plata en función del tiempo de reacción

La figura 4.15a-d muestra imágenes de MEB de las estructuras autoensambladas de plata preparadas con el extracto de *Hamelia patens* después de un día de reacción, empleando 1.6% p/v del extracto, a una concentración de 10 mM de AgNO_3 y una relación volumétrica 10:1 de sal-extracto. Las partículas tienen una morfología semiesférica de tamaño promedio de 1.8 μm con una distribución de tamaño relativamente homogénea, que se encuentra entre 1.5 y 2 μm . La imagen ampliada (Fig. 4.15c-d) revela una esfera conteniendo poros alargados, cuyos tamaños se encuentra entre 20 y 30 nm, los mismos que se encuentran entrelazados con pequeñas láminas de Ag, (de acuerdo a los estudios realizados de UV-vis), cuyo espesor es de 20 nm, que por lo tanto, constituyen una matriz de un nanomaterial tipo 2D autoensamblado. Por lo tanto, estos autoensamblajes exhiben una separación nanométrica entre capas laminares cuya porosidad y superficie, puede quedar disponible para posibles aplicaciones catalíticas. Investigaciones anteriores han sintetizado estructuras similares utilizando aminoácidos [55], bacterias [54], y proteínas [82].

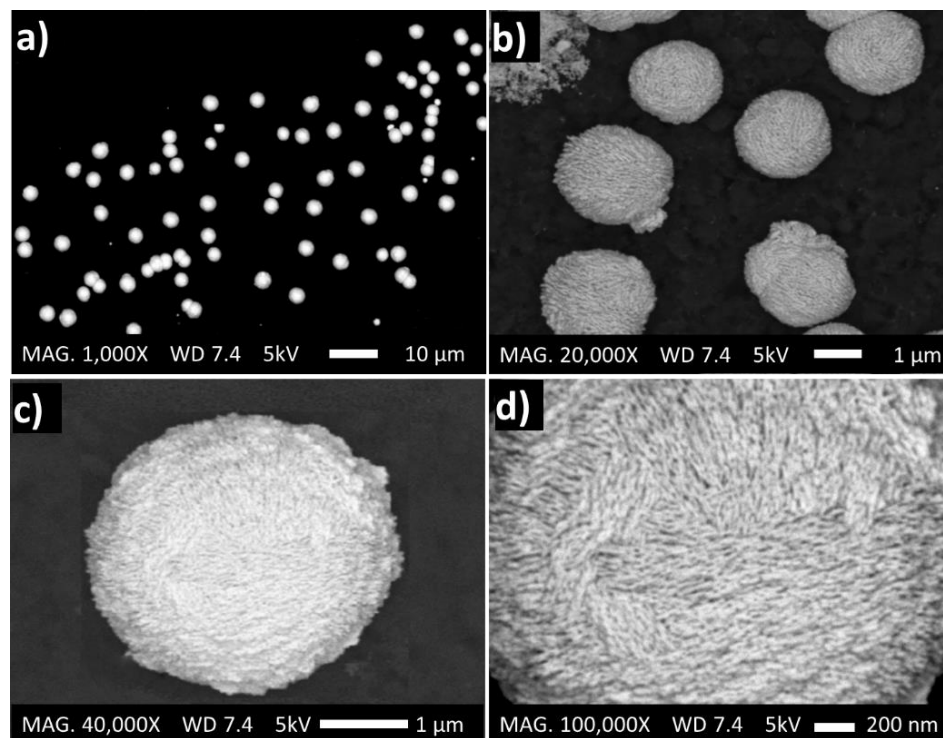


Figura 4.15 Imágenes de MEB de las esferas porosas de plata a diversas ampliaciones: a) 1,000X, b) 20,000X, c) 40,000 X y d) 100,000X.

El análisis químico realizado por EDS evaluó la pureza de las esferas, como se muestra en la figura 4.16, en la cual se presenta el análisis químico puntual (a), la imagen en gris (b) y la imagen del mapeo de composición (c). Como se aprecia, las esferas están formadas íntegramente por Ag. El elemento cobre que aparece en el espectro proviene del portamuestras. Estos resultados indican que el extracto acuoso de la planta *Hamelia patens*, es efectivo para obtener autoensamblajes de plata en un solo paso combinado esto a través de un método de síntesis ecoamigable.

Al comparar este tipo de esfera con la obtenida en la sección anterior (4.3) que se presentó en la figura 4.6, es notable que los cambios de morfología ilustran la influencia de la relación volumétrica de nitrato de plata/extracto de planta en la reacción de biorreducción. Esto es, a mayor relación volumétrica, se presenta mayor compactación en el autoensamblaje de plata, esto se debe a la mayor cantidad de sal precursora reducida, y consecuentemente una mayor difusión de átomos hacia la superficie de crecimiento.

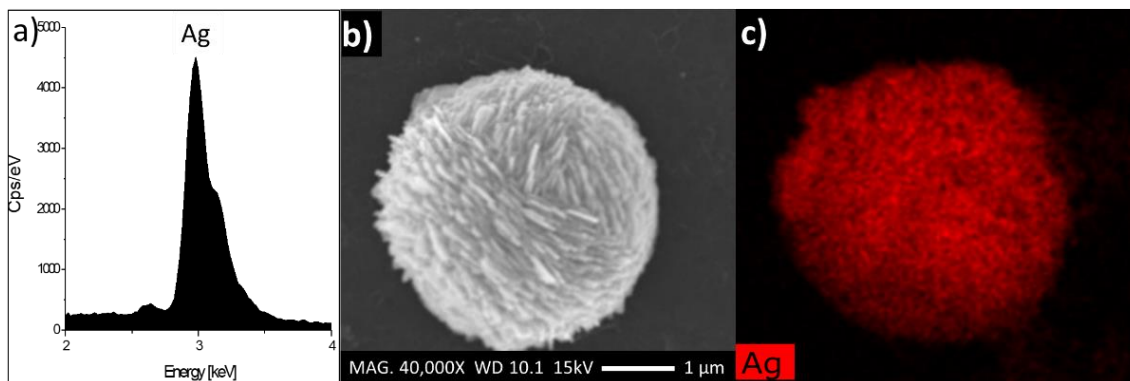


Figura 4.16 EDS y mapeo químico de las esferas sintetizadas a) análisis puntual y b-c) mapeo químico realizado a 20,000X.

Para conocer la estructura cristalina de las esferas sintetizadas se realizó la técnica de difracción de rayos X. La figura 4.17 presenta el patrón de DRX de las esferas porosas de Ag. En el DRX se muestran cuatro picos pertenecientes a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) de la estructura cristalina fcc de la Ag (JCPDS 01-0051). Para propósitos de comparación se encuentra que en un cristal perfecto, el valor de la relación de intensidad entre los picos $I_{(111)}/I_{(200)}$ debe ser 2.2. En cambio, el patrón experimental actual, presentó una proporción de 3.3, lo que indica que los planos (111) de la plata muestran orientación cristalográfica. Estos resultados sugieren que las nanoestructuras esféricas estarían creciendo a lo largo de los planos (111) los cuales son de baja energía superficial y se presentan como resultado de una rápida reducción.

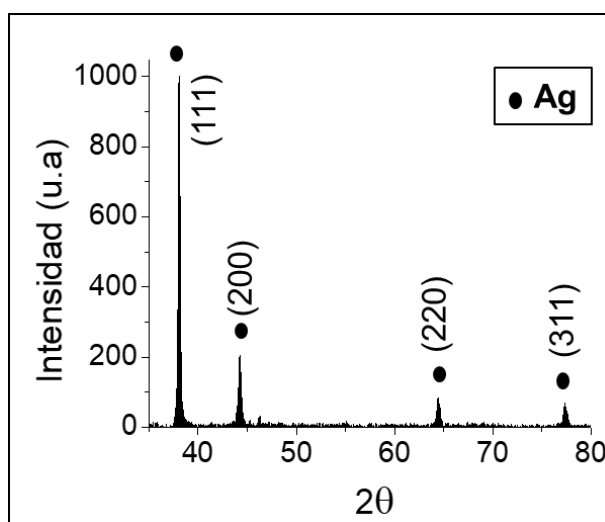


Figura 4.17 Patrón de DRX de las esferas porosas de plata.

Para identificar las biomoléculas localizadas en la superficie y responsables de reducir la sal de plata, se realizó el análisis estructural por la técnica de FT-IR como se muestra en la figura 4.18.

La absorción IR del extracto de la planta de *Hamelia patens* (Fig. 4.18a) muestra una banda ubicada en 2926 cm^{-1} perteneciente al grupo funcional C=O representante de los compuestos flavonoides presentes en el extracto. Las bandas de absorción situadas en 1622 y 1432 cm^{-1} corresponden a la tensión del C=O y la flexión de CH atribuidos al grupo CH_2 de las cetonas. El pico observado en 1267 cm^{-1} corresponde a los fenoles y el situado en 1062 cm^{-1} corresponde al grupo de los alcoholes. Mientras que, las bandas en 779 y 660 cm^{-1} , pertenecen respectivamente, a los flavonoides y las aminas secundarias (-NH-).

Después de la reacción, la disminución relativa de la intensidad en las bandas asignadas a los fenoles, en el espectro correspondiente a las esferas de Ag (Fig. 4.18b), indicó el papel principal de estos compuestos en el mecanismo de síntesis. Mientras que, la permanencia en el espectro, de los grupos funcionales -C=O, -CH y -OH sugiere su participación en la estabilización o dirección en el crecimiento de las especies.

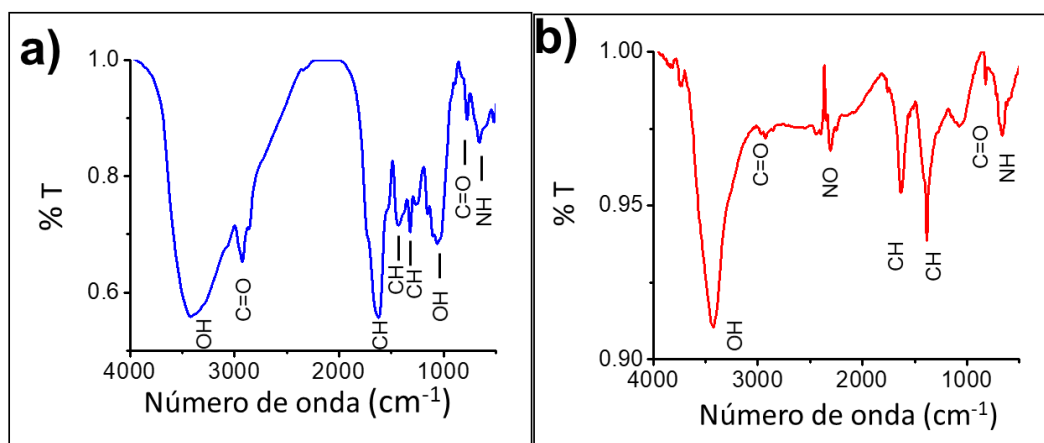


Figura 4.18 FT-IR de las esferas porosas de plata, a) extracto acuoso de *Hamelia patens* y b) espectro de los productos después de la reacción.

4.4.1.1 Voltametría cíclica.

Para conocer el comportamiento electroquímico de las esferas de plata sintetizadas se realizaron voltamperogramas, que se presentan en la figura 4.19. Estos fueron registrados a una velocidad de 50 mV/s , en un medio alcalino. Como se observa en el gráfico 4.19a, los autoensambles presentan tres picos de oxidación ubicados en 218 mV , 286 mV y 674 mV ; también se observan tres picos de reducción en 118 mV , 319 mV y 573 mV . Durante el barrido inverso se observan picos de la reducción de los óxidos Ag_2O , AgO y otro atribuido al oxígeno presente en el electrolito.

Además, con el objetivo de analizar la estabilidad de las partículas, la figura 4.19b muestra un barrido realizado a diferentes velocidades que van desde 10 mV/s hasta 250 mV/s, en cuyas curvas los picos son consistentes a los observados en el gráfico a 50 mV/s, con la diferencia, que al estar 2 picos tan cercanos de la oxidación encontrados en 218 y 286 mV, se dificulta la distinción entre ambos, conforme aumenta la velocidad de barrido, aunque hay un ligero ensanchamiento en el ubicado a 286 mV.

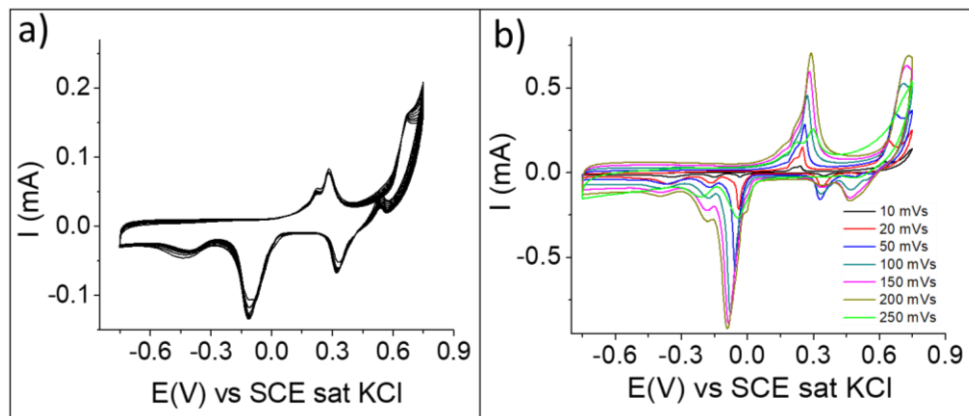


Figura 4.19 Voltamperograma de las esferas de plata porosas: a) 50 mV/s por 10 ciclos, y b) diferentes velocidades de 10 a 250 mV/s.

4.4.1.2 Actividad catalítica

Con la finalidad de probar la actividad catalítica de las esferas porosas, fueron realizados estudios de la degradación de los colorantes MB, MO y RhB. En la figura 4.20 se observan las degradaciones de los colorantes, monitoreadas por medio de espectroscopía de UV-vis, en presencia de las esferas porosas obtenidas con la relación volumétrica 10:1 de sal-extracto. Estos estudios fueron realizados empleando las esferas en polvo y en una solución coloidal. Se obtuvieron degradaciones en la solución coloidal del 88% para RhB en 180 min (Fig. 4.20a), 82% para MO en 150 min (Fig. 4.20b) y 91% para MB en 150 min (Fig. 4.20c). En cambio, cuando se usan las esferas en polvo la degradación se llevó a cabo más rápidamente obteniendo las siguientes degradaciones 97.5% para RhB en 90 min (Fig. 4.20d), 92.5% para MO en 70 min (Fig. 4.20e) y 98.6% para MB en 80 min (Fig. 4.20f).

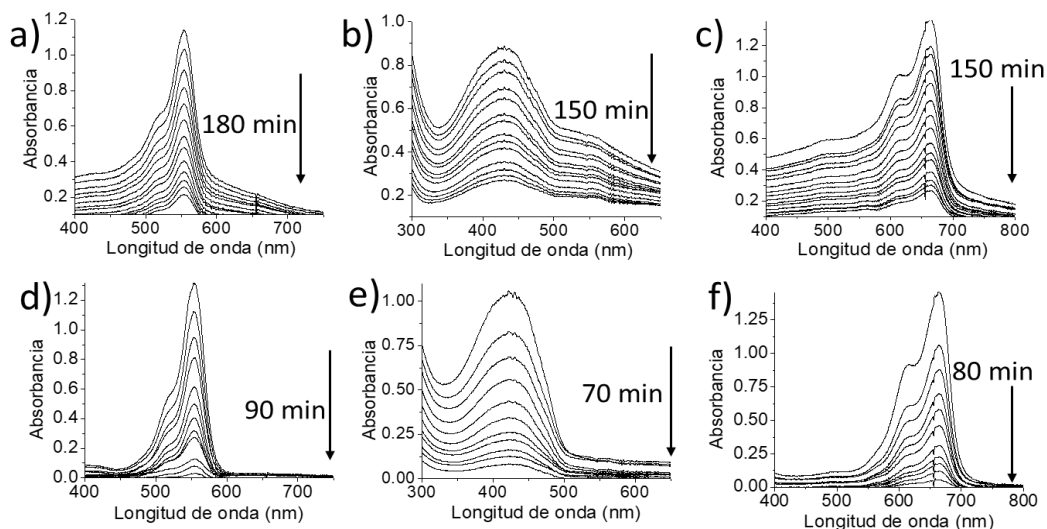


Figura 4.20 Espectros de UV-vis de las degradaciones de los diferentes colorantes en presencia de las esferas de plata presentes en forma coloidal, a) RhB, b) MO y c) MB. Espectros de UV-vis de las esferas presentes en forma de polvos d) RhB, e) MO y f) MB.

La figura 4.21 ilustra la cinética de degradación de los colorantes para las esferas utilizadas en polvo, cuyas constantes de velocidad catalítica (k) fueron: 0.0448 min^{-1} para RhB, 0.0422 min^{-1} para MO y 0.0455 min^{-1} para MB. Las constantes de velocidad para las esferas utilizadas en coloide fueron 0.0262 min^{-1} para RhB, 0.0240 min^{-1} y 0.0294 min^{-1} para MO y MB, respectivamente. De manera similar, las velocidades de reacción fueron mayores para las esferas empleadas en polvo que de forma coloidal. Como se esperaba, al comparar los resultados obtenidos entre las esferas más compactas de la relación 12:1, con las esferas porosas de la relación 10:1, los resultados de degradación fueron mejores para las esferas porosas, lo que se atribuye a la mayor exposición de área de superficie y sitios activos para el proceso de la degradación.

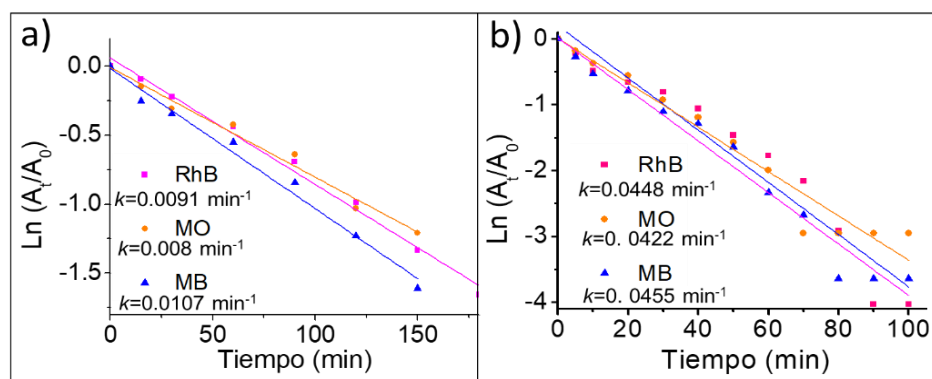


Figura 4.21 Curvas del logaritmo de las velocidades en función del tiempo, mostrando la cinética de degradación de los colorantes RhB, MO y MB empleando las esferas de plata en dos medios, a) coloide y b) polvo.

4.4.1.3 Actividad antibacteriana

Otra propiedad importante en las nanoestructuras de plata es su intrínseca actividad bactericida, es por ello que los autoensambles esféricos fueron evaluados para las bacterias *E. coli* y *S. aureus*. En la figura 4.22 se presentan los resultados de la etapa final después de 24 h de incubación, en el antibiograma de las esferas contra las bacterias de tipo gram-positivo y gram-negativo, y se observa la distribución de los discos impregnados con las concentraciones de 1 ppm hasta 150 ppm de las partículas. Para conocer si el extracto mostraba algún efecto bactericida que potenciará el efecto inhibitorio de las esferas de Ag, se analizó su interacción con las bacterias *E. coli* y *S. aureus*, cuyos resultados se presentan en la figura 4.22a, d, respectivamente. Después de las pruebas realizadas se observó, que no hay ninguna interacción y que las bacterias crecieron sobre el disco. Además, para ilustrar que tampoco se presenta alguna interacción con el papel filtro este se empleó como disco de control, mostrando los resultados negativos en la misma figura.

La figura 4.22 b-c presenta los halos inhibitorios de la actividad antibacteriana de las esferas porosas contra la bacteria *S. aureus*. A partir de la concentración de 20 ppm, se presenta un pequeño halo inhibitorio que indica el efecto bactericida por parte de las esferas, el rango del halo fue de 8-10.5 mm.

Para el caso de la bacteria de tipo gram-negativa *E. coli*, la actividad que se obtuvo con las partículas esféricas (Fig. 4.22 e-f) mostró un halo de inhibición que comenzó en la muestra a la concentración de 20 ppm y que aumentó conforme la concentración de las esferas se incrementó, el rango del halo fue de 8-11.5 mm. Es evidente que las partículas tuvieron un mayor efecto bactericida para la bacteria de tipo gram-negativa, esto se reporta al tipo de estructura en su pared celular, la cual es más sensible a la actividad bactericida de la plata [83, 84].

Para la cuantificación de la actividad in vitro de las partículas, se evalúa habitualmente mediante algunas de las variantes de los métodos de dilución, en este caso por la concentración mínima inhibitoria (MIC, por sus siglas en inglés), la cual se ha establecido como un estándar que evalúa susceptibilidad antimicrobiana; además de confirmar resistencias inusuales, da respuestas definitivas cuando el resultado obtenido por otros métodos es indeterminado.

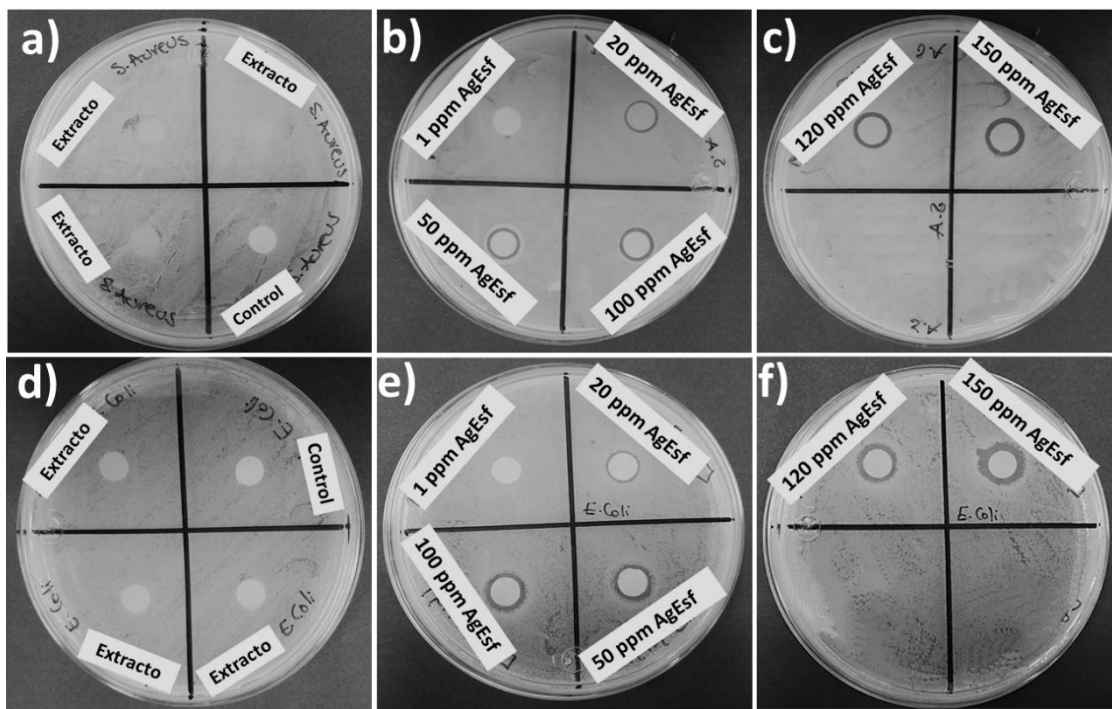


Figura 4.22 Antibiograma contra la bacteria *S. aureus* empleando a) el extracto de *Hamelia patens*, b-c) las esferas de plata y el antibiograma contra la bacteria *E. coli* utilizando d) el extracto de *Hamelia patens* y e-f) las esferas de plata.

En la figura 4.23 se ilustra el barrido de concentraciones que se realizó con las esferas desde 1 hasta 20 ppm, se eligieron estas concentraciones, debido a que a la concentración de 20 ppm en la prueba de Kirby-Bauer se distingue un pequeño halo de inhibición, entonces, para conocer a partir de cual concentración comienza la inhibición se realizan diluciones con referencia a esa concentración (20 ppm), en este caso se utilizó 15, 5 y 1 ppm.

En la figura 4.23a se observa la turbidez (0.5 McFarland) de la solución control de la bacteria *S. aureus*, en seguida se observa que a 1 y 5 ppm hay turbidez en la solución, en 15 y 20 ppm la solución se torna cristalina, esto nos indica que no hay crecimiento de bacteria en esas concentraciones. Para corroborar si hay o no crecimiento de bacteria en cada uno de los tubos, se incubó por 24 h una gota de cada concentración en una caja con agar (Fig. 4.23b), a partir de 15 ppm, las esferas de plata presentan inhibición de la bacteria, ya que al incubarlo no creció ninguna colonia en la caja Petri, a diferencia de las concentraciones más bajas de 5 y 1 ppm.

Para el caso de la bacteria *E. coli* (Fig. 4.23c), se preparó una solución control con la escala de turbidez 0.5 y se evaluaron las mismas concentraciones que para el caso anterior, con ello se determinó que su MIC se encuentra después de las 15 ppm, al probar esa concentración agregándola

al medio con agar desarrollo colonias de bacterias en el área donde se colocó la gota con solución, indicativo que no hay actividad bactericida de las partículas. Entonces estos resultados indican que la bacteria *S. aureus* presenta una MIC menor, siendo un proceso bactericida más sensible en la presencia de las esferas porosas.

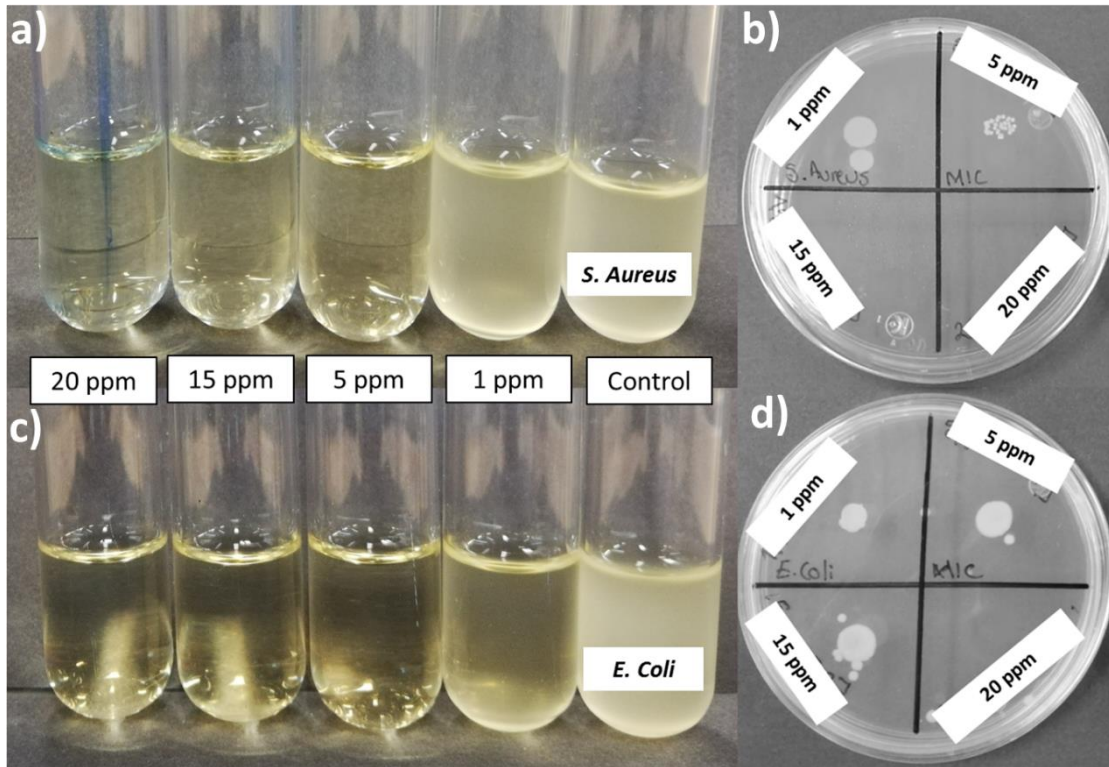


Figura 4.23 Concentración mínima inhibitoria para las esferas de plata a 1, 5, 15 y 20 ppm para a-b) *S. aureus* y c-d) *E. coli*.

4.4.1.4 Aplicación en celdas solares y como sustrato Raman

Como parte de las propiedades a evaluar, las esferas de plata se utilizaron para dopar celdas sensibilizadas con CdS QDs. En la Figura 4.24a se muestran las curvas de corriente contra voltaje de la celda usada como blanco y la celda decorada con las esferas de plata. Se aprecia que el blanco tuvo una menor eficiencia siendo de 1.28%, dado que los valores de J_{sc} , V_{oc} y FF fueron 6.5 mA/cm², 509 mV y 38%, respectivamente. Al compararse con la celda decorada con los autoensambles se obtiene un incremento en J_{sc} de 11.08 mA/cm² y una disminución del V_{oc} a 467 mV y del FF de 46.28%. A pesar de mostrar una disminución en el V_{oc} la eficiencia aumentó a 2.39%, siendo un excelente indicativo para la aplicación de estructuras de plata en celdas solares, ya que es casi el doble de la eficiencia inicial.

Otra aplicación recientemente investigada y aplicada aquí fue usar las esferas porosas de Ag como sustrato Raman de superficie mejorada. La figura 4.24b muestra los espectros Raman, en donde, la línea de color rosa es el correspondiente a la concentración de 1×10^{-5} M de RhB, la cual fue usada como agente marcador debido a sus bandas bien definidas en el espectro. Al analizar esta concentración de RhB, sin embargo, empleando las esferas de plata como sustrato, fue evidente el incremento en la señal por un factor de 4, esto indica que la morfología puede ser empleada como sustrato para superficie mejorada Raman en el caso de RhB.

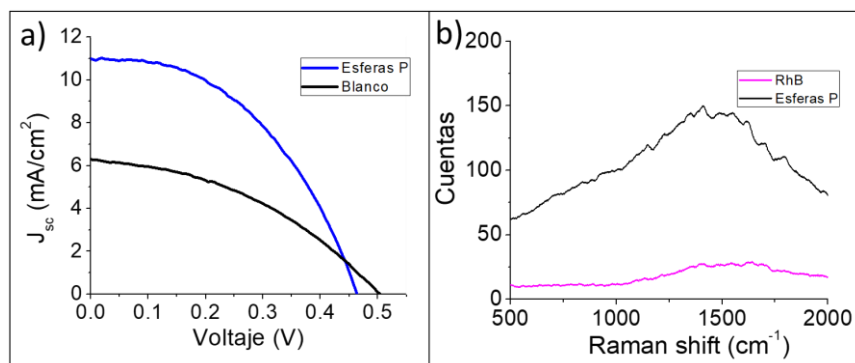


Figura 4.24 a) Curvas J - V de las celdas fotovoltaicas sensibilizadas con QDs y b) Espectro Raman de superficie mejorada de la rodamina b y del sustrato con las esferas porosas de plata.

4.4.2 Nanodendritas y nanoárboles de Ag.

Las propiedades de los nanomateriales dependen en gran medida de los tamaños, formas, dimensionalidad y morfología, fundamentales para sus aplicaciones [85, 86]. Se ha dedicado mucha investigación a los nanomateriales dendríticos de metales nobles con una estructura y morfología controladas para el desarrollo de sus aplicaciones [87, 88]. Es por ello que en este trabajo se logró sintetizar y analizar la formación de dos tipos de estructuras dendríticas, las más pequeñas nombradas nanodendritas y las de una dimensión mayor nombradas como nanoárboles. Estas estructuras se sintetizaron empleando los mismos parámetros experimentales, no obstante, cada una fue obtenida dependiente del tiempo de reacción. En el caso de las nanodendritas los análisis son llevados a cabo en la primera hora de reacción y correspondientemente los nanoárboles fueron sintetizados después de un día de reacción.

Los primeros estudios de los productos sintetizados a una hora de reacción fueron analizados a temperatura ambiente mediante MEB, utilizando 10 mM AgNO₃ y 1.6% p/v del extracto de *Hamelia patens* en una relación volumétrica de 5:1, respectivamente. La figura 4.25a muestra una

imagen MEB de bajo aumento que ilustra la gran densidad de dendritas de plata preparadas. La figura 4.25b-c muestra imágenes de mayor aumento que indican tamaños uniformes de hasta 1.5 μm de las nanodendritas, que consisten en múltiples ramas que crecen en una orientación aleatoria. Investigaciones anteriores muestran dendritas de plata con tamaños similares entre 1 y 2 μm [89, 90]. Otros estudios informan que las dendritas de Ag exhiben estructuras homogéneas y longitudes de la rama de aproximadamente 850 nm [91].

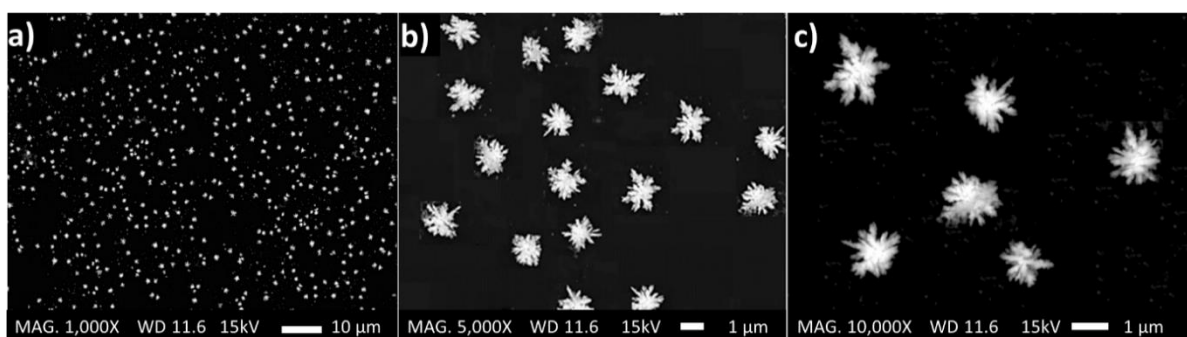


Figura 4.25 Micrografías de MEB de las nanodendritas de plata a) 1,000X, b) 5,000X y c) 10,000X.

La figura 4.26a muestra una imagen de MEB de gran aumento que indica que las muestras están compuestas por varios copos agregados que contienen puntas nanométricas. El análisis de mapeo químico de EDS (Fig. 4.26b-c) demuestra solo la presencia del elemento Ag, lo que ilustra la pureza del producto.

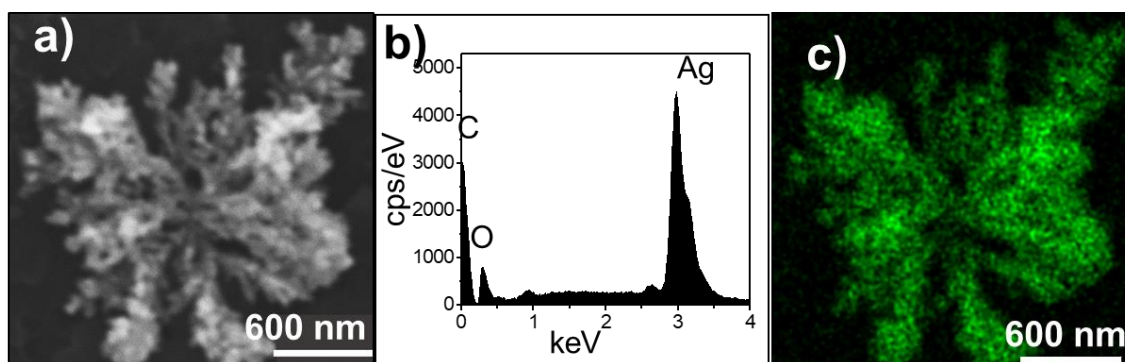


Figura 4.26 Nanodendritas de plata a) imagen MEB, b) EDS y c) mapeo químico

La figura 4.27a muestra los espectros de absorción UV-vis de las nanodendritas de Ag en función del tiempo de reacción, ilustrando picos de absorción en el rango de 370-560 nm, cuyo máximo aparece a 485 nm perteneciente a la resonancia de plasmón de superficie (SPR) de la plata [92]. La banda SPR se va ensanchando e incrementando su intensidad conforme la reacción avanza debido a la cantidad de partículas formadas y a las diferencias de tamaño de los brazos de las nanodendritas

que muestran un diferente confinamiento cuántico en las nanoestructuras autoensambladas [93-95].

La figura 4.27b ilustra un patrón de DRX que corresponde a las estructuras sintetizadas con picos situados en las posiciones angulares: 38.1, 44.2, 64.5 y 77.4, que están indexadas a los planos de la plata fcc (111), (200), (220) y (311), respectivamente (JCPDS # 65-2871).

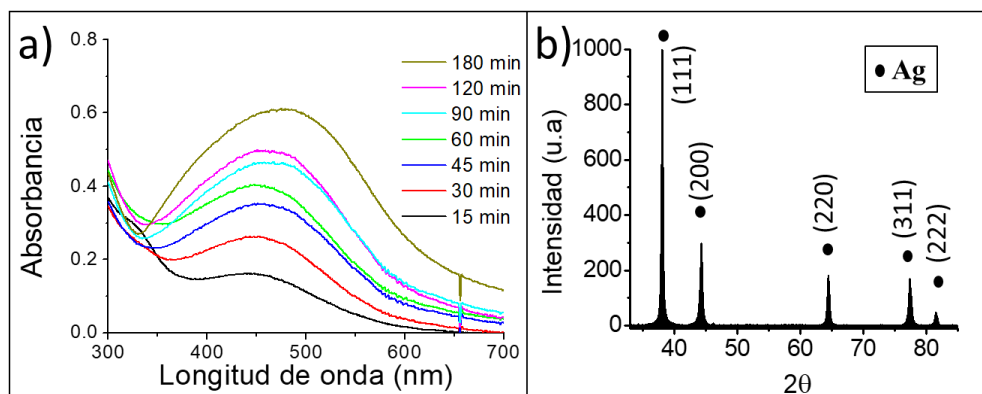


Figura 4.27 a) Espectro de UV-vis a diferentes tiempos de reacción y b) DRX de las nanodendritas de plata.

En la figura 4.28 se muestra una imagen MET de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) de una nanodendrita de plata con un tamaño de aproximadamente 1,5 μm formada por brazos autoensamblados. La longitud y el ancho promedio de las ramas son de aproximadamente 800 nm y 300 nm, respectivamente. Comparando esta micrografía MET con la imagen MEB anterior (Fig. 4.27a), las unidades nanoestructurales aparecen bien definidas en esta imagen formando dendritas. La imagen MET de campo claro (Fig. 4.28b) muestra que las puntas de las ramas presentan un tamaño nanométrico. Además, el patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) mostrado en la figura 4.28c exhibe una naturaleza policristalina de la muestra con anillos indexados a los planos (111), (200) y (220) de la estructura fcc de Ag. El carácter policristalino de las dendritas indica una desorientación generalizada de los cristales que componen el producto. La figura 4.28d ilustra una micrografía de transmisión de alta resolución (HRTEM) de las puntas dendríticas. La transformada rápida de Fourier (FFT) de la imagen muestra un espaciamiento interplanar de 0.2239 nm y 0.1986 nm correspondientes a los planos (111) y (200), respectivamente, de la estructura fcc de Ag. Estos hallazgos están de acuerdo con los obtenidos en los análisis de MEB y DRX.

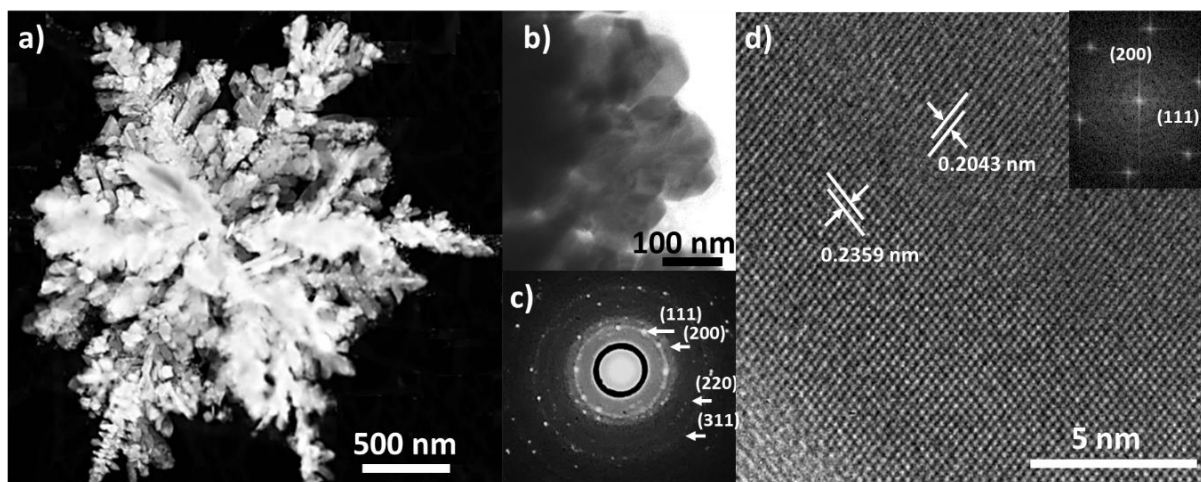


Figura 4.28 Caracterización mediante MET de las nanodendritas de plata, a) imagen HAADF-TEM, b) imagen campo claro, c) patrón SAED, y d) imagen HRTEM (FFT).

La figura 4.29 muestra el área superficial específica medida utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller. Las nanodendritas mostraron una superficie de $35.69 \text{ m}^2/\text{g}$. Otras investigaciones sobre estructuras autoensambladas mostraron valores más bajos de $6.08 \text{ m}^2/\text{g}$ [96] y $3.46 \text{ m}^2/\text{g}$ [97]. El tamaño de dendrita menor ($1.5 \mu\text{m}$) obtenido con *H. patens* en comparación con otras investigaciones que obtuvieron tamaños de 5 y $6 \mu\text{m}$ empleando 50 mM de AgNO_3 [96, 97], se atribuye a la concentración menor de sal precursora (10 mM) utilizada en este trabajo, lo que supone un menor espacio entre las ramas aumentando la superficie en el producto. Es fundamental señalar que un área superficial elevada conduce a mejores aplicaciones catalíticas.

La distribución del tamaño de los poros fue calculada mediante la ecuación de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) que mostró un valor de aproximadamente 2.8 nm. Las curvas de adsorción-desorción indican una isoterma de tipo IV [98]. Las nanodendritas de Ag sintetizadas son mesoporosas y tienen adsorción de múltiples capas donde los poros se originan en los espacios intermedios entre los brazos interconectados de la estructura autoensamblada.

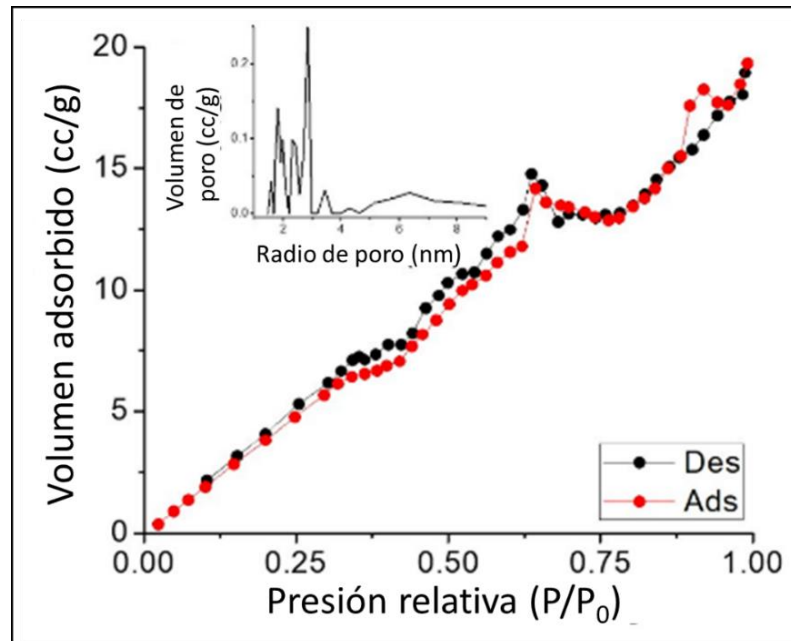


Figura 4.29 Isotherma de adsorción-desorción de N_2 de las nanodendritas, distribución de tamaño de los poros (Fig. anexa).

4.4.2.1 Actividad catalítica

Se analizaron las propiedades catalíticas de las nanodendritas en medio polvo y coloide bajo condiciones ambientales como se muestra en la figura 4.30. Los picos característicos de los colorantes se producen a 664, 555 y 432 nm para el azul de metileno (MB), la rodamina B (RhB) y el naranja de metilo (MO), respectivamente. A partir de los espectros UV-vis, el pico de absorbancia de los colorantes disminuyó a medida que pasaba el tiempo en la reacción redox. Para el caso de las nanodendritas de plata al emplearse en medio coloide los tiempos se prolongaron hasta las 24 h obteniendo eficiencias para RhB de 85%, para MO de 85% y para MB de 90%. En cambio, al evaluar los valores de degradación empleando el polvo de las nanodendritas, los tiempos y las eficiencias se incrementaron a: MB 98%, RhB 96% en 180 min y MO 93% en 150 min. Las nanodendritas de Ag en polvo tienen un tiempo de degradación razonablemente corto.

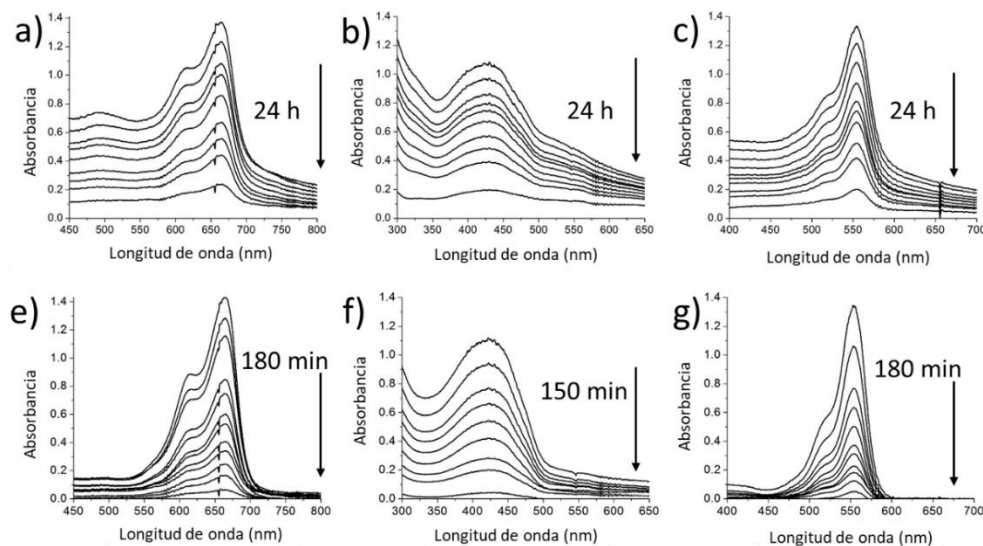


Figura 4.30 UV-vis de las degradaciones con las nanodendritas en coloide de los colorantes a) MB, b) MO, c) RhB y empleando las partículas en polvo para e) MB, f) MO y g) RhB.

La figura 4.31 ilustra la cinética y la velocidad de degradación de los tintes. El modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) se aplicó según la ecuación de pseudo-primer orden para comparar la cinética de reacción de las degradaciones del tinte. (k): $\ln [A_t / A_0] = -kt$, donde A_t es la absorbancia a t conocido, A_0 es la absorbancia en $t=0$ y t es el tiempo [99]. Las constantes de velocidad para las nanodendritas utilizadas en coloide: 1.05×10^{-3} , 1.34×10^{-3} y $1.39 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para RhB, MO y MB, respectivamente. En el caso de las nanodendritas empleadas en polvo las k que se registraron: 0.0184 , 0.0202 y 0.0185 min^{-1} para RhB, MO y MB, respectivamente. La actividad catalítica que poseen las nanodendritas se debe a su estructura de ramificaciones múltiples, y la gran área superficial que proporciona sitios más activos para favorecer la degradación del tinte [91, 96, 100], por ello la velocidad es mayor para las partículas en polvo que en las empleadas en coloide.

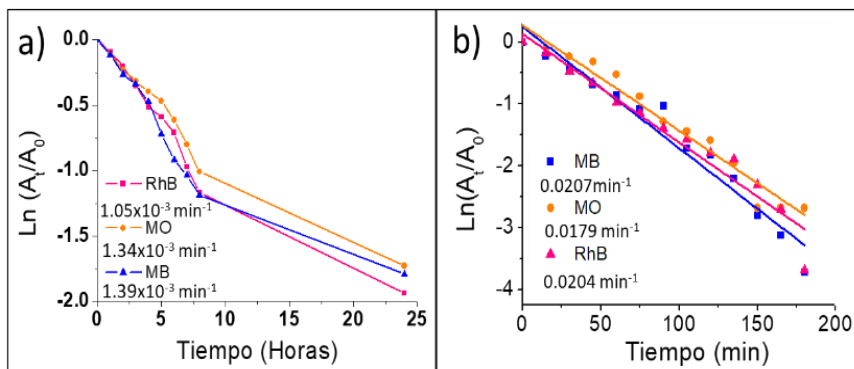


Figura 4.31 Gráficas de los logaritmos de degradación y velocidades de los colorantes empleando las nanodendritas en a) coloide y b) polvo.

En este trabajo se investigó la influencia de los parámetros como la concentración y la relación volumétrica tanto de la sal precursora como del extracto, no obstante, otro punto importante al analizar el desarrollo de estas estructuras autoensambladas es el tiempo de reacción. Para el caso específico de la morfología dendrítica registrada empleando 10 mM AgNO_3 y 1.6% p/v del extracto de *Hamelia patens* en una relación volumétrica de 5:1, respectivamente, se evaluó la reacción después de 24 h, las nanodendritas que se observaron en un principio, habrían crecido transformándose a los denominados nanoárboles o estructuras de tipo fractal.

En primera instancia la caracterización de las estructuras tipo árbol se realizó mediante MEB. La figura 4.32a muestra una imagen de bajas ampliaciones que revela morfologías crecidas con una orientación aleatoria e integradas con nanoplacas hexagonales al final de las ramas. La figura 4.32b-c muestra imágenes de MEB de mayor aumento, correspondientes a una sola dendrita de un tamaño de hasta 10 μm de longitud. Los brazos dendríticos consisten de láminas hexagonales semiorientadas con tamaños de 300 nm y espesor de 50 nm (Figura 4.32d). Esto es un hallazgo importante, ya que para producir fractales generalmente se emplean métodos sintéticos fuera de equilibrio y en dos pasos [101, 102], mientras que, en esta investigación se obtienen en un solo paso y a través de un método verde.

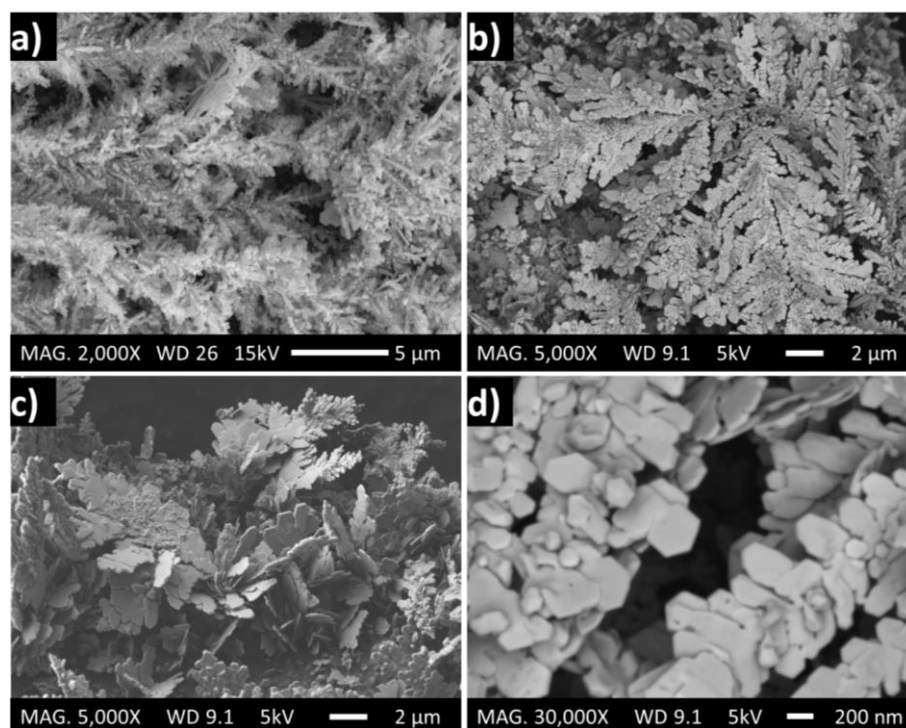


Figura 4.32 Imágenes de MEB de los nanoárboles de plata a diferentes ampliaciones: a) 2,000X, b-c) 5,000X y d) 30,000X.

Para determinar la composición química de la estructura dendrítica, la figura 4.33a-b presenta el análisis puntual y de mapeo químico obtenidos mediante EDS, en donde se aprecia únicamente la presencia del elemento plata, lo cual confirma la reducción efectiva de los nanoárboles de plata mediante el extracto acuoso de *Hamelia patens*. La figura 4.33c presenta el patrón de DRX que evalúa la cristalinidad de los nanoárboles. Los picos situados a 2θ : 38.1, 44.3, 64.4 y 77.5 ° fueron indexados a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) correspondientes a la plata fcc (JCPDS # 004-0783). Esto también confirma la composición química y estructura cristalina de los nanoárboles de Ag.

De acuerdo con las relaciones de intensidad correspondientes a las reflexiones $I_{(111)}/I_{(200)}$, se encuentra que el valor teórico debe ser 2.5 (tarjeta PDF #004-0783). El patrón de DRX experimental, mostró una proporción medida de 4.8 para las dendritas sintetizadas, lo que sugiere que las nanohojas componiendo la estructura podrían estarse desarrollando en los planos (110). La figura 4.33d ilustra el espectro UV-vis de los nanoárboles de Ag. La banda de absorción SPR correspondiente a la Ag, varía de 350 a 550 nm con un máximo ubicado en 485 nm. La banda ancha observada sugiere una amplia distribución de tamaños, por causa de los diferentes espesores en las puntas de los nanoárboles.

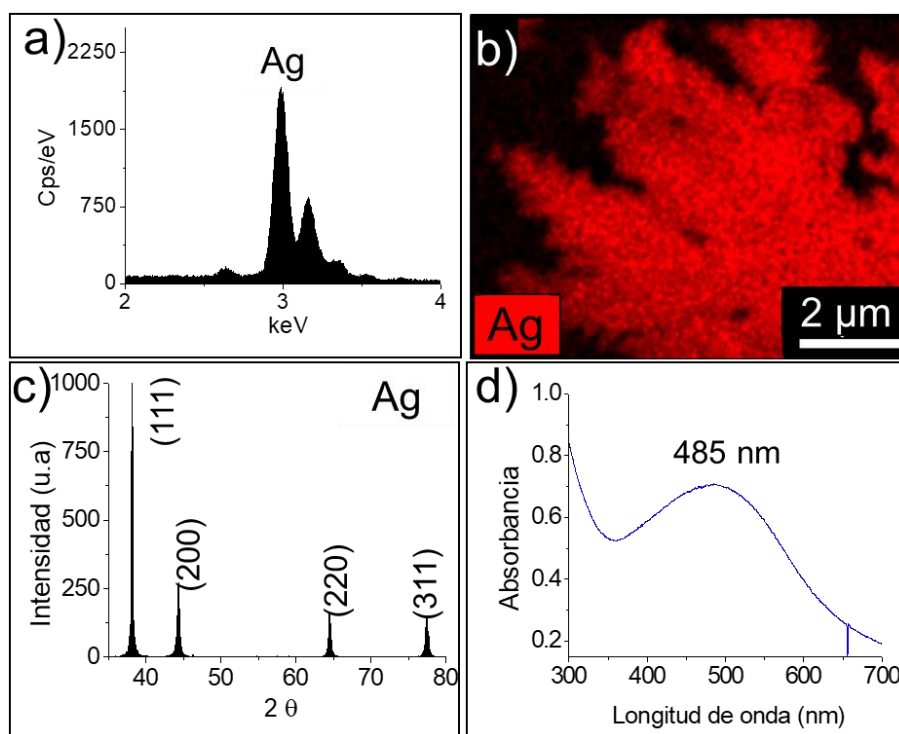


Figura 4.33 Caracterización de los fractales de plata: a) análisis químico puntual, b) mapeo químico, c) patrón de DRX y d) espectro de UV-vis.

La figura 4.34a-b muestra imágenes de MET obtenidas por la técnica de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF), confirmando que los nanoárboles están compuestos de ramas con unidades hexagonales al final de los brazos. La nanoestructura autoensamblada está formada por nanohojas que varían desde un tamaño inferior a los 25 nm, alcanzando 100 nm. Estos resultados confirman el ensanchamiento de los espectros de UV-vis en donde se muestra diferente grado de confinamiento cuántico, esto es obvio a partir de la morfología observada en otros y en el presente trabajo [95, 103].

Las áreas con diferente contraste también evidencian en estas imágenes diferente grado de confinamiento cuántico en los bordes de la estructura (Fig. 4.34b) muestran unidades nanométricas que componen la nanoestructura. Al observar la morfología hexagonal de las nanohojas en la estructura cúbica fcc de la Ag, esto sugiere que las nanohojas crecen a lo largo de los planos (110). Estos resultados reafirman la orientación de la dirección (111) presentes en los patrones de difracción de rayos X.

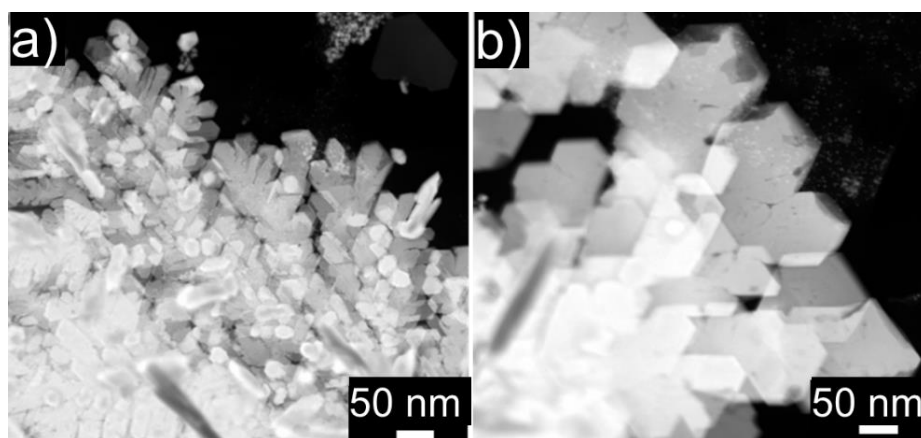


Figura 4.34 Imágenes de HAADF de los nanoárboles de plata.

Se registró un patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) para confirmar la naturaleza cristalina de las dendritas de Ag (Fig. 4.35a). El patrón SAED tomado de una placa hexagonal revela monocristales y aparece orientado en el eje de zona [101]. La figura 4.35b-c muestra las imágenes de campo claro y campo oscuro de una dendrita. La imagen de campo claro detalla las líneas de extinción de las dendritas que tienen una dirección de crecimiento preferencial a lo largo del eje cristalográfico [1 1 1].

A partir de la imagen de alta resolución (HRTEM) y su correspondiente FFT (Fig. 4.35d), el espaciamiento interplanar de la medición fue de 0.23 nm, que corresponde a los planos (111),

similarmenete, se midieron los planos (220) cuya distancia interplanar es 0.14 nm. Estos resultados confirman lo expresado por la técnica de DRX.

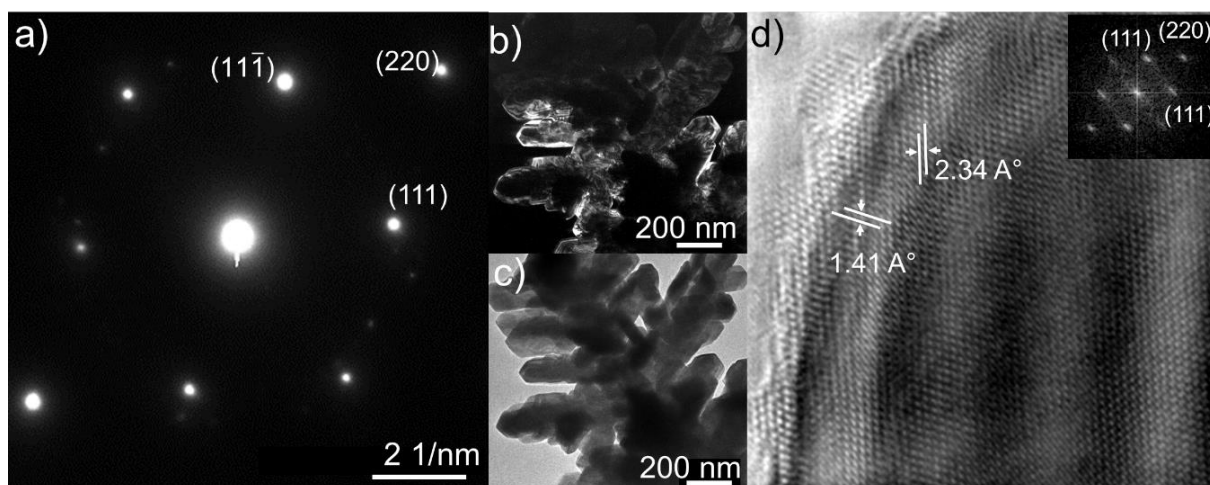


Figura 4.35 Estudios MET de las dendritas de plata, a) patrón SAED, b-c) imágenes de campo claro y oscuro, d) imagen HRTEM y FFT.

Se realizaron mediciones de FTIR para identificar los posibles compuestos en el extracto responsables de la reducción de las nanoestructuras de plata. El espectro IR del extracto (Fig. 4.36a) mostró una banda ancha a 3420 cm^{-1} asignada a los OH. Las bandas de intensidad media a 2926 , 1432 y 1237 cm^{-1} se asignaron a las vibraciones de CH y la banda intensa a 1060 cm^{-1} se relacionó con la vibración de CO. La banda más intensa aparece a 1622 cm^{-1} marcada para las vibraciones C=O, la cual es una banda típica de los compuestos carbonilos, pertenecientes a los flavonoides y alcaloides.

El sobrenadante de la reacción de reducción reveló interesantes cambios químicos en los compuestos orgánicos mayoritarios del extracto de *Hamelia patens* (Fig. 4.36b), en el espectro se muestra una disminución de las bandas asignadas a los flavonoides, esto nos sugiere que están involucrados en el mecanismo de reducción, mientras que la permanencia de los grupos -CH y -OH pueden estar involucrados como guía de crecimiento de los nanoárboles.

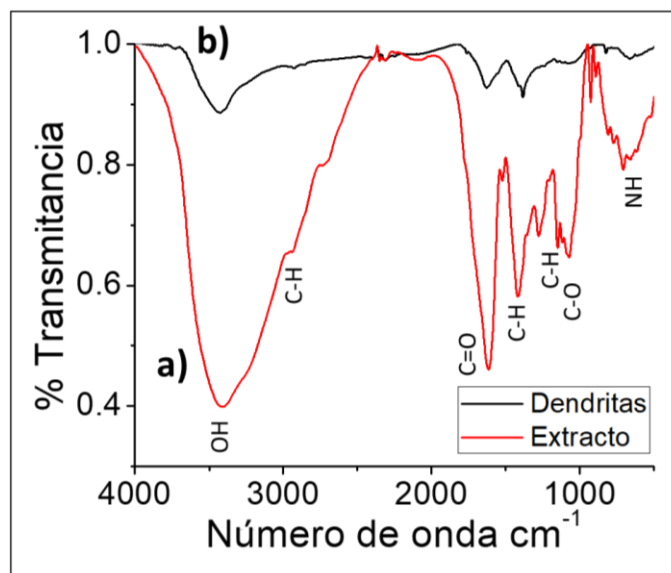


Figura 4.36 Espectroscopía de FT-IR realizada a: a) extracto de *Hamelia patens* y b) sobrenadante del extracto después de la reacción de reducción.

4.4.2.2 Aplicación en celdas solares y como sustrato Raman

Las curvas de corriente vs voltaje en la figura 4.37a muestran los nanoárboles de plata empleados en una celda fotovoltaica. La eficiencia de la celda sin nanoestructuras fue de 1.28%, con una J_{sc} de 6.5 mA/cm^2 , el V_{oc} de 509 mV y el FF de 38%. Mientras que, la celda conteniendo las estructuras tipo árbol presentó un incremento en la eficiencia de 2.04%, con una J_{sc} de 13.86 mA/cm^2 y una disminución del V_{oc} a 450 mV y el FF siendo de 32.78%. Es importante señalar que esta morfología fue la que obtuvo mayor densidad de corriente en comparación a las otras, y aunque la eficiencia no es la mayor, el evidente aumentó en la J_{sc} , lo que puede atribuirse a la morfología dendrítica compuesta por láminas lo que ayudaría a la conducción electrónica.

Por otro lado, la figura 4.37b muestra los espectros de superficie mejorada de Raman, en donde, la línea de color rosa es la correspondiente a la concentración $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ de rodamina b. Al utilizar como sustrato los nanoárboles de plata y medir la rodamina b, se obtiene un incremento en la intensidad de la señal en un factor de 10 veces mejor. Esta morfología es muy reportada utilizada como sustrato Raman, dado los sitios activos entre los brazos del árbol [104-106].

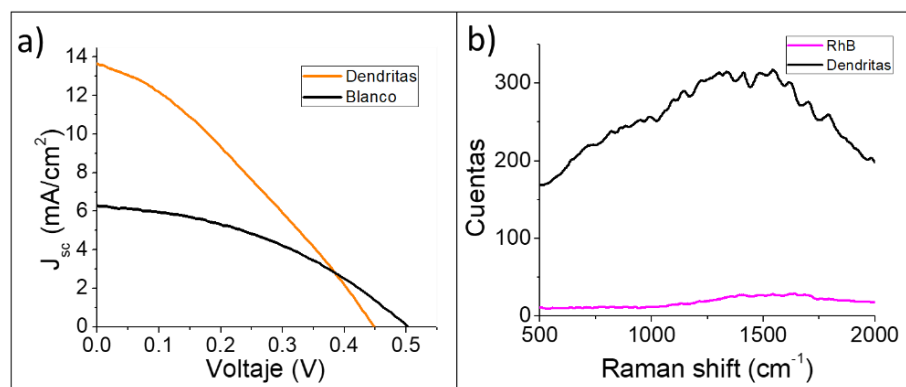


Figura 4.37 Mediciones realizadas en los árboles de plata: a) curvas J-V de celdas fotovoltaicas sensibilizadas y b) espectro Raman de superficie mejorada de la rodamina b y del sustrato.

4.4.2.3 Actividad electroquímica

Se realizaron estudios electroquímicos para conocer el comportamiento de los nanoárboles de Ag empleando una solución de KOH 0.3 M como electrolito. La figura 4.38 muestra los voltamperogramas obtenidos a un voltaje de 50 mV/s durante 10 ciclos y diferentes velocidades de exploración desde 10 mV/s hasta 250 mV/s. En todos los casos, el barrido de potencial se inicia en una dirección negativa desde el potencial de circuito abierto. En la Figura 4.38a se muestran dos potenciales de picos catódicos ($E_{pc1} = -0.03$ V y $E_{pc2} = -0.38$ V). El E_{pc1} se atribuye a la reducción del óxido de plata a plata metálica, y el E_{pc2} podría deberse a la reducción del oxígeno presente en el electrolito [107] o la contribución de grupos funcionales del carbón vulcan. Asimismo, el potencial de pico anódico ($E_{pa1} = 0.27$ V) está asociado con la formación de la multicapa de Ag_2O [108, 109]. La formación y reducción de Ag_2O ocurre durante los diferentes ciclos, lo que indica la estabilidad del material; es decir, no hay cambios significativos en la superficie del electrodo. La Figura 4.38b muestra la misma tendencia, el pico de corriente catódica y anódica aumenta como una función de velocidad de barrido, el E_{pc2} se desplaza negativamente, lo que podría atribuirse a un sobrepotencial que limita la reacción faradaica. Los picos E_{pc1} y E_{pa1} cambian ligeramente indicando que las dendritas de Ag son un material electroquímicamente estable en el intervalo de potencial estudiado. Estos resultados son similares a los reportados en otras investigaciones de dendritas de plata [110-112], en los cuales atribuyen los picos en 0.1 V y 0.4 V al par redox Ag_2O/Ag , además que por la rugosidad de la morfología se promueven los procesos electrolíticos, los cuales son beneficiosos para las aplicaciones catalíticas y para ser empleadas como sustrato SERS por el buen transporte electrónico que presentan.

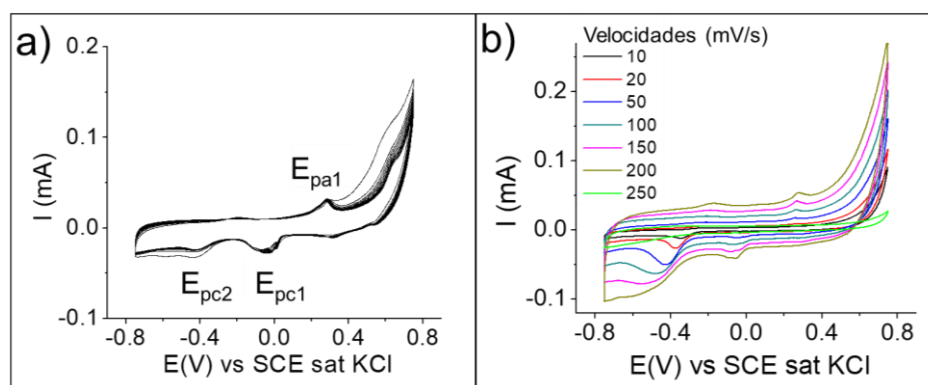


Figura 4.38 Voltamperogramas obtenidos en los nanoárboles de Ag a, a) 50 mV/s durante 10 ciclos y, b) a diferentes velocidades de barrido.

La caracterización electroquímica de los nanoárboles de Ag también se ha analizado usando VC en presencia de una solución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 0.1 M en KCl 1 M a una velocidad de exploración de 20 mV/s como se muestra en la figura 4.39a. Se aprecia una respuesta electroquímica entre las dendritas de Ag y el carbón vulcan. Aparece un potencial catódico (E_{pc}) y un potencial anódico (E_{pa}) asociados con el par redox. Se produce un pico redox bien definido con una separación máxima de 8 mV para los nanoárboles y 13 mV para el carbón vulcan ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$). Estos valores revelan que la transferencia de electrones es más rápida en las estructuras de Ag que en el carbón vulcan, y se comporta como un buen material conductor similar al platino y el oro [113]. El $\Delta E_p = 13$ mV del carbón se puede asociar con la química de su superficie. La figura 4.39b presenta el mismo sistema a diferentes velocidades de exploración realizadas para observar el comportamiento de las curvas. La relación de corrientes de los picos catódicos y anódicos (I_{pa}/I_{pc}) indica la eficiencia de la reacción. Los nanoárboles presentan valores cercanos a 1 asociados a una reacción reversible, como se observa en el valor de ΔE_p , lo que significa que la especie reducida se obtiene de manera eficiente en el proceso de oxidación. Una relación lineal se obtuvo entre la corriente del pico anódico y catódico y la raíz cuadrada de las velocidades de barrido (Fig. 4.39c), lo que indica que el flujo de especies está controlado por difusión. La gráfica de Nyquist para los nanoárboles de Ag y el carbón vulcan se muestra en la figura 4.39d. Los datos de impedancia podrían ajustarse al circuito Randles, donde R_s es la resistencia del electrolito, R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga que se produce debido a la reacción redox del electrolito, C_{dl} es la capacitancia de doble capa y W es la impedancia de Warburg. La respuesta del carbón mostró una mayor resistencia a la transferencia de carga ($R_{ct} = 129.9 \Omega$) que los nanoárboles de Ag ($R_{ct} = 71.35 \Omega$). Este análisis indica

que la transferencia de electrones por redox es más rápida en estas estructuras de Ag debido a su buena conductividad. Este resultado concuerda con los voltamperogramas de la figura 4.38.

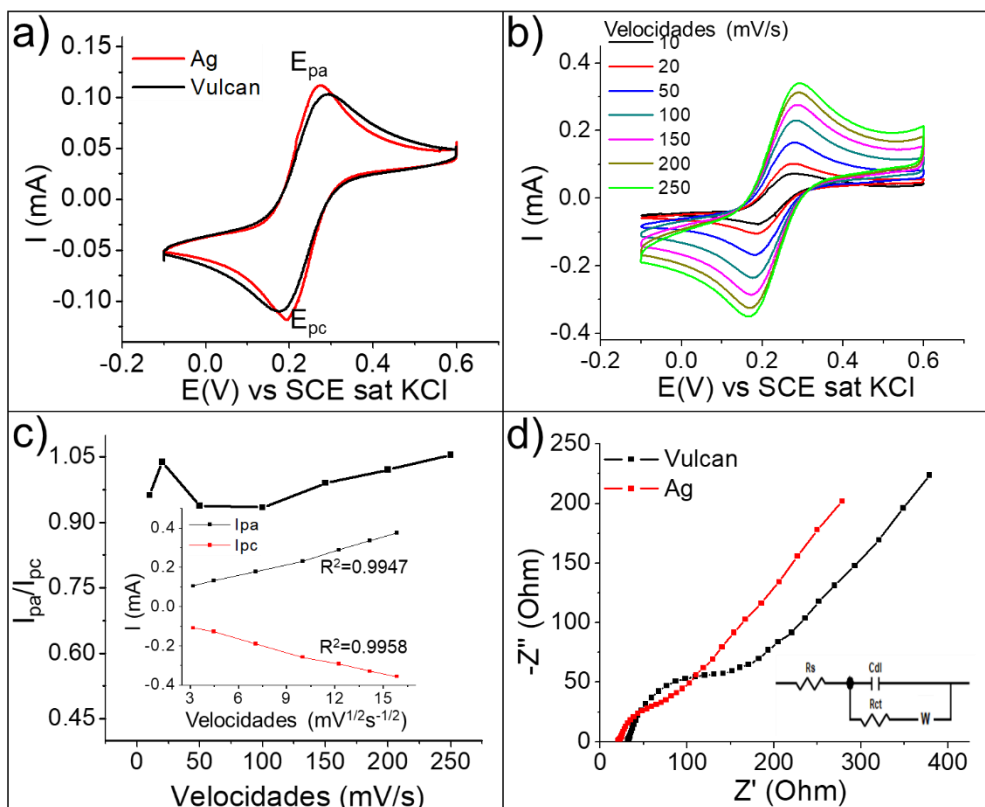


Figura 4.39 Curvas de voltametría cíclica de: a) los nanoárboles de Ag y el carbón vulcan a 20 mV/s, b) nanoárboles de Ag a diferentes velocidades de escaneo, c) relación de corriente I_{pa} / I_{pc} y trazados de calibración de la corriente máxima frente a las velocidades, y d) espectros de impedancia usando 0.1 M $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ en una solución de KCl 1 M.

4.4.3 Nanoflores de plata

A lo largo de este trabajo, se ha corroborado que al emplear la síntesis verde modificando la relación volumétrica, las concentraciones e incluso el tiempo de reacción, se obtienen diferentes morfologías en las partículas. Al realizar el proceso de centrifugado a las soluciones de reacción otros resultados morfológicos fueron obtenidos. En la sección pasada 4.4.1, se recuerda que fueron analizadas las esferas porosas, sintetizadas después de un día de reacción empleando 1.6% p/v de extracto, 10 mM de $AgNO_3$ y una relación volumétrica de 10:1. Por medio del lavado empleando una velocidad de centrifugación de 12,000 rpm durante 12 min en alcohol isopropílico, se obtuvo otro tipo de morfología. La figura 4.40a-d muestra micrografías de MEB de bajo y alto aumento del material preparado. En las micrografías de bajo aumento aparece una gran densidad de partículas cuya morfología es similar a flores de Ag. Se encuentran estas morfologías bien dispersas

con un tamaño en el rango de 1 a 2 μm . Mientras que, en las imágenes de mayor amplificación se observa claramente flores autoensambladas de Ag cuyos nanopétalos están orientados al azar y presentan espesores de hasta 100 nm. Al estar compuesta por láminas nanométricas utilizadas como bloques de construcción, ésta morfología expone una gran área superficial.

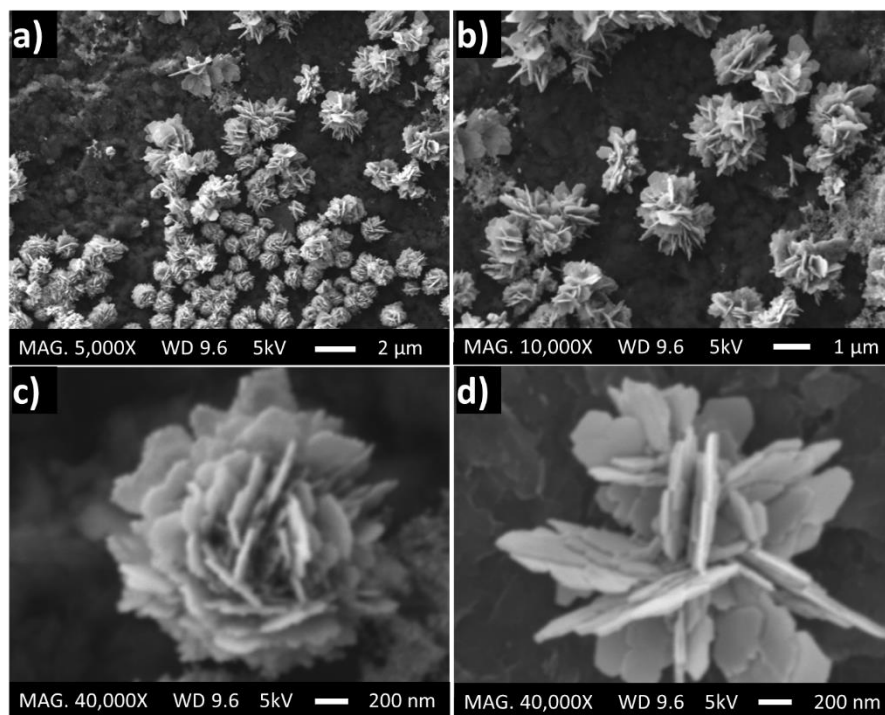


Figura 4.40 Micrografías de MEB de las nanoflores de plata a: a) 5,000X, b) 10,000X y c-d) 40,000X.

Además, estos resultados también sugieren la posible presencia de biomoléculas directivas presentes en el extracto de *Hamelia patens* que impulsan la formación de estas morfologías. La figura 4.41a-c muestra el análisis químico puntual (EDS) y el mapeo químico elemental, en donde ambos indican que las nanoflores están formadas únicamente por el metal Ag.

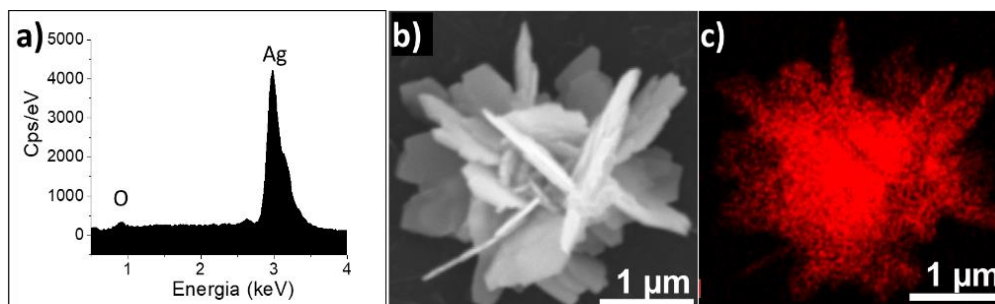


Figura 4.41 EDS de las nanoflores sintetizadas, a) análisis puntual y b-c) mapeo químico.

La técnica de difracción de rayos X identificó la estructura cristalina de los productos de plata obtenidos. La figura 4.42a muestra el patrón de DRX con la siguiente distribución angular 38.16° , 44.44° , 64.55° y 77.41° , que a su vez corresponde a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), y (3 1 1) de la estructura fcc de Ag. Estos resultados confirman la formación de nanoflores como un material de una sola fase. Además, el tamaño de cristal de las nanoflores se calculó mediante la ecuación de Debye-Scherrer, que arrojó como resultado un tamaño promedio de 90 nm. La morfología determinada anteriormente mediante MEB, indica una orientación cristalográfica preferencial de los nanopétalos hacia los planos (111) ya que aparecen con mayor intensidad en el patrón DRX.

La figura 4.42b muestra el espectro de UV-vis de las nanoflores. La intensidad del pico ubicado a 455 nm, indica una gran cantidad de productos sintetizados, al mismo tiempo, el pico ancho indica las diferencias de tamaño de los pétalos en las nanoflores.

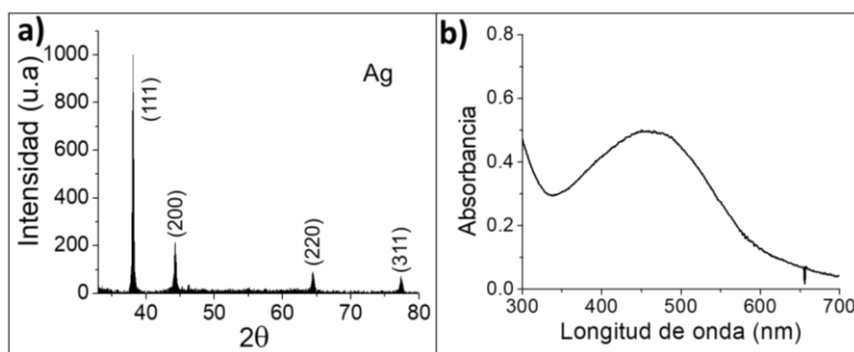


Figura 4.42 Caracterización de las nanoflores de plata, a) patrón de DRX y b) espectro de UV-vis.

Las imágenes de contraste por número atómico muestran a las nanoflores de plata en la figura 4.43a,b. Se aprecia un contraste homogéneo, lo que sugiere una misma composición en el material. Como se describió anteriormente, las nanoflores están compuestas por grandes nanoplacas que crecen en diferentes orientaciones. El correspondiente patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) registrado en un nanopétalo indica su naturaleza monocristalina (Fig. 4.43c). Los pétalos aparecen orientados en el eje de la zona [101] de la Ag fcc. La figura 4.43d presenta una imagen HRTEM de un nanopétalo cuya distancia interplanar medida fue de 0.23 nm que corresponde al espaciado de los planos (111) de la Ag.

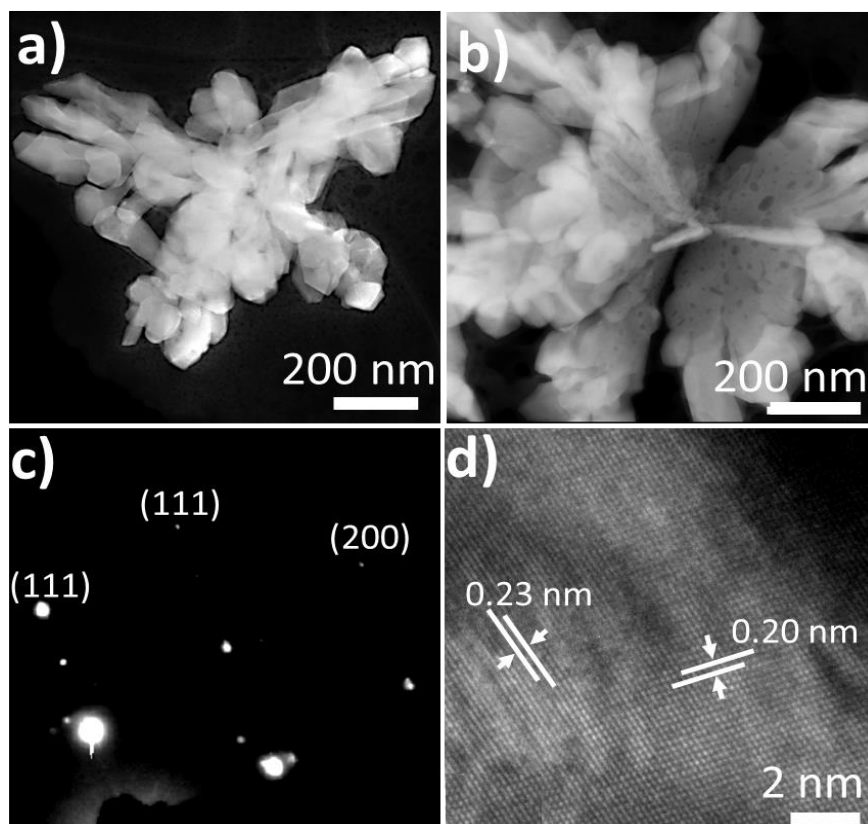


Figura 4.43 Caracterización mediante MET de las nanoflores de plata, a-b) imágenes HAADF-TEM, c) patrón SAED, y d) imagen HRTEM.

4.4.3.1 Voltametría cíclica.

Para conocer el comportamiento electroquímico de las nanoflores de plata sintetizadas se realizaron voltamperogramas, que se presentan en la figura 4.44. Estos fueron registrados a una velocidad de 50 mV/s, en un medio alcalino (KOH 0.3 M). Como se observa en el gráfico 4.44a, los autoensambles presentan dos picos de oxidación ubicados en 277 mV y 646 mV; también se observan tres picos de reducción en 78 mV, 297 mV y 576 mV. Los dos primeros picos corresponden con la reducción de los óxidos Ag_2O , AgO y el último es atribuido al oxígeno presente en el electrolito.

Además, con el objetivo de analizar la estabilidad de las partículas, la figura 4.44b muestra un barrido realizado a diferentes velocidades que van desde 10 mV/s hasta 250 mV/s, en cuyas curvas los picos son consistentes a los observados en el gráfico a 50 mV/s (Fig. 4.44a). Conforme se aumenta la velocidad de barrido es común que exista, un incremento en la corriente y que se deformen ligeramente los picos.

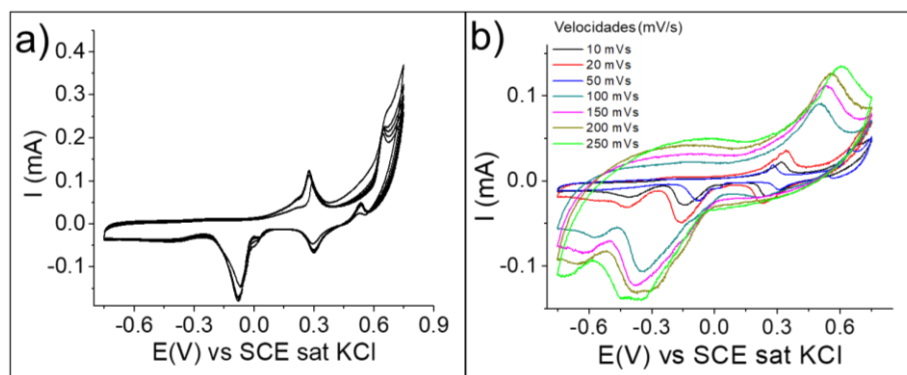


Figura 4.44 Voltamperogramas obtenidos en las nanoflores de Ag a a) 50 mV/s durante 10 ciclos y, b) a diferentes velocidades de barrido.

4.4.3.2 Propiedades antibacterianas

La figura 4.45 muestra el antibiograma obtenido con las bacterias *S. aureus* gram-positiva y *E. coli* gram-negativa en contacto con diferentes concentraciones de las nanoflores de Ag. Para conocer el efecto bactericida de la sal precursora (AgNO_3), a la concentración empleada en la síntesis de 10 mM, se analizó su interacción con las bacterias *E. coli* y *S. aureus*, cuyos resultados se presentan en la figura 4.45a,d, respectivamente. Primeramente, se analizó el papel filtro, el cual se empleó como disco de control en la figura, el cual no mostró interacción al observar que las bacterias crecieron sobre él. Además, después de esta prueba realizada se observó, que el disco correspondiente a la sal de plata (AgNO_3 10 mM) mostró un halo de inhibición equivalente a 15 mm, mientras que, para diversas concentraciones desde 1 ppm hasta 150 ppm de las nanoflores de plata, se presentó un halo de inhibición en las bacterias progresivo con la concentración hasta llegar a un diámetro de 13 mm, cuyo valor es aceptable considerando la concentración inferior utilizada de las nanoestructuras de plata en comparación con la sal precursora.

Sin embargo, en las figuras 4.45b-c la bacteria *S. aureus* en presencia de las nanoflores de plata presenta halos de inhibición que comienzan a partir de 20 ppm y va aumentando conforme se emplea la mayor concentración de 150 ppm. En este caso se observó un rango de tamaños en el halo de inhibición desde 7 hasta 10 mm, este último para la concentración mayor. Al evaluar la actividad de las nanoflores contra la bacteria Gram-negativa *E. coli*, en la figura 4.45e-f se identificaron halos de inhibición en el rango de 7 a 13 mm, iniciando desde la concentración de 20 ppm y hasta 150 ppm, respectivamente.

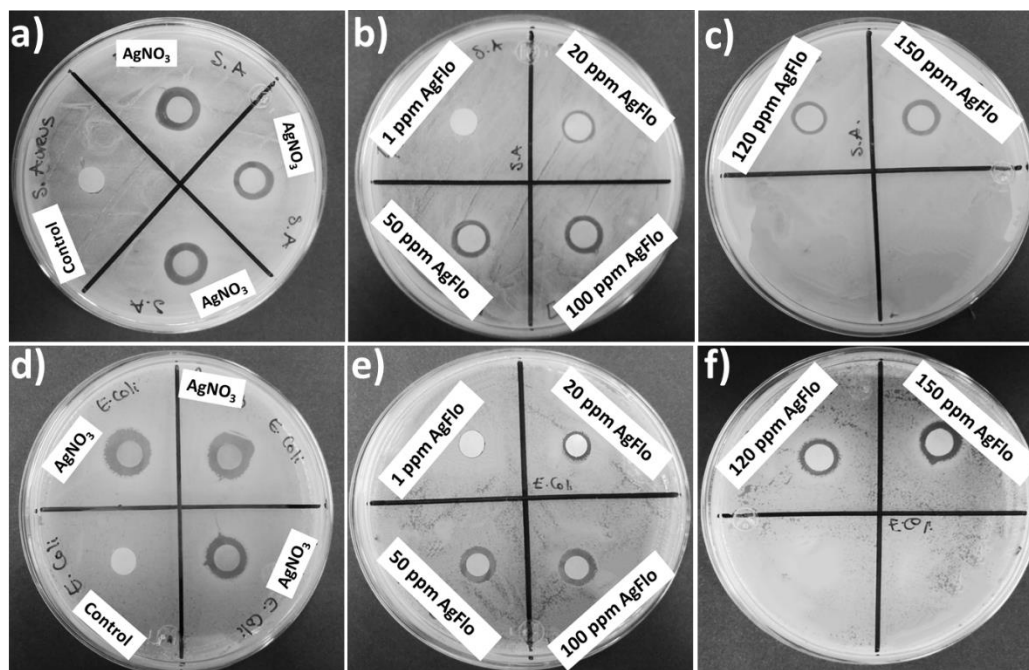


Figura 4.45 Antibiogramas contra la bacteria *S. aureus* empleando a) AgNO_3 10 mM b-c) las nanoflores de plata. Antibiogramas contra la bacteria *E. coli* utilizando d) AgNO_3 10 mM y e-f) las nanoflores de plata.

Las nanoflores de plata se evaluaron para conocer su concentración mínima inhibitoria (MIC) en cada bacteria, como se observa en la figura 4.46. En cada tubo se analizó la turbidez (0.5 McFarland) de la solución control de las bacterias, y posteriormente, colocando las gotas en las cajas de Petri e incubando en el medio de agar durante 24 h, se analizó el crecimiento de las colonias. Para *S. aureus*, la MIC fue de 20 ppm y para *E. coli* de 15 ppm, lo que indica una buena sensibilidad de las nanoflores de Ag.

4.4.3.3 Aplicación en celdas solares y como sustrato Raman

Para finalizar las aplicaciones de las nanoflores de plata, se emplearon para decorar una celda fotovoltaica y se registraron las curvas de corriente contra voltaje presentadas en la figura 4.47a. El blanco consistente en únicamente el compuesto TiO_2 , registró una eficiencia de 1.28%, con una J_{sc} de 6.5 mA/cm^2 , un V_{oc} de 509 mV y el FF de 38%. Al compararse con la celda decorada con las nanoflores, se obtuvo un incremento en los valores de J_{sc} , V_{oc} y FF correspondiente a 12.6 mA/cm^2 , 508 mV y 46.26%, respectivamente. Registrándose, en esta morfología la mayor eficiencia al aumentar hasta 2.96%, cuyo valor representa más del doble. Esta estructura compuesta de nanolaminas, benefician la conducción electrónica y por ende el flujo de electrones, resultando en su mayor eficiencia.

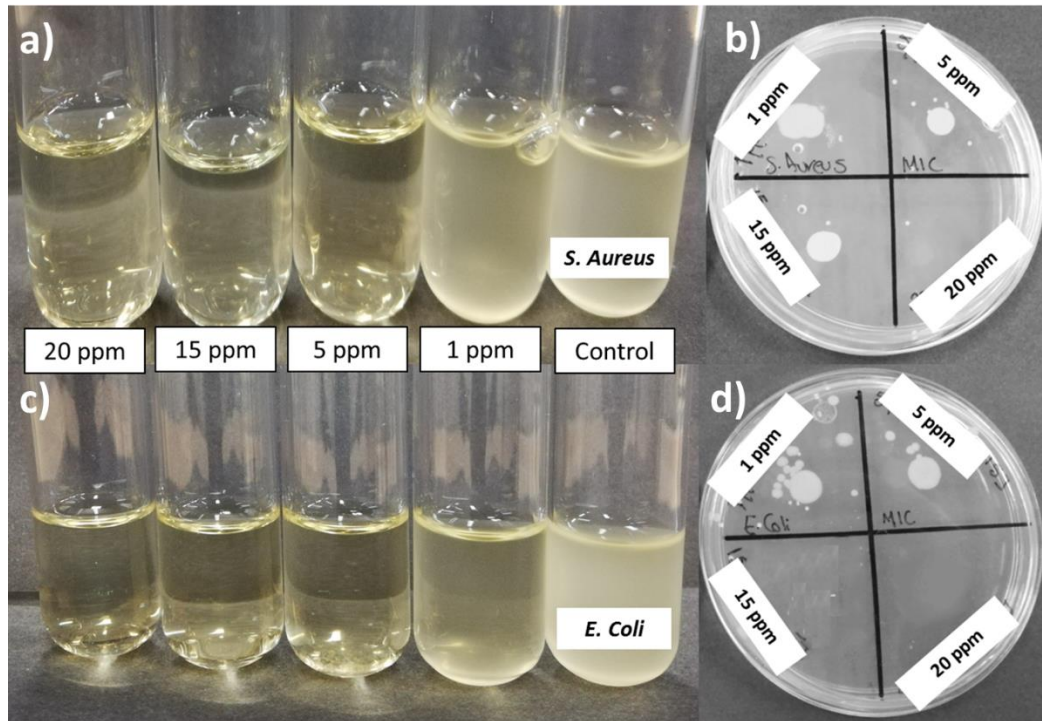


Figura 4.46 Concentración mínima inhibitoria para las nanoflores de plata a 1, 5, 15 y 20 ppm para a-b) *S. aureus* y c-d) *E. coli*.

La figura 4.47b muestra los espectros de superficie mejorada Raman, en donde, la línea de color rosa es el correspondiente a la concentración de 1×10^{-5} M de rodamina b. Al utilizar las nanoflores de plata como sustrato y medir la rodamina b nuevamente, hay un incremento en la intensidad de la señal hasta 8 veces. Esto significa que la estructura compuesta por láminas, presenta un incremento en los “hot spots” (sitios activos) que beneficia las propiedades de las nanoestructuras metálicas al amplificar las señales de dispersión Raman que generalmente son débiles.

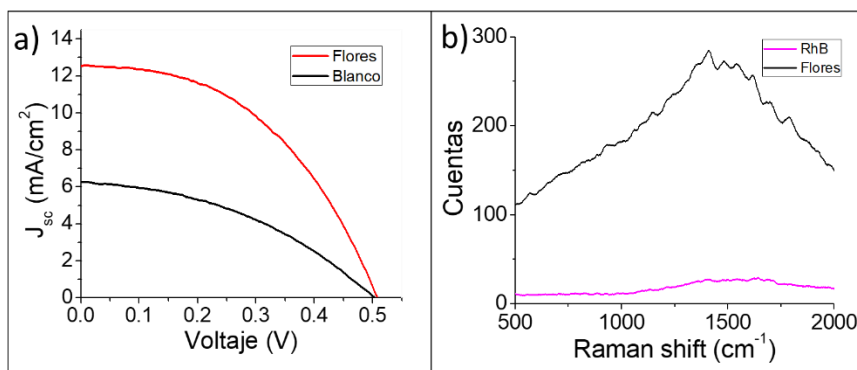


Figura 4.47 a) Curvas J-V de las celdas fotovoltaicas sensibilizadas y b) espectro Raman de superficie mejorada de la RhB y del sustrato con las nanoflores de plata.

CAPÍTULO V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como se ha mostrado en este trabajo, se han empleado diferentes variables y condiciones en la síntesis de los autoensambles de plata empleando el extracto de *Hamelia patens* como agente reductor. La tabla 5.1 resume los resultados en donde la columna 1 muestra las concentraciones utilizadas en % peso/volumen del extracto, la columna 2, la concentración de la sal precursora (mM), la columna 3, la relación volumétrica sal precursora- extracto utilizada, la columna 4 el tipo de morfología obtenida, la columna 5, el tamaño promedio y finalmente la columna 6, el tiempo mínimo de reacción obtenido.

Tabla 5.1. Resultados obtenidos de los autoensambles de plata.

| Autoensambles de plata | | | | | |
|------------------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------|-----------------|--------------------|
| Concentración del extracto (% p/v) | Concentración del AgNO ₃ (mM) | Relación volumétrica (sal-extracto) | Forma de las partículas | Tamaño promedio | Tiempo de reacción |
| 1% | 6 | 5:1 | Agregados irregulares | 200 nm | 1 día |
| | | 10:1 | Esferas | 300 nm | 3 días |
| | | 12:1 | Esferas | 300 nm | 3 días |
| | 8 | 5:1 | Agregados irregulares | 200 nm | 1 día |
| | | 10:1 | Esferas | 300 nm | 3 días |
| | | 12:1 | Esferas | 300 nm | 2 días |
| | 10 | 5:1 | Agregados irregulares | 200 nm | 1 día |
| | | 10:1 | Esferas | 500 nm | 2 días |
| | | 12:1 | Esferas | 500 nm | 2 días |
| 1.3% | 6 | 5:1 | Agregados irregulares | 200 nm | 1 día |
| | | 10:1 | Encadenamientos | 20/100nm | 1 día |
| | | 12:1 | Esferas | 300 nm | 1 día |
| | 8 | 5:1 | Encadenamientos | 20/100nm | 1 día |
| | | 10:1 | alambres | 20/500nm | 2 días |
| | | 12:1 | Esferas | 500 nm | 1 día |
| | 10 | 5:1 | Encadenamientos | 20/200nm | 1 día |
| | | 10:1 | Esferas | 500 nm | 1 día |
| | | 12:1 | Esferas | 500 nm | 1 día |

| | | | | | |
|------|----|------|-----------------------|------------|------------|
| 1.6% | 6 | 3:1 | Agregados irregulares | * | 1 día |
| | | 5:1 | Fractales | 1-3 micras | 3 días |
| | | 10:1 | Esferas | 1 micra | 1 día |
| | | 12:1 | Esferas | 1 micra | 1 día |
| | 8 | 3:1 | Agregados irregulares | 500 nm | 1 día |
| | | 5:1 | Fractales | 1-3 micras | 3 días |
| | | 10:1 | Esferas | 1 micra | 2 días |
| | | 12:1 | Esferas | 1 micra | 1 día |
| | 10 | 3:1 | Agregados irregulares | * | 1 día |
| | | 5:1 | Fractales | 3-5 micras | 1 día |
| | | 10:1 | Esferas | 1-3 micras | 1 día |
| | | 12:1 | Esferas | 1-3 micras | 1 día |
| 1.9% | 6 | 5:1 | Nanopartículas | * | 30 minutos |
| | | 10:1 | Nanopartículas | 30 nm | 30 minutos |
| | 8 | 5:1 | Nanopartículas | * | 15 minutos |
| | | 10:1 | Nanopartículas | 25 nm | 15 minutos |
| | 10 | 5:1 | Nanopartículas | * | 5 minutos |
| | | 10:1 | Nanopartículas | 25 nm | 5 minutos |

**Por el exceso de orgánico en la muestra, no fue posible medir el tamaño de las partículas.*

Como puede notarse cuando la concentración de extracto aumenta en la reacción, se obtienen nanopartículas en lugar de autoensambles de plata, esto se debe a que las sustancias presentes en el extracto, que actúan como agentes estabilizantes, también aumentan, es por ello que las partículas se estabilizan en tamaños nanométricos (nanopartículas).

5.1 Mecanismo de síntesis verde

Al incrementar la cantidad de sal precursora en la reacción de bioreducción, se obtiene un crecimiento de diversas formas de partículas de plata, asimismo esto sucede cuando el tiempo de reacción se incrementa. De esta forma, en el trabajo actual, el crecimiento incontrolado de las partículas de plata se debe a la insuficiente cantidad de agente estabilizante en la planta, la cual normalmente frena el tamaño de las partículas biosintetizadas para la formación de nanopartículas, esto es, aunque se tiene la cantidad adecuada del agente reductor, no se cuenta con la cantidad adecuada de agente estabilizante, lo que permite seguir bioreduciendo a los iones de plata continuamente. A la postre y bajo las presentes condiciones experimentales, únicamente se limita

el crecimiento, por el incremento en la cantidad de la sal precursora en la reacción. Las morfologías de las nanoestructuras son dirigidas en su crecimiento, por la presencia de entidades biológicas que se encuentran en un gran número de compuestos orgánicos tales como: hidratos de carbón, grasas, proteínas, enzimas y coenzimas, fenoles, flavonoides, terpenos, alcaloides, etc [114, 115], capaces de donar electrones para la reducción de los iones de Ag^+ a Ag^0 . Aunque se sabe que los radicales libres se generan por las especies reactivas de oxígeno (ROS) [116, 117]. Las biomoléculas tales como las proteínas, glicoproteína, lípidos, ácidos grasos, fenoles, flavonoides y azúcares controlan fuertemente la formación de radicales libres [118].

Con la finalidad de dilucidar lo que ocurre en el mecanismo de reducción de la plata y de los cambios en el extracto, se analizó el medio mediante espectroscopía FTIR posterior a la reducción de plata y su comparación con el extracto de planta de *H. patens*. El espectro de IR de *H. patens* (Fig. 5.1a) mostró una banda ancha a 3420 cm^{-1} asignada a los residuos de OH. Las bandas de intensidad media a 2926 , 1432 y 1237 cm^{-1} se asignaron a las vibraciones de CH y la banda intensa a 1060 cm^{-1} se relacionó con la vibración de CO. Este patrón es típico de los compuestos glucósidos [37-39]. La banda más intensa aparece a 1622 cm^{-1} marcada para las vibraciones C=O, una banda típica de los compuestos carbonílicos, previamente reportada para *H. patens* que incluyen flavonoides y alcaloides [119]. El sobrenadante de la reacción de reducción reveló una acidificación media (pH= 3.7) e interesantes cambios químicos en los compuestos orgánicos mayoritarios del extracto de *H. patens*. El espectro de IR (Fig. 5.1b) mostró la banda de vibración C=O a 1621 cm^{-1} , que aumentó con respecto al espectro de extracto de planta, encontrando un $\Delta\%T$ (55,7%) en comparación con 2926 cm^{-1} (65,7%), que estaba aquí mayor (10%) con respecto al $\Delta\%T$ observado en la figura 5.1a (1%).

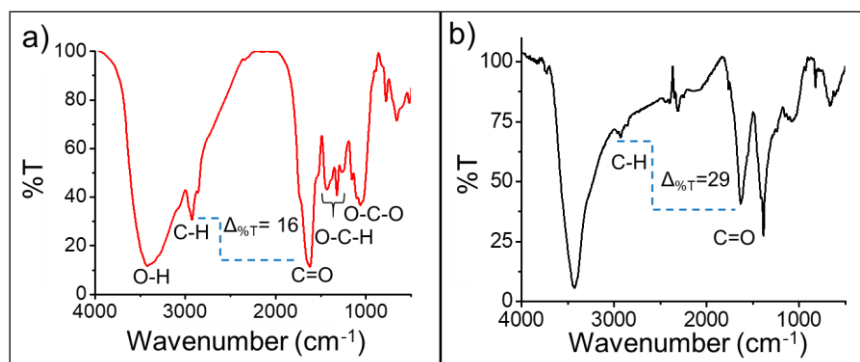


Figura 5.1 Espectro IR a) extracto de *Hamelia patens* y b) sobrenadante de la reacción.

Como complemento a la investigación de los cambios en los compuestos orgánicos, también se analizó por HNMR el espectro del extracto de *Hamelia patens* (Fig. 5.2a), donde se muestra resonancias relacionadas con compuestos aromáticos en el rango δ de 7.20-6.00. Se asignaron señales en el rango δ de 5.60-3.00 a compuestos del tipo glucósido. Las resonancias de protones OH se atribuyeron a singletes amplios en δ 5.52, 4.95, 4.55, 4.48 y 4.19, las señales de protones anoméricos se superpusieron con la resonancia HOD [120]. El patrón de señales anterior se asoció a los glucósidos de flavonoides como compuestos mayoritarios del extracto, que se asemejan a compuestos análogos como 5,7,2',5'-tetrahidroxiflavanona-7-rutinósido, descrito en hojas de *H. patens* [121]. En la figura 5.2b después de la reducción es notoria una simplificación en el rango δ 7.20-6.00, ya que solo aparecieron dos dobletes en δ 6.82 y 6.33 ($J = 3.5$ Hz), revelando un benceno 1,2,4,6-tetrasustituido. Las resonancias de los restos de azúcar aparecieron en el rango de δ 4.20-3.00. Un doblete en δ 1.00 ($J = 7.0$ Hz) reveló la presencia de un grupo metilo secundario y se asociaron con el resto de rutinósido [122]. Esta evidencia experimental concuerda con la degradación de los flavonoides por procesos oxidativos [123], donde los derivados del ácido benzoico se forman por ruptura de su anillo C [124]. Además, como se sugiere para la degradación de flavonoides rutinósidos [125], el residuo de azúcar permanece unido a una porción de flavonoide degradado. Esto concuerda a los resultados obtenidos en el análisis de la capacidad captadora de radicales DPPH realizado al extracto de *Hamelia patens*. El extracto vegetal obtuvo una importante actividad antioxidante del 90%. Por lo que un mayor contenido de antioxidantes facilita la reducción de iones de plata a plata metálica debido a la capacidad de donación de electrones de estos compuestos [126].

Por lo anterior, se puede sugerir un mecanismo de reacción para la síntesis de los autoensambles de plata, considerando 5,7,2',5'-tetrahidroxiflavanona-7-rutinósido como el agente reductor mayoritario en el extracto vegetal de la siguiente manera: los glucósidos flavonoides (I) actúan como agente reductor que proporciona un electrón por grupo fenol como se conoce, si se dan dos electrones, se forma un quinoflavonoide (II) y se reducen dos átomos de Ag. La oxidación adicional de flavanona (II) en flavona (III) es plausible, como se describe [127], por lo tanto, procede la reducción de dos átomos de Ag, finalmente, el medio acuoso en la reacción química promueve la escisión de los flavonoides para producir derivados del ácido benzoico (IV) [124]. El mecanismo de reacción sugerido se muestra en el esquema de la figura 5.3.

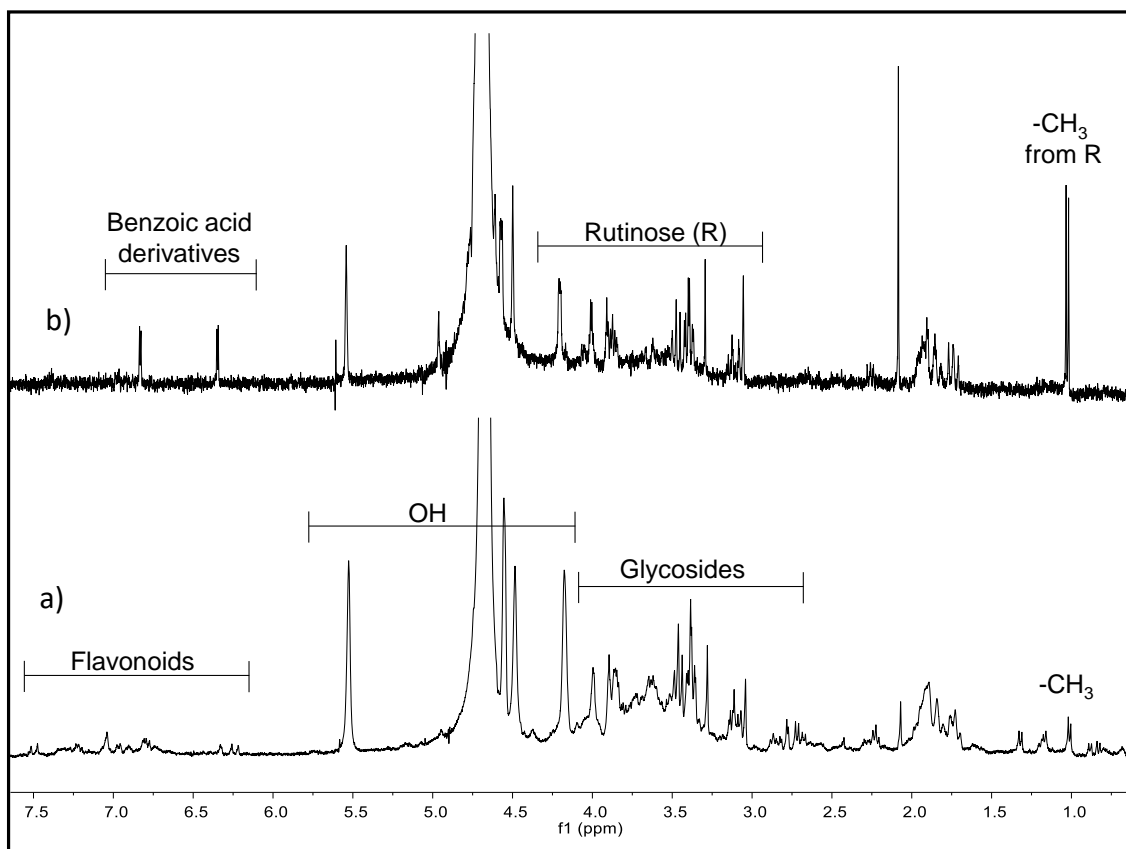


Figura 5.2 Espectroscopía HNMR de, a) el extracto de *Hamelia patens* antes y b) después de la reacción de reducción.

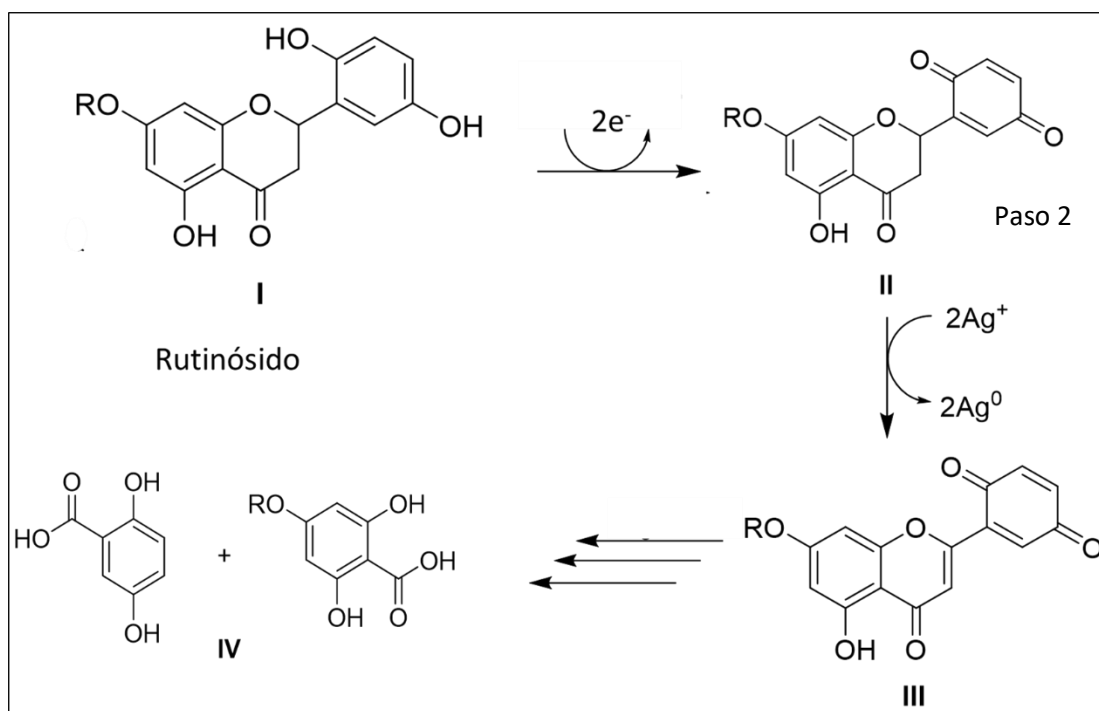


Figura 5.3 Esquema de la Reducción de Ag^+ a Ag^0 con el extracto de *H. patens*.

5.2 Crecimiento de las nanoestructuras

La diversidad de formas sintetizadas se presenta como consecuencia tanto de la velocidad y tiempo de crecimiento, como de la cantidad de extracto y sal precursora utilizadas. A medida que los compuestos presentes en el extracto se encuentran en cantidad suficiente y la sal precursora en exceso, la nucleación y crecimiento aumenta conllevando a una agregación del tipo polinuclear, que además se encuentra asistido por un crecimiento secundario que conllevan a una influencia anisotrópica.

El crecimiento de las diferentes morfologías se puede atribuir a los distintos agentes direccionadores presentes en el extracto, como son los aminoácidos. Otras investigaciones [55, 128] concluyen que la naturaleza química y la característica estructural de los aminoácidos pueden cambiar la forma de ensamblaje de las nanoestructuras de plata y que emplear una mayor concentración de AgNO_3 , conduce a partículas de Ag con tamaños más grandes y estructuras jerárquicas definidas. Además, es probable que los grupos carboxílicos faciliten la adición de iones de plata a la superficie, mientras que los grupos hidroxílicos participen en la reducción a plata metálica. Asimismo, los grupos hidroxílicos tienen la capacidad de coordinar los iones de plata proporcionando y fomentando el crecimiento de las partículas [129].

En los casos de las esferas compactas y porosas, en las cuales se emplearon las mayores relaciones volumétricas y, por ende, mayor cantidad del precursor (AgNO_3), las biomoléculas presentes en el extracto conducen a la morfología en la forma más elemental, la esfera, ya que se sigue el concepto de que requieren la menor cantidad de energía para mantener su forma. Al no haber la suficiente energía y agentes direccionadores para cambiar su morfología, se obtienen las microesferas que se observaron en las secciones 4.3 y 4.4. Para el caso de las esferas compactas (12:1), la agregación de nanorods en la superficie puede deberse, a un crecimiento descontrolado resultante del exceso de iones de plata reducidos, que se agregan rápidamente a su superficie y compactan la estructura.

Un crecimiento dendrítico da lugar cuando las especies químicas precipitan, el comportamiento se explica comúnmente de acuerdo con el modelo de agregación limitada por difusión (DLA) [130, 131], donde el paso limitante, es la difusión de las partículas hacia la superficie del agregado. Se considera una sobresaturación existente, dada la alta concentración del nitrato de plata (10 mM) y los compuestos orgánicos del extracto en el medio acuoso. Después de la biorreducción, los

primeros sólidos formados son nanopartículas, ya que requieren la menor cantidad de energía para formarse. Una por una las AgNPs se adhieren al primer contacto, se agregan y fusionan debido a la cantidad limitada de sustancias responsables de la estabilización. Por lo tanto, la difusión alrededor de los cristales se acelera en caras específicas, con altas velocidades de crecimiento [132, 133]. La forma hexagonal de las placas presente en las puntas dendríticas crece debido a la alta concentración de iones de Ag, que se agregan a una velocidad de difusión relativamente lenta y tal vez influenciados por las biomoléculas que actúan como tensioactivos u otros factores [134]. También se debe considerar en esta forma el tipo de estructura cristalina de la plata (fcc), en donde los planos (111) se desarrollan como fue demostrado.

Cuando la concentración de iones de plata disminuye, los pequeños granos sintetizados tienen tiempo suficiente para transferirse a posiciones de energía mínima a través del mecanismo de unión orientado [135]. De esta forma, crece una estructura termodinámicamente estable. Otros grupos también han observado la formación de morfologías dendríticas o fractales en sistemas de reacción de plata [110, 136, 137] y sugieren este modelo de agregación de partículas cuando se usa un agente reductor débil para formar dendritas de plata [138]. Esto nos permite concluir que, en el caso de la morfología dendrítica, las biomoléculas que actuaron para la reducción son agentes con carácter débil, lo cual coincide con los tiempos empleados durante la síntesis, en donde las dendritas más pequeñas se obtuvieron después de 1 h de reacción, mientras que las dendritas tipo árbol se obtuvieron después de 24 h de reacción.

5.3 Actividad electroquímica

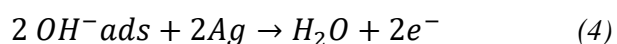
El comportamiento electroquímico de las nanoestructuras se caracterizó empleando el electrolito KOH 0.3 M, este estudio ayudó a conocer la actividad catalítica de las estructuras de plata. Considerando que el barrido inició en el sentido anódico ($R \rightarrow O$), se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta progresivamente hasta alcanzar un valor máximo llamado pico de corriente. Dado que la especie que reacciona es consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que se aumenta el potencial.

Una vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción ($O \rightarrow R$). El

ciclo finaliza a un valor de potencial coincidente con el valor de potencial inicial. Dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido-reducción, son las corrientes obtenidas en los máximos, llamados corriente de pico anódico i_{pa} y corriente de pico catódico i_{pc} .

La figura 5.4 mostró los voltamperogramas de las diferentes morfologías sintetizadas a una velocidad de 50 mV/s y en un medio alcalino (KOH), se registraron picos de oxidación y reducción para todas las muestras estudiadas, esto indicó que es un sistema reversible, es decir, los electrones se transfieren rápidamente. Como se observa en el gráfico, las nanoestructuras presentaron dos picos de oxidación: uno a 574 mV y el otro a 855 mV; también se observaron dos picos de reducción: uno a 550 mV y el otro a 226 mV. La presencia de dos picos fue indicativo de la formación de óxidos resultantes de un mecanismo de sorción de los iones OH^- . En el barrido inverso se observaron los correspondientes picos de reducción de los óxidos anteriormente generados.

Sharma y Col. [110] realizaron estudios de VC en partículas de plata y obtuvieron espectros con dos picos anódicos y dos picos catódicos, similares a las AgNSP aquí sintetizadas, los cuales son atribuidos a la formación de Ag_2O y AgO . Con ello explican el inicio más temprano en la reducción de oxígeno en el electrodo de plata, por una cantidad significativa de OH^- . Danush y Col. [139] llegaron a la misma conclusión que los picos presentes en el voltamperogramas son atribuidos a la oxidación y reducción de la plata siguiendo la reacción de la ecuación 4:



Malathi y Col. [140] analizaron nanopartículas de plata por VC y llegaron a la conclusión de que el potencial redox depende esencialmente de dos factores principalmente, el tamaño y la composición. Estos dos factores pueden tener un efecto acumulativo, el cual se nota en el movimiento de los picos en los voltamperogramas. En el presente trabajo, además de mostrar los voltamperogramas 2 picos en oxidación y reducción hay corrimientos en las posiciones de los picos y variaciones en las intensidades acorde con las diferentes morfologías de plata dada las diferentes transferencias electrónicas, como se indica en la tabla 5.2.

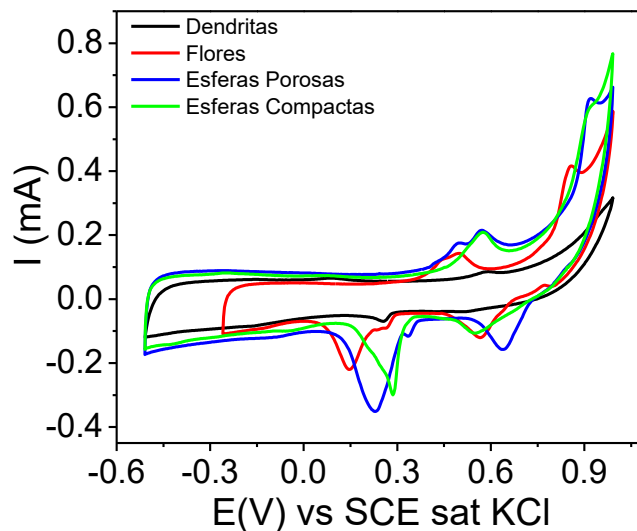


Figura 5.4 Voltamperogramas a 50 mV/s en KOH 0.3 M de los autoensambles de plata.

Tabla 5.2 Valores de potenciales obtenidos en las diferentes morfologías de Ag a 50 mV/s.

| Morfología | E_{pa1} (V) | E_{pa2} (V) | E_{pc1} (V) | E_{pc2} (V) | E_{pc3} (V) |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Dendritas | 0.27 | | -0.030 | -0.38 | |
| Nanoflores | 0.27 | 0.64 | -0.07 | -0.29 | 0.57 |
| Esferas Porosas | 0.22 | 0.67 | -0.11 | -0.31 | 0.57 |
| Esferas Compactas | 0.29 | 0.68 | -0.11 | -0.28 | 0.55 |

5.4 Aplicación en celdas solares

Los experimentos fueron realizados con los autoensambles de plata sobre películas sensibilizadas con CdS/ZnS QDs. En la figura 5.5a-b se aprecia el depósito de las capas de manera uniforme. Cada capa, a pesar de ser el mismo compuesto, presenta un objetivo específico en la celda. La primera capa compacta es depositada por spray pirolisis la que evita los accesos directos reduciendo los procesos de recombinación entre el electrolito y el FTO. La segunda capa transparente depositada por Doctor Blade es una película de 6 μm de espesor, la cual es la capa activa, donde se adsorben los sensibilizadores y se lleva a cabo el proceso de la fotoabsorción. La tercera llamada de dispersión, ofrece una segunda oportunidad para capturar la luz con los sensibilizadores y aumentar la eficiencia final del dispositivo cuyo espesor es de 9 μm .

El EDS mostrado en la figura 5.5c confirma la presencia solo de titanio y oxígeno, lo que indica la ausencia de contaminantes u otros agentes. Otras investigaciones [141, 142], han reportado recubrimientos similares en morfología y distribución de tamaños de TiO₂ en celdas solares.

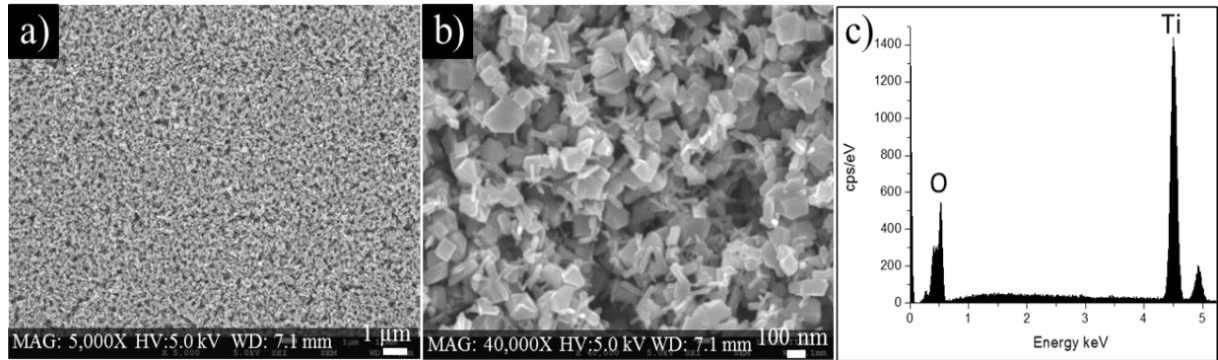


Figura 5.5 Micrografías de MEB de las películas de TiO₂ a a) 5,000X, b) 40,000 X y c) EDS.

Los puntos cuánticos semiconductores (QD) [CdS, CdSe, PbS, InP, etc.] se han probado como fotosensibilizadores [143], dado que sus band gaps pueden sintonizarse fácilmente a través de los efectos de confinamiento cuántico variando sus tamaños y tienen coeficientes de extinción altos debido a sus múltiples niveles de energía. Sin embargo, a pesar de estas ventajas, las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos, tienen eficiencias de conversión de baja energía (alcanzando el 2.5% para CdS) debido a varias posibles rutas de recombinación en las interfaces de QD/TiO₂/electrolito [144]. Para mejorar el rendimiento fotovoltaico se depositó ZnS por SILAR para pasivar la superficie de CdS [145]. La capa superior de ZnS actúa como intermediario entre la superficie expuesta de TiO₂/CdS y el electrolito, lo cual ayuda a disminuir la velocidad de recombinación y aumenta la eficiencia de recolección de carga [146]. La adición de las partículas de plata con diferente morfología ayuda en el proceso de pasivación de la celda [147].

En la figura 5.6 y tabla 5.3 se muestran las curvas de corriente contra voltaje y parámetros fotovoltaicos de las celdas sensibilizadas con CdS QDs y decoradas con cuatro tipos distintos de partículas nanoestructuradas de plata (Ag NSP) todas ellas comparadas con un blanco sin decorar. Aquí se observa que el blanco tuvo una Jsc de 6.5 mA/cm², con un Voc de 509 mV y un FF de 38 % resultando en una eficiencia de 1.28%. Este desempeño es bastante bajo, ya que según la literatura las eficiencias deberían estar alrededor de 2% y la Jsc y FF, deberían encontrarse en 9.5 mA/cm² y 45% respectivamente. Sin embargo, es evidente que la introducción de las Ag NSPs incrementó la Jsc desde 11.08 hasta 13.38 mA/cm², esto significa un incremento entre 70% - 105%

en la corriente. Otro efecto muy notorio de la presencia de las Ag NSP en la celda, es la reducción del Voc, que llega a ser hasta del 16%, aunque este cambio no es tan apreciable sigue siendo un efecto bastante importante.

Tabla 5.3 Parámetros fotoelectroquímicos de las celdas solares sensibilizadas con las diferentes estructuras.

| Muestra | Jsc (mA/cm ²) | Voc (V) | FF (%) | η (%) |
|-----------|---------------------------|---------|--------|------------|
| Blanco | 6.51 | 0.509 | 38.74 | 1.28 |
| Esferas | 11.08 | 0.467 | 46.28 | 2.39 |
| Porosas | | | | |
| Esferas | 11.38 | 0.427 | 35.38 | 1.72 |
| Compactas | | | | |
| Dendritas | 13.86 | 0.45 | 32.78 | 2.04 |
| Flores | 12.6 | 0.508 | 46.26 | 2.96 |

La única muestra que no presentó una reducción del Voc fue la decorada con las estructuras tipo flor, donde el voltaje fue prácticamente el mismo (508 mV). Sin embargo, el efecto combinado del incremento en la corriente y la constancia en el valor del Voc, implicó un aumento en la fotogeneración. Rand y Col. [148] obtuvieron resultados similares en la eficiencia de la celda, al cubrir un mayor rango de absorción de la luz agregando nanoclusters de plata, y también aumentó la fotogeneración. La disminución en el Voc se ve afectada básicamente por 3 procesos: la fotogeneración, la posición de la banda de conducción (CB) del TiO₂ con respecto al potencial redox del electrolito y la resistencia a la recombinación entre huecos y electrones (Rrec), ya que, a mayor Rrec mayor Voc.

El punto anterior estableció que el Voc se mantiene o se reduce, sin embargo, la fotogeneración incrementa con la adición de las AgNSPs, así la fotogeneración no es el proceso físico dominante en el cambio del Voc, lo que indica que el problema está entre la posición de la banda del TiO₂ y la resistencia a la recombinación. Al realizarse los experimentos hubo condiciones que no se controlaron correctamente, como la deposición de la capa compacta, causa principal de la disminución del Voc.

En las celdas decoradas con las diferentes nanoestructuras, se obtuvo una buena fotogeneración, como se mencionó anteriormente, esto también es señal de un transporte de electrones rápido y de un proceso reversible eficiente, lo cual concuerda con el análisis realizado en los voltamperogramas, en donde todas las estructuras mostraron señales de óxido-reducción, por lo cual las estructuras son factibles para ser aplicadas en celdas solares.

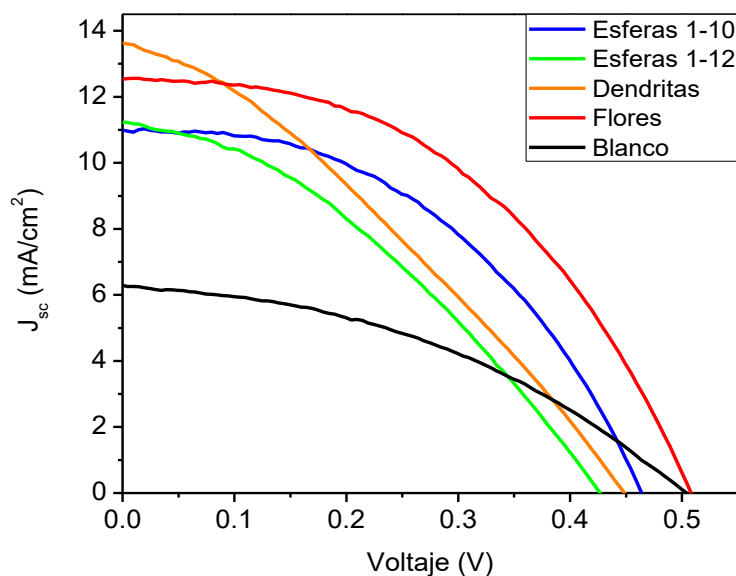


Figura 5.6 Curvas J-V de las celdas multicapas $TiO_2/CdS/ZnS/AgNPS$.

Dado que se obtuvieron los mejores resultados para la morfología tipo flor, la figura 5.7 muestra una imagen de MEB, el análisis químico puntual (EDS) y el mapeo elemental, pertenecientes a una vista de la sección transversal de la película $TiO_2 / CdS / ZnS$ y los autoensambles de plata tipo flor. La imagen de MEB ilustra la configuración de las diferentes capas, que consisten en el TiO_2 (capas: compacta, transparente y de dispersión) sobre el sustrato FTO, la capa de CdS y ZnS QDs depositados por SILAR y los autoensambles de plata. Se aprecia que el espesor de la capa FTO y compacta de TiO_2 , fue de 200 nm. Las capas, transparente y opaca de TiO_2 , presentan un grosor de 5 y 3.5 μm , con un tamaño promedio de 20 y 200 nm, respectivamente. El análisis químico (EDS) (Fig. 5.7b) ilustra que los elementos presentes en la muestra son: Ti, O, Cd, Zn, S, y Ag, lo cual es consistente con la composición de la celda. Se realizó un mapeo químico elemental (Fig. 5.7c) en el cual los átomos de Ti, Cd, S, O, Zn y Ag muestran una buena distribución en los tres tipos de películas de TiO_2 .

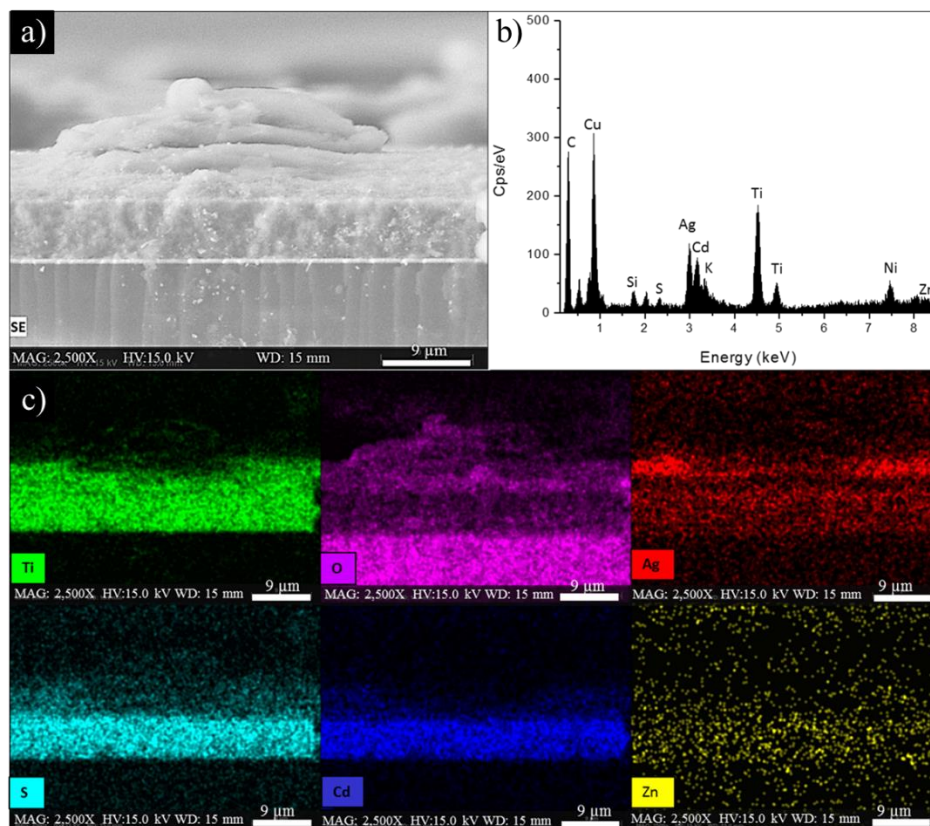


Figura 5.7 Micrografía de una sección transversal de la celda multicapa: a) imagen de MEB, 2,500X, b) análisis químico de la muestra (EDS) y c) mapeo químico de los elementos Ti, O, Ag, S, Cd y Zn.

5.5 Actividad catalítica

Otra aplicación estudiada fue la actividad catalítica de los autoensambles de plata. Para evaluar esta propiedad las partículas se emplearon en la degradación de colorantes orgánicos, utilizando para ello 2 presentaciones, en forma de coloide y polvo. La tabla 5.4 presenta los resultados obtenidos para las diferentes morfologías de plata y tipo de colorante empleado. Como se aprecia el polvo fue la forma más eficiente, lo que se atribuye, al aumentó en el área superficial de las partículas en contacto con las moléculas del colorante.

Particularmente, el estudio realizado del área superficial en la morfología tipo dendrita, mostró estructuras mesoporosas, la adsorción se realiza en múltiples capas donde los espacios intermedios entre los ensambles están interconectados y disponibles para la degradación de los colorantes. No obstante, la morfología con mejores eficiencias de degradación correspondió a las esferas porosas, debido a los nanoporos entre las nanoláminas por los cuales está compuesta, estos emparejamientos poro-lámina causan variaciones en la carga superficial, lo que provoca una diferencia de potencial

como un motor en la degradación de los tintes. Es importante mencionar que, a diferencia de otros trabajos en el proceso de la reducción, no se utilizó un catalizador extra (por ejemplo, NaBH₄) para ser consistente con la síntesis verde propuesta en esta investigación.

Tabla 5.4 Estructuras, colorantes, % de degradación y velocidad de degradación.

| Estructura | Colorante | Partículas | % de Degradación | Tiempo (min) | K (min⁻¹) |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|---------------------|-----------------------------|
| Nanodendritas | Rodamina B | Coloidal | 85 | 1440 | 1.05x10 ⁻³ |
| | | Polvo | 96 | 180 | 0.0184 |
| | Naranja de Metilo | Coloidal | 85 | 1440 | 1.34x10 ⁻³ |
| | | Polvo | 92.5 | 150 | 0.0202 |
| | Azul de Metileno | Coloidal | 92 | 1440 | 1.39 x10 ⁻³ |
| | | Polvo | 98 | 180 | 0.0185 |
| Esferas porosas | Rodamina B | Coloidal | 88 | 180 | 0.0105 |
| | | Polvo | 97.5 | 90 | 0.0445 |
| | Naranja de Metilo | Coloidal | 82.5 | 150 | 0.0109 |
| | | Polvo | 92.5 | 70 | 0.0375 |
| | | Coloidal | 91 | 150 | 0.0131 |

| | | | | | |
|--------------------------|-------------------|----------|------|-----|-----------------------|
| | Azul de Metileno | Polvo | 98 | 80 | 0.0456 |
| Esferas Compactas | Rodamina B | Coloidal | 87 | 300 | 5.85×10^{-3} |
| | | Polvo | 96 | 120 | 0.0257 |
| | Naranja de Metilo | Coloidal | 75 | 240 | 5.34×10^{-3} |
| | | Polvo | 90 | 100 | 0.0247 |
| | Azul de Metileno | Coloidal | 90 | 300 | 6.25×10^{-3} |
| | | Polvo | 98.6 | 110 | 0.0311 |

Adicionalmente se realizaron estudios FTIR, para conocer los posibles mecanismos de interacción entre las partículas y los tintes. La figura 5.8 muestra los espectros FT-IR registrados para los colorantes orgánicos MB, MO y RhB. Los tintes son cromóforos con dobles enlaces conjugados responsables de dar el color característico [149]. En la figura 5.8a, aparecen los espectros que muestran las vibraciones de los anillos aromáticos heterocíclicos, como C-H ($3050-3015 \text{ cm}^{-1}$), C=C, C=N ($1600-1595 \text{ cm}^{-1}$), C-C y C-N ($1564-1546 \text{ cm}^{-1}$) [150]. En el espectro correspondiente al MO (Fig. 5.8b), aparecen las siguientes bandas de estiramiento, -C=C- a 1666 cm^{-1} , -S=O a 1050 cm^{-1} , -C=N a 1348 cm^{-1} , y -NH a 3456 cm^{-1} [151]. Mientras que en el ilustrado en la figura 5.8c, se observan las bandas vibratorias correspondientes a RhB, ubicadas en 2929 , 801 y 672 cm^{-1} pertenecientes a las vibraciones aromáticas C-H. La banda a 1686 cm^{-1} pertenece a la vibración de estiramiento C=N, mientras que la banda a 1597 cm^{-1} está asociada con el estiramiento C=O. Se asignó una banda de absorción a 1348 cm^{-1} al -COO y se pudieron observar bandas de estiramiento para los grupos C-C y C-O a 1348 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} , respectivamente [152].

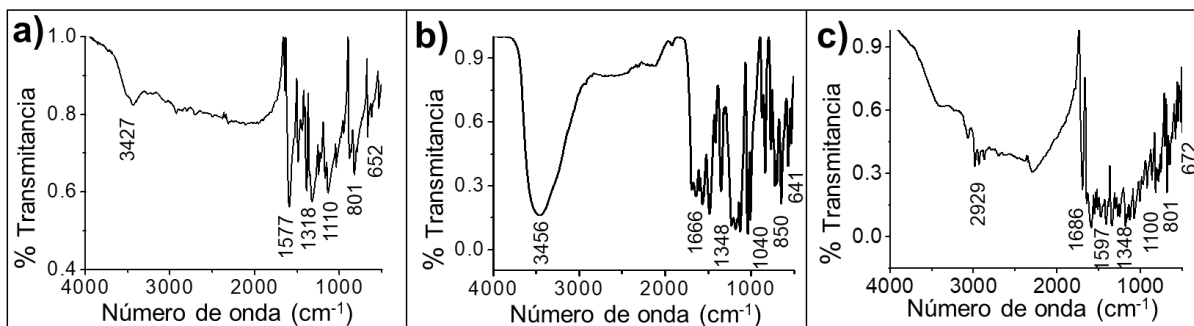


Figura 5.8 Espectros IR de los colorantes a) MB, b) MO y c) RhB.

La figura 5.9a muestra el espectro IR correspondiente a las dendritas, en donde la banda ancha ubicada en 3427 cm^{-1} se asigna al grupo -OH. Las bandas de intensidad media ubicadas en 2929 cm^{-1} y 1368 cm^{-1} ambas son asignadas a las vibraciones -CH. Mientras que la banda de alta intensidad a 1030 cm^{-1} está relacionada con la vibración -CO. Finalmente, la que aparece a 1637 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del grupo -C=O.

Como se ilustra en el espectro después de la degradación del MB (Fig. 5.9b), las bandas que predominan son similares en intensidad y posición a aquel de las partículas, además no se aprecia un crecimiento en las bandas características del tinte. Por lo tanto, se confirma la degradación del MB en lugar de su adsorción en la superficie. El siguiente espectro correspondiente a la degradación del colorante MO (Fig. 5.9c), muestra incrementos en las bandas características del colorante ubicadas en 1607 cm^{-1} (-C=C), 1368 cm^{-1} (-C=N), y en 1030 cm^{-1} (-S=O). Este comportamiento sugiere la adsorción de las moléculas en la superficie de los autoensambles de Ag, lo que también explica el menor porcentaje de degradación obtenido del MO para todas las estructuras. Finalmente, el espectro después de la degradación de RhB (Fig. 5.9d) indica un ligero aumento en la intensidad de las bandas a 2909 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} y 632 cm^{-1} . A juzgar por el alto porcentaje de degradación la RhB se redujo, mientras que un pequeño porcentaje se adsorbió en la superficie.

La degradación en los colorantes catiónicos MB y RhB, muestra evidencias de ser un fenómeno químico, en lugar de solo una adsorción superficial. No obstante, una acción conjunta de adsorción de especies y la posterior reacción de oxidación-reducción provocan la descomposición del tinte. En el caso del naranja de metilo, el cual es un colorante aniónico, a diferencia de los catiónicos anteriores (MB y RhB), el fenómeno predominante en la descomposición fue la adsorción de los

colorantes en la superficie de las partículas. Investigaciones anteriores han demostrado que la degradación de los colorantes catiónicos se divide en dos procesos: el primero es la adsorción de contaminantes en la superficie de las partículas y luego los contaminantes se degradan mediante una reacción redox. Además, la actividad catalítica es un efecto combinado de muchos factores, como el área superficial, la estructura cristalina, la porosidad y la carga superficial [153-155]. En colorantes aniónicos como el naranja de metilo, se presenta un mecanismo de fisisorción controlado por el proceso de difusión [156]. Si una gran cantidad de sitios vacíos (poros) están disponibles en las partículas las moléculas del MO serán adsorbidas, entonces el transporte de las moléculas hasta la superficie externa del adsorbente hasta sus poros internos, conduce a un mecanismo de difusión [157].

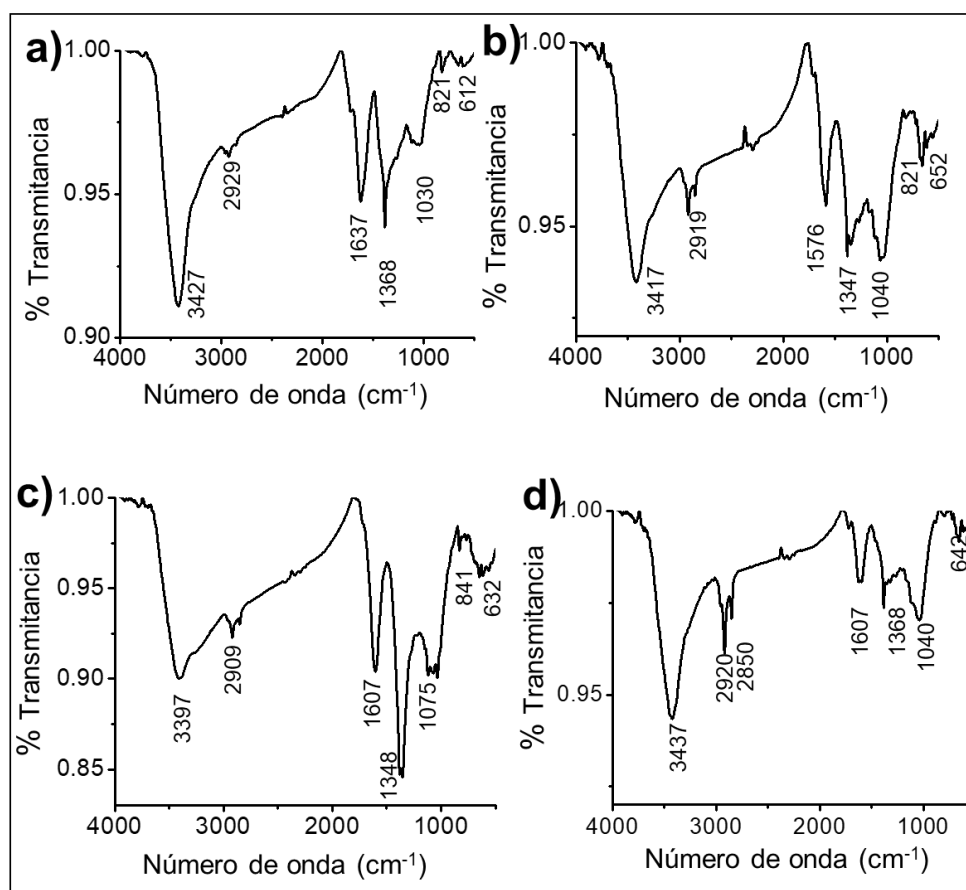


Figura 5.9 Espectros FT-IR de a) las partículas de plata antes de la degradación y después de la degradación de b) MB, c) MO y d) RhB.

5.6 Actividad bactericida

Los resultados del presente estudio brindan información importante sobre las propiedades de las diferentes morfologías estudiadas. En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las microesferas porosas y nanoflores utilizadas como agentes antimicrobianos, permitiendo dilucidar parámetros de comportamiento frente a las bacterias de tipo Gram positiva y Gram negativa. La actividad antibacteriana de los nanomateriales de plata ha sido demostrada en una gran cantidad de estudios publicados en los últimos años [158-160]. Sin embargo, el mecanismo exacto involucrado en su toxicidad bacteriana sigue sin quedar claro [161]. Se propusieron diferentes modelos, por ejemplo, McQuillan y Col. [162] sugirieron que la actividad antimicrobiana de los AgNPs tiene lugar después de la disolución de la membrana celular en *E. coli*, y luego los iones de plata son responsables de la actividad antibacteriana. En estudios anteriores [163], se descubrió que las AgNPs tenían actividad antimicrobiana y generaban un aumento de las especies reactivas de oxígeno (ROS) en *E. coli*, *S. aureus* y *P. aeruginosa*, dejando a las células en un estado de estrés oxidativo.

En la tabla 5.5 se encuentran los resultados de la actividad bactericida de las microesferas de plata. A partir de 20 ppm, se observó un halo de inhibición el cual se comprobó con los ensayos de MIC, arrojando que entre 15 y 20 ppm, se encuentra dicho valor. Estos estudios se realizaron por triplicado para cada concentración y morfología, con el fin de que el experimento tuviera reproducibilidad.

Los resultados son comparables con estudios analizando nanopartículas de plata, por ejemplo, Manjunath Hu y Col. [164] obtuvieron halos de inhibición entre 7 y 8.4 mm, los cuales son menores comparadas a esta investigación, en investigaciones similares como la de Soto y Col. [165] examinan concentraciones entre 20 y 100 ppm y obtienen actividad bactericida mayor que la reportada en esta investigación, no obstante, cabe mencionar que las partículas que se evalúan se encuentran en un rango de tamaño de 3 a 14 nm, al ser partículas similares en tamaño a los puntos cuánticos, se reportó que la actividad bactericida se potencializó.

La tabla 5.6 registró los resultados utilizando las estructuras tipo flor como agentes antibacteriales usando un barrido de concentraciones entre 1 y 150 ppm, para estas partículas la actividad antimicrobiana se ve favorecida en la *E. coli* puesto que sus halos de inhibición son mayores a concentraciones menores que los utilizados en otras investigaciones.

Tabla 5.5 Actividad bactericida de las esferas de plata evaluadas en *S. aureus* y *E. coli*

| Bacteria | Muestra | Prueba 1 (mm) | Prueba 2 (mm) | Prueba 3 (mm) | Promedio (mm) |
|------------------|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Esferas | | | | | |
| <i>S. aureus</i> | 1 ppm | 7 | 7 | 7 | 7 |
| | 20 ppm | 7.5 | 8 | 8 | 7.8 |
| | 50 ppm | 8.5 | 9 | 9.5 | 9 |
| | 100 ppm | 10 | 9.5 | 10 | 9.8 |
| | 120 ppm | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | 150 ppm | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 |
| <i>E. coli</i> | 1 ppm | 7 | 7 | 7 | 7 |
| | 20 ppm | 8 | 8.5 | 8.5 | 8.3 |
| | 50 ppm | 9 | 9 | 9 | 9 |
| | 100 ppm | 10 | 10.5 | 10.5 | 10.3 |
| | 120 ppm | 10 | 10.5 | 10.5 | 10.3 |
| | 150 ppm | 10.5 | 11.5 | 11.5 | 11.1 |

Comparando este trabajo con el realizado por Molina y Col. [61] cuyas partículas se sintetizaron con morfologías, tamaños y bacterias similares a los aquí reportados, empero, realizando las pruebas empleando concentraciones de hasta 40 veces más que las empleadas en este estudio, se comprueba que esta morfología fue más efectiva para inhibir el crecimiento de las bacterias *E. coli* y *S. aureus*.

Como se mencionó, a tamaños más pequeños de partícula, mayor es el efecto bactericida como en el caso de Larayetan y Col. [83] donde obtuvieron zonas de inhibición de tamaños mayores y una concentración mínima inhibitoria entre 7 y 8 ppm, al igual que otras investigaciones [166, 167], los

efectos fueron más notorios para *E. coli*. Esto debido a que las proteínas en la membrana de las bacterias gram negativas son más afines a los iones de plata, al enlazarse con mayor facilidad la acción de la plata promueve la muerte celular.

Shrivastava y Col. [84] estudiaron la interacción de las nanopartículas de plata con *E. coli* y encontraron que las nanopartículas se adhirieron a la pared celular bacteriana y posteriormente penetraron en la célula, matando a la bacteria al destruir la membrana celular. Las AgNPs pueden atravesar la pared celular de las bacterias y oxidar las proteínas de la superficie de la membrana plasmática, lo que perturba la homeostasis celular.

Tabla 5.6 Actividad bactericida de las estructuras tipo flor de plata evaluadas en *S. aureus* y *E. coli*

| Bacteria | Muestra | Prueba 1 (mm) | Prueba 2 (mm) | Prueba 3 (mm) | Promedio (mm) |
|------------------|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Flores | | | | | |
| <i>S. aureus</i> | 1 ppm | 7 | 7 | 7 | 7 |
| | 20 ppm | 7.5 | 8 | 8 | 7.8 |
| | 50 ppm | 8.5 | 9 | 9 | 8.8 |
| | 100 ppm | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | 120 ppm | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | 150 ppm | 10 | 10 | 10.5 | 10.1 |
| <i>E. coli</i> | 1 ppm | 7 | 7 | 7 | 7 |
| | 20 ppm | 9.5 | 10 | 10 | 9.8 |
| | 50 ppm | 10 | 11 | 11 | 10.6 |
| | 100 ppm | 11 | 11.5 | 11.5 | 11.3 |
| | 120 ppm | 11 | 11.5 | 11.5 | 11.3 |
| | 150 ppm | 12 | 13 | 13 | 12.6 |

5.7 Sustrato de superficie mejorada de espectroscopía Raman (SERS) de las nanoestructuras de plata

En la presente sección se analizan los resultados derivados de la detección molecular de la RhB mediante SERS, además, se calcularon las eficiencias de los sustratos en la obtención de la señal.

Antes de comenzar el análisis de las nanoestructuras de plata, fue necesario conocer el espectro Raman de la molécula a detectar (RhB) en el sustrato de vidrio y la lámina de aluminio. El alto grado de simetría del aluminio permite la anulación de los fonones, lo que permite su inactividad Raman. Por lo tanto, el soporte de aluminio no genera ningún tipo de fenómeno SERS, por lo que se le considera un sustrato convencional. En la figura 5.10a se muestran los espectros Raman de la RhB a distintas concentraciones, donde se observa que, a una concentración de 0.01 M las bandas características están bien definidas ubicadas en: 1219, 1297, 1400, 1530 y 1675 cm^{-1} , las cuales representan la huella dactilar de la RhB y son útiles para la detección y el cálculo del factor de incremento. Los valores obtenidos para los desplazamientos Raman de la RhB, coinciden con los reportados anteriormente [168, 169], tomándose como referencia para el cálculo de las eficiencias. La mayor concentración fue empleada como solución inicial y de la misma se realizaron diluciones, para conocer el valor mínimo detectado por el equipo (Fig. 5.10b).

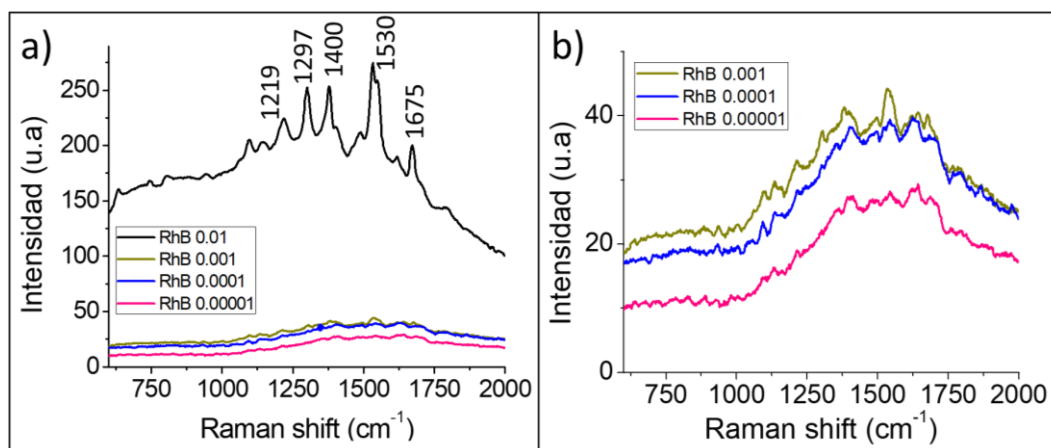


Figura 5.10 Espectros de Raman de la rodamina b en el sustrato de referencia a) a 0.01 M y b) ampliación de las concentraciones 0.001, 0.0001 y 0.00001 M

El desplazamiento Raman y la intensidad de la señal de cada uno de los modos de vibración del analito, varían cuando se utilizan diferentes sustratos SERS, lo cual genera fluctuaciones en el aspecto del espectro SERS del analito. Las fluctuaciones se deben, principalmente, a la no uniformidad del sustrato, como el cambio de la morfología, lo que provocaría una variación en la

intensidad de las señales Raman en distintas proporciones. En la figura 5.11 se aprecia el cambio en las intensidades de los espectros Raman de las diferentes morfologías de Ag estudiadas utilizando una concentración de 1×10^{-5} M de RhB, las estructuras dendríticas mostraron mayor intensidad de la señal.

Como se ha demostrado anteriormente, estas nanoestructuras de plata, conteniendo nanoporosidad poseen sitios activos los cuales mejoraron las actividades catalíticas y electroquímicas. Por ejemplo, al ser una estructura jerárquica ensamblada, da lugar a que los poros o brazos de las dendritas multipliquen los sitios activos que ayudan conjuntamente al incremento en la señal SERS.

Los factores de incremento de cada una de las morfologías fueron analizados siguiendo la ecuación 5.

$$FI = \frac{I_{sers}}{I_R} * \frac{C_R}{C_{sers}} \quad (5)$$

Donde; I_{sers} es la intensidad en el espectro SERS, I_R es la intensidad con el sustrato comercial, C_r es la concentración medida sin las partículas de plata y C_{sers} es la concentración empleada sobre los sustratos con los autoensambles de plata. Los valores se midieron con referencia a la banda 1400 cm^{-1} como se muestra en la tabla 5.7.

Las cuatro morfologías empleadas como sustratos SERS, fueron capaces de generar un espectro enriquecido para la solución de rodamina B a una concentración de 1×10^{-5} M. Por lo tanto, podemos afirmar que el límite de detección que se puede alcanzar con los sustratos SERS obtenidos es inferior a 1×10^{-5} M. El enriquecimiento de la señal SERS fue mejor en las dendritas y nanoflores por un factor de 10 veces más que el valor obtenido en las esferas porosas y compactas, lo cual puede atribuirse de manera directa al tamaño de la nanoestructura y unidades que la componen, en donde se refleja un mayor confinamiento cuántico.

Las estructuras dendríticas obtuvieron el factor de incremento mayor a 1.44×10^3 , este resultado es consistente en la morfología dendrítica con mayor proporción de sitios activos presentes. Ha sido extensamente reportado [170-172] que esta es una de las morfologías más beneficiosas en el uso de los sustratos SERS, ya que las estructuras dendríticas se integran de numerosas nanoestructuras, cuya distancia se encuentra en el rango de resonancia plasmónica efectiva, lo que resulta en la

amplificación del campo electromagnético y mejora la velocidad de polarización de las moléculas adsorbidas [173].

Uno de los mecanismos de mejora (denominado electromagnético) correlaciona la excitación de los plasmones superficiales dentro de la nanoestructura en forma de árbol. Los plasmones de superficie excitados en la punta de las dendritas están asociados con oscilaciones electrónicas colectivas, lo que crea un campo electromagnético localizado con una intensidad de campo a menudo mucho más alta que los sustratos con otras morfologías. En cierto sentido, las estructuras superficiales no planas actúan como una antena, para la amplificación de los campos electromagnéticos incidentes e irradiados [170]. Es decir, entre menos plano sea el sustrato su factor de incremento actuará ya que tendrá mayor área disponible para la adsorción del analito, por ello los factores de aumento en esta investigación van de mayor a menor conforme la exposición de las áreas superficiales de las morfologías.

Sin embargo, la morfología de las esferas compactas tuvo claramente menos eficiencia en el incremento de la señal Raman, esto fácilmente se puede atribuir, a que éstas partículas presentan una mayor densidad en su superficie, y una menor cantidad de espacios o porosidades, lo cual limita la adsorción del analito y disminuye la intensidad de las señales obtenidas en el espectro SERS.

Tabla 5.7 Factores de aumento calculado para los sustratos SERS

| Morfología | Intensidad de la señal a 1400 cm⁻¹ | Factor de aumento |
|-------------------|--|--------------------------|
| Dendritas | 316 | 1.44x10 ³ |
| Flores | 283 | 1.29 x10 ³ |
| Esferas porosas | 183 | 6.85 x10 ² |
| Esferas compactas | 150 | 6.33x10 ² |

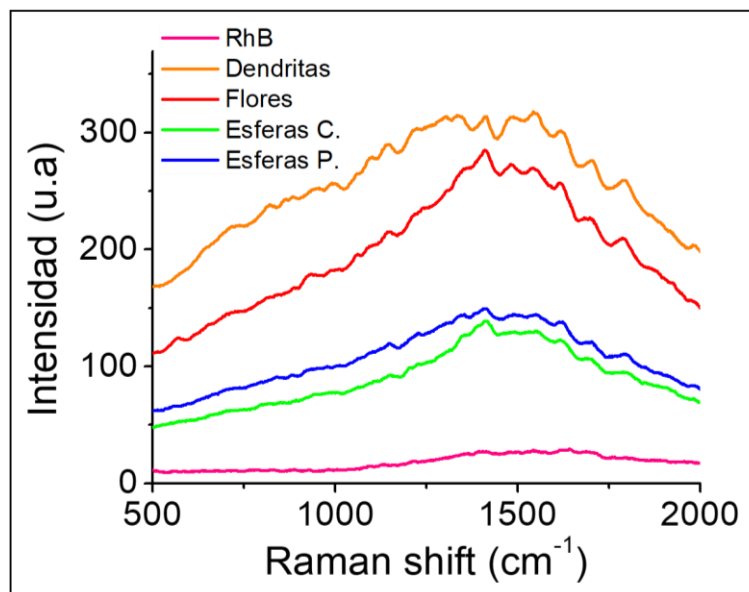


Figura 5.11 Espectros de superficie mejorada Raman empleando los autoensambles como sustrato para la RhB.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en la presente investigación se puede concluir lo siguiente:

Los estudios demostraron que, mediante la síntesis verde, empleando el extracto de la planta *Hamelia patens* y las variaciones en las relaciones volumétricas es posible obtener diferentes morfologías de plata en función del tiempo, lo cual se corroboró por medio de UV-vis, DRX, MEB y MET.

Fueron medidas las propiedades electroquímicas de las nanoestructuras de Ag, mediante voltametría cíclica. Estas nanoestructuras mostraron una capacidad funcional para el transporte electrónico, ya que tienen un proceso reversible y estable a diferentes velocidades de barrido, obteniendo picos anódicos y catódicos, que corresponden a los óxidos AgO y Ag₂O.

Las morfologías autoensambladas fueron evaluadas en celdas solares. Las estructuras tipo flor registraron los mejores resultados, debido a su composición de láminas con espesor nanométrico en donde el transporte de electrones es más fácil, favoreciendo la fotogeneración y presentando una mayor resistencia a la recombinación de electrones.

Los valores de Jsc se incrementan, sacrificando el Voc, se estima que, si el proceso de formación de capas de TiO₂ mejora, la eficiencia podría subir hasta 2.5%, lo cual es más del doble de la eficiencia sin las nanoestructuras, lo que indicaría que al agregarse las nanoestructuras, se pueden obtener eficiencias mayores al 3.8%, valor que constituye una eficiencia alta.

Se evaluaron las propiedades catalíticas de las nanoestructuras de plata en la degradación de los colorantes azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B. Las esferas porosas de Ag mostraron la mejor velocidad de degradación y eficiencia obteniéndose un 97.5% para RhB después de 90 min, mientras que, para los tintes MO y MB, se logró una degradación del 92.5% y del 98% después de 70 y 80 min, respectivamente. Estos estudios se realizaron utilizando partículas en solución y en polvo, registrando los mejores resultados para las partículas en seco. Sin embargo, ambas muestras registraron la mejor eficiencia de degradación para la relación 10:1. Por lo tanto, éstas nanoestructuras pueden actuar como un catalizador eficaz a través de un proceso de adsorción y transferencia de electrones.

Se observó que las morfologías tipo flor y microesferas porosas, presentaron una actividad antibacteriana para las bacterias *E. coli* Gram-negativa (ATTC 25922) y *S. aureus* Gram-positiva (ATTC 25923), especialmente para la bacteria Gram negativa, lo que resultó en daños notables en la membrana, lo cual quedó registrado por los amplios halos de inhibición obtenidos en ambas estructuras, esto se debe a que el grosor de la membrana es menor y por ende la interacción con las partículas es mayor. Las nanoestructuras de Ag resultaron con CMI menor de 15 ppm para ambos tipos de bacteria.

Las estructuras de plata sintetizadas por el método verde, son viables para usarse como sustrato SERS. Al analizarse la molécula de la Rodamina B, se obtuvieron factores de incremento en la señal de 10^3 para dendritas y nanoflores y de 10^2 para las esferas porosas y compactas. De los sustratos estudiados, el que presentó mayor incremento alcanzando un valor de 1.44×10^5 fue la morfología dendrítica, esto debido a su gran cantidad de sitios activos en su superficie.

REFERENCIAS.

- [1] LANE N. The Grand Challenges of Nanotechnology. *Journal of Nanoparticle Research*. 3 2,95-103,2001.
- [2] SCHMID G. Nanoparticles: From Theory to Application. 2011.
- [3] SUDA M. Quantum Interferometry in Phase Space: Theory and Applications. 2006.
- [4] HABERZETTL C A. Nanomedicine: destination or journey? *Nanotechnology*. 13 4,R9,2002.
- [5] HORNYAK G L, TIBBALS H F, DUTTA J and MOORE J J. Introduction to Nanoscience and Nanotechnology. 2008.
- [6] RAO C N R, MÜLLER A and CHEETHAM A K. The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. 2006.
- [7] BISWAS A, BAYER I S, BIRIS A S, WANG T, DERVISHI E and FAUPEL F. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. *Advances in Colloid and Interface Science*. 170 1-2,2-27,2012.
- [8] EDELSTEIN A S and CAMMARATRA R C. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Second Edition. 1998.
- [9] MOHANPURIA P, RANA N K and YADAV S K. Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Journal of Nanoparticle Research*. 10 3,507-517,2008.
- [10] RIBEIRO A V. Propuestas para introducción de Nanociencia y Nanotecnología en escuelas pre universitarias. *Revista digital universitaria UNAM*. 14 3,2013.
- [11] QUINTILI M. Nanociencia y Nanotecnología... un mundo pequeño. *Cuadernos del Centro de Estudios en Diseño y Comunicación. Ensayos*.125-155,2012.
- [12] B.S. MURTY P S, BALDEV RAJ. Textbook of Nanoscience and Nanotechnology. 2013.
- [13] WANG W, LIAO S, ZHU Y, LIU M, ZHAO Q and FU Y. Recent Applications of Nanomaterials in Prosthodontics. *Journal of Nanomaterials*. 2015,11,2015.
- [14] KIM E S, AHN E H, DVIR T and KIM D H. Emerging nanotechnology approaches in tissue engineering and regenerative medicine. *Int J Nanomedicine*. 9 Suppl 1,1-5,2014.
- [15] SCHMID G. Clusters and colloids. *Active Metals*.339,2004.
- [16] TAYLOR R, COULOMBE S, OTANICAR T, PHELAN P, GUNAWAN A, LV W, ROSENGARTEN G, PRASHER R and TYAGI H. Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids. *Journal of Applied Physics*. 113 1,011301,2013.
- [17] KISS L B, SÖDERLUND J, NIKLASSON G A and GRANQVIST C G. New approach to the origin of lognormal size distributions of nanoparticles. *Nanotechnology*. 10 1,25,1999.
- [18] AGENCY U S E P. Classification of Nanomaterials, The Four Main Types of Intentionally Produced Nanomaterials [en línea].
- [19] GLEITER H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*. 48 1,1-29,2000.
- [20] HUANG X J. Nanotechnology research: new nanostructures, nanotubes and nanofibers. 2008.
- [21] MOUSTAFA E-A, NOAH A, BESHAY K, SULTAN L, ESSAM M and NOUH O. Investigating the Effect of Various Nanomaterials on the Wettability of Sandstone Reservoir. *World Journal of Engineering and Technology*. 03, 11, 2015.

- [22] KELSALL R W, HAMLEY I W and GEOGHEGAN M. Nanoscale science and technology. 2005.
- [23] DAHMAN Y. Chapter 10 - Self-Assembling Nanostructures**By Yaser Dahman, Gregory Caruso, Astrid Eleosida, and Syed Tabish Hasnain. Nanotechnology and Functional Materials for Engineers. 207-228. 2017.
- [24] YANG R, GU Y, LI Y, ZHENG J and LI X. Self-assembled 3-D flower-shaped SnO₂ nanostructures with improved electrochemical performance for lithium storage. *Acta Materialia*. 58 3,866-874,2010.
- [25] WANG M C P and GATES B D. Directed assembly of nanowires. *Materials Today*. 12 5,34-43,2009.
- [26] RIPOLL A B. Generación de nanopartículas de estructura compleja por medios electrohidrodinámicos. 2006.
- [27] MOHANPURIA P, RANA N and YADAV S. Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Journal of Nanoparticle Research*. 10 3,507-517,2008.
- [28] GARDEA-TORRESDEY JL G E, PERALTA- VIDEA JR, PARSONS JG, TROIANI H. Alfalfa sprouts: a natural source for the synthesis of silver nanoparticles. *Langmuir*. 19,1357-1361,2003.
- [29] ARMENDARIZ V H I, PERALTA- VIDEA JR, JOSE-YACAMAN M, TROIANI H, SANTIAGO P, GARDEA- TORRESDEY JL. Size controlled gold nanoparticle formation by Avena sativa biomass: use of plants in nanobiotechnology *The journal of Nanoparticle Research*. 6,377-382,2004.
- [30] THANH N T K, MACLEAN N and MAHIDDINE S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem Rev*. 114 15,7610-7630,2014.
- [31] GIULIETTI M, SECKLER M M, DERENZO S and CEKINSKI E. INDUSTRIAL CRYSTALLIZATION AND PRECIPITATION FROM SOLUTIONS: STATE OF THE TECHNIQUE. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 18,423-440,2001.
- [32] CAO G. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. 2004.
- [33] SMITH W F and HASHEMI J. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. 2006.
- [34] FREIXEDAS F G, BAUZÁ A C and SÖHNEL O. Cristalización en disolución: conceptos básicos. 2000.
- [35] LEFF D V, OHARA P C, HEATH J R and GELBART W M. Thermodynamic Control of Gold Nanocrystal Size: Experiment and Theory. *The Journal of Physical Chemistry*. 99 18,7036-7041,1995.
- [36] KALLEL F, CHAARI F, BOUAZIZ F, BETTAIEB F, and CHAABOUNI S E. Sorption and desorption characteristics for the removal of a toxic dye, methylene blue from aqueous solution by a low cost agricultural by-product. *Journal of Molecular Liquids*. 219,279-288,2016.
- [37] CORTAZAR-MARTÍNEZ A, GONZÁLEZ-RAMÍREZ C, CORONEL-OLIVARES C, ESCALANTE-LOZADA J, and VILLAGÓMEZ-IBARRA J. Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil. *Universidad y ciencia*. 28,187-199,2012.
- [38] GRABOWSKA E, MARCHELEK M, KLIMCZUK T, TRYKOWSKI G and ZALESKA-MEDYNSKA A. Noble metal modified TiO₂ microspheres: Surface properties and photocatalytic activity under UV-vis and visible light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 423,191-206,2016.
- [39] REDDY D A, CHOI J, LEE S and KIM T K. Controlled synthesis of heterostructured Ag@AgI/ZnS microspheres with enhanced photocatalytic activity and selective separation

- of methylene blue from mixture dyes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 66,200-209,2016.
- [40] PRADHAN N, PAL A and PAL T. Catalytic reduction of aromatic nitro compounds by coinage metal nanoparticles. *Langmuir*. 17 5,1800-1802,2001.
- [41] BAKER G A and MOORE D S. Progress in plasmonic engineering of surface-enhanced Raman-scattering substrates toward ultra-trace analysis. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 382 8,1751-1770,2005.
- [42] LE RU E and ETCHEGOIN P. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects. 2008.
- [43] MAIER S A. Plasmonics: fundamentals and applications. 2007.
- [44] MOSKOVITS M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective. *Journal of Raman Spectroscopy*. 36 6-7,485-496,2005.
- [45] PIECZONKA N, MOULA G and AROCA R. SERRS for Single-Molecule Detection of Dye-Labeled Phospholipids in Langmuir– Blodgett Monolayers. *Langmuir*. 25 19,11261-11264,2009.
- [46] YANG J-C, CHEN C-H and WU R-J. Facile growth of silver crystals with greatly varied morphologies by PEO-PPO-PEO tri-block copolymers. *CrystEngComm*. 14 8,2871-2878,2012.
- [47] HERNÁNDEZ-SANTOS D, GONZÁLEZ-GARCÍA M B and GARCÍA A C. Metal-nanoparticles based electroanalysis. *Electroanalysis*. 14 18,1225-1235,2002.
- [48] RENEDO O D and MARTÍNEZ M J A. Anodic stripping voltammetry of antimony using gold nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes. *Analytica chimica acta*. 589 2,255-260,2007.
- [49] WELCH C, BANKS C, SIMM A and COMPTON R. Silver nanoparticle assemblies supported on glassy-carbon electrodes for the electro-analytical detection of hydrogen peroxide. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 382 1,12-21,2005.
- [50] NEAL A L. What can be inferred from bacterium–nanoparticle interactions about the potential consequences of environmental exposure to nanoparticles? *Ecotoxicology*. 17 5,362,2008.
- [51] CHOPRA I. The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: a useful development or a cause for concern? *Journal of antimicrobial Chemotherapy*. 59 4,587-590,2007.
- [52] QUINTILI M. Nanociencia y Nanotecnología... un mundo pequeño. *Cuadernos del Centro de Estudios en Diseño y Comunicación. Ensayos*. 42,125-155,2012.
- [53] LIUR, LI S, YU X, ZHANG G, MA Y, YAO J, KEITA B and NADJO L. Polyoxometalate-Assisted Galvanic Replacement Synthesis of Silver Hierarchical Dendritic Structures. *Crystal Growth & Design*. 11 8,3424-3431,2011.
- [54] YANG D-P, CHEN S, HUANG P, WANG X, JIANG W, PANDOLI O and CUI D. Bacteria-template synthesized silver microspheres with hollow and porous structures as excellent SERS substrate. *Green Chemistry*. 12 11,2038-2042,2010.
- [55] KANG L, XU P, CHEN D, ZHANG B, DU Y, HAN X, LI Q and WANG H-L. Amino acid-assisted synthesis of hierarchical silver microspheres for single particle surface-enhanced Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 117 19,10007-10012,2013.

- [56] HUANG P, WANG Z, LIN L, FENG Z, WEN X and ZHENG Z. Self-assembled dendrite Ag arrays with tunable morphologies for surface-enhanced Raman scattering. *Applied Surface Science*. 386,345-351,2016.
- [57] YANG C, XIANG X, ZHANG Y, PENG Z, CAO Z, WANG J and XUAN L. Large-scale controlled fabrication of highly roughened flower-like silver nanostructures in liquid crystalline phase. *Scientific reports*. 5,2015.
- [58] WU J, ZHAO N, ZHANG X and XU J. Cellulose/silver nanoparticles composite microspheres: eco-friendly synthesis and catalytic application. *Cellulose*. 19 4,1239-1249,2012.
- [59] YOUGEN H, TAO Z, PENGLI Z and RONG S. Preparation of monodisperse polystyrene/silver composite microspheres and their catalytic properties. *Colloid and Polymer Science*. 290 5,401-409,2012.
- [60] CARBONE K, PALIOTTA M, MICHELI L, MAZZUCA C, CACCIOTTI I, NOCENTE F, CIAMPA A and DELL'ABATE M T. A completely green approach to the synthesis of dendritic silver nanostructures starting from white grape pomace as a potential nanofactory. *Arabian journal of chemistry*. 12 5,597-609,2019.
- [61] MOLINA G A, ESPARZA R, LÓPEZ-MIRANDA J L, HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ A R, ESPAÑA-SÁNCHEZ B L, ELIZALDE-PEÑA E A and ESTEVEZ M. Green synthesis of Ag nanoflowers using Kalanchoe Daigremontiana extract for enhanced photocatalytic and antibacterial activities. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 180,141-149,2019.
- [62] LÓPEZ C. G A, ACOSTA M., BARRIOS J., Cuantificación de flavonoides y esteroides en plantas medicinales de uso tradicional de Tabasco. *Gaceta de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco*.2008.
- [63] REYES-CHILPA R, RIVERA J, OROPEZA M, MENDOZA P, AMEKRAZ B, JANKOWSKI C and CAMPOS M. Methanol extracts of Hamelia patens containing oxindole alkaloids relax KCl-induced contraction in rat myometrium. *Biol Pharm Bull*. 27 10,1617-20,2004.
- [64] VÁSQUEZ CARDEÑO Á, CALA MOLINA M, MIRANDA I, TAFURT GARCÍA G, MARTÍNEZ MORALES J and STASHENKO E E. Actividad antioxidante y contenido total de fenoles de los extractos etanólicos de salvia aratocensis, salvia sochensis, bidens reptans y montanoa ovalifolia. 2007. 1 33,2007.
- [65] BERNI A, MENNIG M and SCHMIDT H. Doctor Blade. Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users. Boston, MA. 89-92. 2004.
- [66] PATHAN H and LOKHANDE C. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bulletin of Materials Science*. 27 2,85-111,2004.
- [67] LÓPEZ-NARANJO E J, HERNÁNDEZ-ROSALES I P, BUENO-DURÁN A Y, MARTÍNEZ-AGUILAR M L, GONZÁLEZ-ORTIZ L J, PÉREZ-FONSECA A A, ROBLEDO-ORTIZ J R, SÁNCHEZ-PEÑA M J and MANZANO-RAMÍREZ A. Biosynthesis of silver nanoparticles using a natural extract obtained from an agroindustrial residue of the tequila industry. *Materials Letters*. 213,278-281,2018.
- [68] BITTAR D B, CATELANI T A, PEZZA L and PEZZA H R. A fast method for the determination of lead in honey samples using stabilizer-free silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 189,221-226,2018.

- [69] BHUI D K, BAR H, SARKAR P, SAHOO G P, DE S P and MISRA A. Synthesis and UV–vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution. *Journal of Molecular Liquids*. 145 1,33-37,2009.
- [70] EASSA N and EMAM R. Synthesis, Characterization and Size Evaluation of Biosynthesized Silver Nanoparticles by UV–Vis Spectroscopy. *African Journal of Engineering & Technology*.2021.
- [71] ASWATHY B, AVADHANI G S, SUMITHRA I S, SUJI S and SONY G. Microwave assisted synthesis and UV–Vis spectroscopic studies of silver nanoparticles synthesized using vanillin as a reducing agent. *Journal of Molecular Liquids*. 159 2,165-169,2011.
- [72] SHAIKH T, IBUPOTO Z H, TALPUR F N, SIRAJUDDIN, KHASKHELI A R, AGHEEM M H, SIDDIQUI S, TAHIRA A, WILLANDER M and YU C. Selective and Sensitive Nitrite Sensor Based on Glassy Carbon Electrode Modified by Silver Nanochains. *Electroanalysis*. 29 2,415-422,2017.
- [73] BALACHANDRAN S, SELVAM K, BABU B and SWAMINATHAN M. The simple hydrothermal synthesis of Ag–ZnO–SnO₂ nanochain and its multiple applications. *Dalton Transactions*. 42 46,16365-16374,2013.
- [74] WANG K, KUNDU S, LEE H and LIANG H. Formation of Silver Nanochains through Mechanoactivation. *The Journal of Physical Chemistry C*. 113 19,8112-8117,2009.
- [75] BHUI D K and MISRA A. Synthesis of worm like silver nanoparticles in methyl cellulose polymeric matrix and its catalytic activity. *Carbohydrate Polymers*. 89 3,830-835,2012.
- [76] KALOTI M, KUMAR A and NAVANI N K. Synthesis of glucose-mediated Ag– γ -Fe₂O₃ multifunctional nanocomposites in aqueous medium – a kinetic analysis of their catalytic activity for 4-nitrophenol reduction. *Green Chemistry*. 17 10,4786-4799,2015.
- [77] YANG M, PANG M, CHEN J, GAO F, LI H and GUO P. Surfactant-Assisted Synthesis of Palladium Nanosheets and Nanochains for the Electrooxidation of Ethanol. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 13 8,9830-9837,2021.
- [78] SOSNIN I, TURKOV M, SHAFEEV M, SHULGA E, KINK I, VIKARCHUK A and ROMANOV A. Synthesis of silver nanochains with a chemical method. *Mater. Phys. Mechan.* 32,198-206,2017.
- [79] MALLICK K, WITCOMB M J and SCURRELL M S. Self-assembly of silver nanoparticles in a polymer solvent: formation of a nanochain through nanoscale soldering. *Materials Chemistry and Physics*. 90 2,221-224,2005.
- [80] SUVITH V S and PHILIP D. Catalytic degradation of methylene blue using biosynthesized gold and silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 118,526-532,2014.
- [81] MIRI A, SHAHRAKI VAHED H O and SARANI M. Biosynthesis of silver nanoparticles and their role in photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Research on Chemical Intermediates*. 44 11,6907-6915,2018.
- [82] ONUR T, YUCA E, OLMEZ T T and SEKER U O S. Self-assembly of bacterial amyloid protein nanomaterials on solid surfaces. *Journal of colloid and interface science*. 520,145-154,2018.
- [83] LARAYETAN R, OJEMAYE M O, OKOH O O and OKOH A I. Silver nanoparticles mediated by *Callistemon citrinus* extracts and their antimalaria, antitrypanosoma and antibacterial efficacy. *Journal of Molecular Liquids*. 273,615-625,2019.

- [84] SHRIVASTAVA S, BERA T, ROY A, SINGH G, RAMACHANDRARAO P and DASH D. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles. *Nanotechnology*. 18 22,225103,2007.
- [85] CHEN Y, FAN Z, ZHANG Z, NIU W, LI C, YANG N, CHEN B and ZHANG H. Two-Dimensional Metal Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. *Chemical reviews*. 118 13,6409-6455,2018.
- [86] XIE Z, CHENG H, CHEN Z, YANG X, ZHOU Z and YUAN Q. A general strategy for synthesizing hierarchical architectures assembled by dendritic Pt-based nanoalloys for electrochemical hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 21,11573-11586,2021.
- [87] CHAUDHARI N K, JOO J, KWON H-B, KIM B, KIM H Y, JOO S H and LEE K. Nanodendrites of platinum-group metals for electrocatalytic applications. *Nano Research*. 11 12,6111-6140,2018.
- [88] WU M, CUI M, WU L, HWANG S, YANG C, XIA Q, ZHONG G, QIAO H, GAN W, WANG X, KLINE D, ZACHARIAH M R, SU D, LI T and HU L. Hierarchical Polyelemental Nanoparticles as Bifunctional Catalysts for Oxygen Evolution and Reduction Reactions. *Advanced Energy Materials*. 10 25,2001119,2020.
- [89] DHANASMORO L and BUDI S. Surfactant-Free Electrodeposition of Ag Dendrites as Photocatalyst for Methylene Blue Degradation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 686,012028,2019.
- [90] RASHID M H and MANDAL T K. Synthesis and Catalytic Application of Nanostructured Silver Dendrites. *The Journal of Physical Chemistry C*. 111 45,16750-16760,2007.
- [91] LI J, FA W, ZHAO H, ZHU C, JIA H and GU L. Dendritic silver hierarchical structures for anode materials in Li ion batteries. *Micro & Nano Letters*. 14 8,887-891,2019.
- [92] AMENDOLA V, BAKR O M and STELLACCI F. A Study of the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles by the Discrete Dipole Approximation Method: Effect of Shape, Size, Structure, and Assembly. *Plasmonics*. 5 1,85-97,2010.
- [93] WILEY B J, IM S H, LI Z-Y, MCLELLAN J, SIEKKINEN A and XIA Y. Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry B*. 110 32,15666-15675,2006.
- [94] LEE B-H, HSU M-S, HSU Y-C, LO C-W and HUANG C-L. A Facile Method To Obtain Highly Stable Silver Nanoplate Colloids with Desired Surface Plasmon Resonance Wavelengths. *The Journal of Physical Chemistry C*. 114 14,6222-6227,2010.
- [95] ASHKARRAN A A and BAYAT A. Surface plasmon resonance of metal nanostructures as a complementary technique for microscopic size measurement. *International Nano Letters*. 3 1,50,2013.
- [96] YUAN G, CHANG X and ZHU G. Electrosynthesis and catalytic properties of silver nano/microparticles with different morphologies. *Particuology*. 9 6,644-649,2011.
- [97] HAN S H, CHEON J Y, JOO S H and LEE J-S. Seed-mediated synthesis and structural analysis of hierarchical silver microparticles (HiAgMPs) with highly nanotextured surfaces. *Materials Research Bulletin*. 48 6,2333-2339,2013.
- [98] ZHANG L, LI J, TANG H and GUO J. FRACTAL PORE STRUCTURE MODEL AND MULTILAYER FRACTAL ADSORPTION IN SHALE. *Fractals*. 22 03,1440010,2014.
- [99] ASENJO N, SANTAMARÍA R, BLANCO C, FERREIRA M, ÁLVAREZ P and MENÉNDEZ R. Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the

- absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Carbon*. 55,62–69,2013.
- [100] HUA X, TENG F, ZHAO Y, XU J, XU C, YANG Y, ZHANG Q, CHEN M and ZHAO X. A new application of high-efficient silver salts-based photocatalyst under natural indoor weak light for wastewater cleaning. *Water research*. 81,366-374,2015.
- [101] FU L, LAI G, MAHON P J, WANG J, ZHU D, JIA B, MALHERBE F and YU A. Carbon nanotube and graphene oxide directed electrochemical synthesis of silver dendrites. *RSC advances*. 4 75,39645-39650,2014.
- [102] WANG Z, ZHAO Z and QIU J. A general strategy for synthesis of silver dendrites by galvanic displacement under hydrothermal conditions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 69 5,1296-1300,2008.
- [103] GAO X, GU G, HU Z, GUO Y, FU X and SONG J. A simple method for preparation of silver dendrites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 254 1,57-61,2005.
- [104] BANDARENKA H V, KHINEVICH N V, BURKO A A, REDKO S V, ZAVATSKI S A, SHAPEL U A, MAMATKULOV K Z, VOROBYEVA M Y and ARZUMANYAN G M. 3D Silver Dendrites for Single-molecule Imaging by Surface-enhanced Raman Spectroscopy. *ChemNanoMat*. 7 2,141-149,2021.
- [105] VENDAMANI V, RAO S N, PATHAK A and SOMA V R. Robust and cost-effective silver dendritic nanostructures for SERS-based trace detection of RDX and ammonium nitrate. *RSC advances*. 10 73,44747-44755,2020.
- [106] CEBALLOS M, ARIZMENDI-MORQUECHO A, SÁNCHEZ-DOMÍNGUEZ M and LÓPEZ I. Electrochemical growth of silver nanodendrites on aluminum and their application as surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) substrates. *Materials Chemistry and Physics*. 240,122225,2020.
- [107] NI K, CHEN L and LU G. Synthesis of silver nanowires with different aspect ratios as alcohol-tolerant catalysts for oxygen electroreduction. *Electrochemistry Communications*. 10 7,1027-1030,2008.
- [108] QIN H, JIANG L, HE Y, LIU J, CAO K, WANG J, HE Y, NI H, CHI H and JI Z. Carbon supported silver nanowires with enhanced catalytic activity and stability used as a cathode in a direct borohydride fuel cell. *Journal of Materials Chemistry A*. 1 48,15323-15328,2013.
- [109] GARCÍA-MORALES N G, GARCÍA-CERDA L A, PUENTE-URBINA B A, BLANCO-JEREZ L M, ANTAÑO-LÓPEZ R and CASTAÑEDA-ZALDIVAR F. Electrochemical Glucose Oxidation Using Glassy Carbon Electrodes Modified with Au-Ag Nanoparticles: Influence of Ag Content. *Journal of Nanomaterials*. 2015,295314,2015.
- [110] SHARMA D K, OTT A, O'MULLANE A P and BHARGAVA S K. The facile formation of silver dendritic structures in the absence of surfactants and their electrochemical and SERS properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 386 1,98-106,2011.
- [111] AHMED I, WANG X, BOUALILI N, XU H, FARHA R, GOLDMANN M and RUHLMANN L. Photocatalytic synthesis of silver dendrites using electrostatic hybrid films of porphyrin–polyoxometalate. *Applied Catalysis A: General*. 447-448,89-99,2012.
- [112] QIN X, WANG H, WANG X, MIAO Z, FANG Y, CHEN Q and SHAO X. Synthesis of dendritic silver nanostructures and their application in hydrogen peroxide electroreduction. *Electrochimica Acta*. 56 9,3170-3174,2011.

- [113] TORRES L M, GIL A F, GALICIA L and GONZÁLEZ I. Understanding the Difference between Inner- and Outer-Sphere Mechanisms: An Electrochemical Experiment. *Journal of Chemical Education*. 73 8,808,1996.
- [114] SUN Q, CAI X, LI J, ZHENG M, CHEN Z and YU C-P. Green synthesis of silver nanoparticles using tea leaf extract and evaluation of their stability and antibacterial activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 444,226-231,2014.
- [115] SRIKAR S K, GIRI D D, PAL D B, MISHRA P K and UPADHYAY S N. Green Synthesis of Silver Nanoparticles: A Review. *Green and Sustainable Chemistry*. 6,34-56,2016.
- [116] APRIOKU J S. Pharmacology of free radicals and the impact of reactive oxygen species on the testis. *Journal of reproduction & infertility*. 14 4,158,2013.
- [117] WETTASINGHE M and SHAHIDI F. Scavenging of reactive-oxygen species and DPPH free radicals by extracts of borage and evening primrose meals. *Food chemistry*. 70 1,17-26,2000.
- [118] MARAMBIO-JONES C and HOEK E M V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *Journal of Nanoparticle Research*. 12 5,1531-1551,2010.
- [119] SURANA A and WAGH R. Phytopharmacological Review of *Hamelia patens*. *International Journal for Pharmaceutical Research Scholars*. 4 2,290-295,2015.
- [120] DUUS J Ø, GOTFREDSEN C H and BOCK K. Carbohydrate structural determination by NMR spectroscopy: modern methods and limitations. *Chemical reviews*. 100 12,4589-4614,2000.
- [121] AHMAD A, PANDURANGAN A, SINGH N and ANANAD P. A mini review on chemistry and biology of *Hamelia Patens* (Rubiaceae). *Pharmacognosy Journal*. 4 29,1-4,2012.
- [122] PIVA H M, SÁ J M, MIRANDA A S, TASIC L, FOSSEY M A, SOUZA F P and CARUSO Í P. Insights into interactions of flavanones with target human respiratory syncytial virus M2-1 protein from STD-NMR, fluorescence spectroscopy, and computational simulations. *International journal of molecular sciences*. 21 6,2241,2020.
- [123] SOKOLOVÁ R, RAMEŠOVÁ Š, DEGANO I, HROMADOVÁ M, GÁL M and ŽABKA J. The oxidation of natural flavonoid quercetin. *Chemical Communications*. 48 28,3433-3435,2012.
- [124] CHAABAN H, IOANNOU I, PARIS C, CHARBONNEL C and GHOUL M. The photostability of flavanones, flavonols and flavones and evolution of their antioxidant activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 336,131-139,2017.
- [125] JUSTESEN U, ARRIGONI E, LARSEN B R and AMADO R. Degradation of flavonoid glycosides and aglycones during in vitro fermentation with human faecal flora. *LWT-Food Science and Technology*. 33 6,424-430,2000.
- [126] MITTAL A K, KALER A and BANERJEE U C. Free Radical Scavenging and Antioxidant Activity of Silver Nanoparticles Synthesized from Flower Extract of *Rhododendron dauricum*. *Nano Biomedicine & Engineering*. 4 3,2012.
- [127] SUTTER A, POULTON J and GRISEBACH H. Oxidation of flavanone to flavone with cell-free extracts from young parsley leaves. *Archives of biochemistry and biophysics*. 170,547-556,1975.
- [128] WANG W, CAI W, YANG Y, LI H, CONG M and CHEN T. Controlled growth of metal nanoparticles on amino-functionalized polystyrene microspheres and their application in

- surface-enhanced Raman spectroscopy. *Materials Chemistry and Physics*. 142 2,756-762,2013.
- [129] LENGERT E, YASHCHENOK A M, ATKIN V, LAPANJE A, GORIN D A, SUKHORUKOV G B and PARAKHONSKIY B V. Hollow silver alginate microspheres for drug delivery and surface enhanced Raman scattering detection. *RSC advances*. 6 24,20447-20452,2016.
- [130] WITTEN T A and SANDER L M. Diffusion-limited aggregation. *Physical Review B*. 27 9,5686-5697,1983.
- [131] ZHENG X, ZHU L, WANG X, YAN A and XIE Y. A simple mixed surfactant route for the preparation of noble metal dendrites. *Journal of Crystal Growth*. 260 1,255-262,2004.
- [132] WANG L, ANDREASSEN J-P and UCAR S. Precipitation of silver particles with controlled morphologies from aqueous solutions. *CrystEngComm*. 22 3,478-486,2020.
- [133] WANG H, XING W, CHEN J, LIU G and XU G. Green synthesis of dendritic silver nanostructure and its application in conductive ink. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 28 8,6152-6158,2017.
- [134] FANG J, YOU H, ZHU C, KONG P, SHI M, SONG X and DING B. Thermodynamic and kinetic competition in silver dendrite growth. *Chemical Physics Letters*. 439 1,204-208,2007.
- [135] YOU H and FANG J. Particle-mediated nucleation and growth of solution-synthesized metal nanocrystals: A new story beyond the LaMer curve. *Nano Today*. 11 2,145-167,2016.
- [136] SONG J, HOU J, TIAN L, GUAN Y, ZHANG Y and ZHU X X. Growth of giant silver dendrites on layer-by-layer assembled films. *Polymer*. 63,237-243,2015.
- [137] TANG S, MENG X, LU H and ZHU S. PVP-assisted sonoelectrochemical growth of silver nanostructures with various shapes. *Materials Chemistry and Physics*. 116 2,464-468,2009.
- [138] CELENTANO M, JAKHMOLA A, PROFETA M, BATTISTA E, GUARNIERI D, GENTILE F, NETTI P A and VECCHIONE R. Diffusion limited green synthesis of ultra-small gold nanoparticles at room temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 558,548-557,2018.
- [139] DHANUSH S, SREEJESH M, BINDU K, CHOWDHURY P and NAGARAJA H S. Synthesis and electrochemical properties of silver dendrites and silver dendrites/rGO composite for applications in paracetamol sensing. *Materials Research Bulletin*. 100,295-301,2018.
- [140] MALATHI S, EZHILARASU T, ABIRAMAN T and BALASUBRAMANIAN S. One pot green synthesis of Ag, Au and Au–Ag alloy nanoparticles using isonicotinic acid hydrazide and starch. *Carbohydrate Polymers*. 111,734-743,2014.
- [141] CERDÁN-PASARÁN A, ESPARZA D, ZARAZÚA I, RESÉNDIZ M, LÓPEZ-LUKE T, DE LA ROSA E, FUENTES-RAMÍREZ R, ALATORRE-ORDAZ A and MARTÍNEZ-BENÍTEZ A. Photovoltaic study of quantum dot-sensitized TiO₂/CdS/ZnS solar cell with P3HT or P3OT added. *Journal of Applied Electrochemistry*. 46 9,975-985,2016.
- [142] KONGKANAND A, TVRDY K, TAKECHI K, KUNO M and KAMAT P V. Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe–TiO₂ Architecture. *Journal of the American Chemical Society*. 130 12,4007-4015,2008.
- [143] JUNG S W, KIM J-H, KIM H, CHOI C-J and AHN K-S. ZnS overlayer on in situ chemical bath deposited CdS quantum dot-assembled TiO₂ films for quantum dot-sensitized solar cells. *Current Applied Physics*. 12 6,1459-1464,2012.

- [144] LEE Y L and LO Y S. Highly efficient quantum-dot-sensitized solar cell based on co-sensitization of CdS/CdSe. *Advanced Functional Materials*. 19 4,604-609,2009.
- [145] KAMAT P V. Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters. *The Journal of Physical Chemistry C*. 112 48,18737-18753,2008.
- [146] SHEN Q, KOBAYASHI J, DIGUNA L J and TOYODA T. Effect of ZnS coating on the photovoltaic properties of CdSe quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Applied Physics*. 103 8,084304,2008.
- [147] HILALI M M, NAKAYASHIKI K, KHADILKAR C, REEDY R C, ROHATGI A, SHAIKH A, KIM S and SRIDHARAN S. Effect of Ag particle size in thick-film Ag paste on the electrical and physical properties of screen printed contacts and silicon solar cells. *Journal of the Electrochemical Society*. 153 1,A5,2005.
- [148] RAND B P, PEUMANS P and FORREST S R. Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters. *Journal of Applied Physics*. 96 12,7519-7526,2004.
- [149] GÜRSES A, AÇIKYILDIZ M, GÜNEŞ K and GÜRSES M S. Dyes and Pigments: Their Structure and Properties. *Dyes and Pigments*. Cham. 13-29. 2016.
- [150] OVCHINNIKOV O V, EVTUKHOVA A V, KONDRATENKO T S, SMIRNOV M S, KHOKHLOV V Y and ERINA O V. Manifestation of intermolecular interactions in FTIR spectra of methylene blue molecules. *Vibrational Spectroscopy*. 86,181-189,2016.
- [151] PARSHETTI G K, TELKE A A, KALYANI D C and GOVINDWAR S P. Decolorization and detoxification of sulfonated azo dye methyl orange by *Kocuria rosea* MTCC 1532. *Journal of hazardous materials*. 176 1,503-509,2010.
- [152] SHARMA A. FTIR study of Rhodamine B in some solvents. *AIP Conference Proceedings*. 1953 1,140035,2018.
- [153] GUO J, YUAN S, JIANG W, YUE H, CUI Z and LIANG B. Adsorption and photocatalytic degradation behaviors of rhodamine dyes on surface-fluorinated TiO₂ under visible irradiation. *RSC advances*. 6 5,4090-4100,2016.
- [154] BAO L, MENG M, SUN K, LI W, ZHAO D, LI H and HE M. Selective adsorption and degradation of rhodamine B with modified titanium dioxide photocatalyst. *Journal of Applied Polymer Science*. 131 20,2014.
- [155] WEI X, WANG Y, FENG Y, XIE X, LI X and YANG S. Different adsorption-degradation behavior of methylene blue and Congo red in nanoceria/H₂O₂ system under alkaline conditions. *Scientific Reports*. 9 1,4964,2019.
- [156] AI L, JIANG J and ZHANG R. Uniform polyaniline microspheres: A novel adsorbent for dye removal from aqueous solution. *Synthetic Metals*. 160 7,762-767,2010.
- [157] RASHED M N, ELTAHER M A and ABDU A N A. Adsorption and photocatalysis for methyl orange and Cd removal from wastewater using TiO₂/sewage sludge-based activated carbon nanocomposites. *Royal Society open science*. 4 12,170834-170834,2017.
- [158] GAO J, NA H, ZHONG R, YUAN M, GUO J, ZHAO L, WANG Y, WANG L and ZHANG F. One step synthesis of antimicrobial peptide protected silver nanoparticles: The core-shell mutual enhancement of antibacterial activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 186,110704,2020.
- [159] DESALEGN T, RAVIKUMAR C R and MURTHY H C A. Eco-friendly synthesis of silver nanostructures using medicinal plant *Vernonia amygdalina* Del. leaf extract for multifunctional applications. *Applied Nanoscience*. 11 2,535-551,2021.

- [160] KAABIPOUR S and HEMMATI S. A review on the green and sustainable synthesis of silver nanoparticles and one-dimensional silver nanostructures. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 12 1,102-136,2021.
- [161] QUINTEROS M A, VIVIANA C A, ONNAINTY R, MARY V S, THEUMER M G, GRANERO G E, PARAJE M G and PÁEZ P L. Biosynthesized silver nanoparticles: Decoding their mechanism of action in *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *The international journal of biochemistry & cell biology*. 104,87-93,2018.
- [162] MCQUILLAN J S, GROENAGA INFANTE H, STOKES E and SHAW A M. Silver nanoparticle enhanced silver ion stress response in *Escherichia coli* K12. *Nanotoxicology*. 6 8,857-866,2012.
- [163] QUINTEROS M, ARISTIZÁBAL V C, DALMASSO P R, PARAJE M G and PÁEZ P L. Oxidative stress generation of silver nanoparticles in three bacterial genera and its relationship with the antimicrobial activity. *Toxicology in vitro*. 36,216-223,2016.
- [164] HULIKERE M M and JOSHI C G. Characterization, antioxidant and antimicrobial activity of silver nanoparticles synthesized using marine endophytic fungus-*Cladosporium cladosporioides*. *Process biochemistry*. 82,199-204,2019.
- [165] SOTO K M, QUEZADA-CERVANTES C T, HERNÁNDEZ-ITURRIAGA M, LUNA-BÁRCENAS G, VAZQUEZ-DUHALT R and MENDOZA S. Fruit peels waste for the green synthesis of silver nanoparticles with antimicrobial activity against foodborne pathogens. *Lwt*. 103,293-300,2019.
- [166] JENA B K, MISHRA B K and BOHIDAR S. Synthesis of Branched Ag Nanoflowers Based on a Bioinspired Technique: Their Surface Enhanced Raman Scattering and Antibacterial Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*. 113 33,14753-14758,2009.
- [167] SOLEIMANI F F, SALEH T, SHOJAOSADATI S A and POURSALEHI R. Green Synthesis of Different Shapes of Silver Nanostructures and Evaluation of Their Antibacterial and Cytotoxic Activity. *BioNanoScience*. 8 1,72-80,2018.
- [168] LIN S, HASI W-L-J, LIN X, HAN S-Q-G-W, LOU X-T, YANG F, LIN D-Y and LU Z-W. Rapid and sensitive SERS method for determination of Rhodamine B in chili powder with paper-based substrates. *Analytical Methods*. 7 12,5289-5294,2015.
- [169] FU L, ZHU D and YU A. Galvanic replacement synthesis of silver dendrites-reduced graphene oxide composites and their surface-enhanced Raman scattering characteristics. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 149,396-401,2015.
- [170] JING C and FANG Y. Simple method for electrochemical preparation of silver dendrites used as active and stable SERS substrate. *Journal of colloid and interface science*. 314 1,46-51,2007.
- [171] GUTÉS A, CARRARO C and MABOUDIAN R. Silver Dendrites from Galvanic Displacement on Commercial Aluminum Foil As an Effective SERS Substrate. *Journal of the American Chemical Society*. 132 5,1476-1477,2010.
- [172] REN W, GUO S, DONG S and WANG E. A Simple Route for the Synthesis of Morphology-Controlled and SERS-Active Ag Dendrites with Near-Infrared Absorption. *The Journal of Physical Chemistry C*. 115 21,10315-10320,2011.
- [173] YE W, SHEN C, TIAN J, WANG C, BAO L and GAO H. Self-assembled synthesis of SERS-active silver dendrites and photoluminescence properties of a thin porous silicon layer. *Electrochemistry Communications*. 10 4,625-629,2008.

PRODUCTOS OBTENIDOS

Artículos indexados

- Facile synthesis of self-assembling silver spheres and evaluation of their catalytic properties in organic dyes degradation
Chávez, K., Rosas, G. Facile synthesis of self-assembling silver spheres and evaluation of their catalytic properties in organic dyes degradation. *J Sol-Gel Sci Technol* **97**, 320–328 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05463-0>
- One-step growth of silver nanodendrites and their electrochemical activity
Chávez, K., Figueroa-Ramírez, S.J., Patiño-Carachure, C., Rosas, G. One-step growth of silver nanodendrites and their electrochemical activity. *Appl. Phys. A* **127**, 63 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04190-1>

Proceedings

- Green Synthesis of Ag 1D Nanochains and Application for Methylene Blue Degradation
Chávez, K., Rosas, G. Green Synthesis of Ag 1D Nanochains and Application for Methylene Blue Degradation. *Microsc. Microanal.*, **26**(S2), 2396-2398 (2020). <https://doi.org/10.1017/S1431927620021443>
- Green Synthesis and Characterization of Ag@Au Core-shell Bimetallic Nanoparticles using the Extract of Hamelia patens Plant
Chávez, K., Rosas, G. Green Synthesis and Characterization of Ag@Au Core-shell Bimetallic Nanoparticles using the Extract of Hamelia patens Plant. *Microsc. Microanal.*, **25**(S2), 1102-1103 (2019). <https://doi.org/10.1017/S143192761900624X>



Facile synthesis of self-assembling silver spheres and evaluation of their catalytic properties in organic dyes degradation

K. Chávez¹ · G. Rosas¹

Received: 3 August 2020 / Accepted: 21 December 2020 / Published online: 16 January 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC part of Springer Nature 2021

Abstract

Hierarchical self-assembly nanostructures have an important interest in nanoscience and nanotechnology. This research reports a facile method for self-assembly of silver spheres using the *Hamelia patens* plant extract as a reducing agent. Furthermore, the degradation of organic dyes assesses the catalytic properties of Ag nanostructures. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), UV–Vis, and Fourier transform infrared techniques characterized the Ag spheres' morphology and structure. SEM and TEM images revealed porous Ag assemblies with spherical morphologies of an average size of $\sim 2 \mu\text{m}$ integrated by 20 nm thick petals. Also, more compact Ag spheres with an average size of around $3 \mu\text{m}$, containing nanorods of around 100 nm on their surface, were obtained. Energy dispersive spectrometer and XRD techniques determined the chemical composition and crystal structure of the spheres. UV–Vis spectra show bands ranging from 400 to 500 nm, confirming quantum confinement in the material. Silver spheres with petals showed the best degradation performance of organic dyes such as methylene blue, methyl orange, and rhodamine B.

✉ G. Rosas
gltrejo@umich.mx

¹ Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Edificio U, Ciudad Universitaria, C.P. 58060 Morelia, Michoacán, México

Springer



One-step growth of silver nanodendrites and their electrochemical activity

K. Chávez¹ · S. J. Figueroa-Ramírez² · C. Patiño-Carachure² · G. Rosas¹

Received: 1 October 2020 / Accepted: 4 December 2020 / Published online: 3 January 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH, DE part of Springer Nature 2021

Abstract

In this work, Ag dendrites were obtained using a one-step green method by *Hamelia patens* aqueous extract. Cyclic voltammetry measurements evaluated the electrochemical characterization of Ag nanostructures. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), ultraviolet–visible spectroscopy (UV–vis), X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscopy (TEM) characterized the morphology and structure of the products. SEM images reveal dendrites around 10 μm in size composed of hexagonal plates at the end of their arms. Furthermore, TEM images show hexagonal nanosheets with a thickness of 50 nm having a crystal grown in the (111) orientation. XRD studies confirm the fcc structure of Ag solids. Besides, the dendrites showed catalytic activity and the formation/reduction of Ag_2O on the electrode surface.

Keywords Dendrites · Growth from solutions · Nanomaterials · Green synthesis · Cyclic voltammetry

1 Introduction

Noble metal nanostructures have been the subject of much research due to their novel properties and intriguing applications in electronics, magnetic, catalysis, chemical, electrochemical, and biological sensing [1]. In particular, the design and fabrication of dendritic structures have attracted much attention in the past 2 decades. Fractals or dendritic structures are commonly described with a central stem, and many hierarchical branches [2].

Many models have been carried out to synthesize crystalline silver structures by reducing silver ions to their zero-valent state. Classical and non-classical crystal growth mechanisms explain the dendrites formation [3–5]. Proposed models describing dendritic formation include deposition, diffusion, aggregation (DDA) [6], diffusion-limited aggregation (DLA) [7], cluster–cluster aggregation (CCA) [8], and oriented attachment mechanism [9]. Mechanisms for the formation of dendritic structures are affected differently by variables in the process such as supersaturation, temperature or additives, non-equilibrium growth, and molecular anisotropy [10–12].

Fractals are generally observed in non-equilibrium synthetic systems, providing a natural framework for studying disordered systems [13, 14]. The dendritic synthesis methods include templates, electrochemical, sonochemical, photoreduction, microwave, and chemical reduction [15–18]. For example, Wang et al. [11] synthesized fractals as a function of pH and reactant concentration affecting silver nitrate reduction with ascorbic acid. These variables take a decisive role in the particle morphology. Murtaza et al. [18] prepared Ag dendrites with uniform morphology employing a single replacement reaction by a copper jet. The dendrites consist of a trunk, primary, and secondary branches. Liu et al. [19] synthesized silver nanodendrites via electrochemical deposition in a gel solution. A change in the gel concentration in

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

K. Chávez
kchavez@umich.mx

S. J. Figueroa-Ramírez
sfigueroa@pampano.unacar.mx

C. Patiño-Carachure
cpatino@pampano.unacar.mx

¹ Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edificio u, Ciudad Universitaria, C.P. 58060 Morelia, Michoacán, México

² Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Av. Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115 Ciudad del Carmen, Campeche, México

Green Synthesis of Ag 1D Nanochains and Application for Methylene Blue Degradation

Karina Chavez and Gerardo Rosas

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacan de Ocampo, Mexico

Introduction.

The biosynthesis of nanoparticles is a representative intersection between nanotechnology and biotechnology, has increased attention due to the growing need to develop environmentally benign technologies in material synthesis [1]. Such nanoscale materials possess unique electrical, optical as well as biological properties and are thus applied in catalysis, biosensing, imaging, drug and delivery [2-3]. Silver nanoparticles are essential materials that have been studied extensively, especially the formation of anisotropic 1D arrays by the association of their collective properties [4]. The “bottom-up” synthesis approach of nanomaterials first forms the nanostructured units, and then assembles to obtain the final material [5]. In nature, biomolecules participate to form total self-assembly. Therefore, self-assembly using a green approach can depend either on the characteristics of the plant extract [6]. In this work, we present a facile strategy for the green synthesis of silver nanochains using the *Hamelia patens* plant extract as reducing and capping agent, that is achieved through the self-assembly into a colloidal solution and at room temperature conditions. Also, the efficiency of silver nanochains was evaluated for the catalysis of an organic dye.

Methods.

The extract was prepared using 2% w/v concentration of *Hamelia patens* leaves in 50 ml of deionized water, and then the solution was heated to 50 °C, under magnetic stirring for 15 min. The reaction solution was filtered using a filter paper. The precursor was prepared in aqueous solution at 12 mM AgNO₃ (≥99.9%). Silver nanostructures were prepared by adding the aqueous extract from the plant to the precursor, using a volumetric ratio of 2:1 at room temperature. The catalytic activity of Ag nanochains was evaluated without any catalyzer for the degradation of 0.05 mM methylene blue (MB). 0.5 mg of nanostructures (12 mM) were mixed with 2.5 ml of MB. The morphology was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) in a JEOL JSM-7600F microscope with an energy dispersive spectrometer (EDS). Philips Tecnai F20 microscope operated at an accelerating voltage of 200 kV was used for transmission electron microscopy (TEM). UV–vis absorption spectra was obtained using an Ocean- Optics USB4000 spectrometer in the range of 300–700 nm.

Results.

The nanostructures synthesized with the *Hamelia patens* plant were characterized by scanning electron microscopy (SEM) (Fig. 1a-b). In the micrographs are observed linked particles as chains-like, a higher magnification illustrates that the structures are inside the nanometric range, with average sizes of 20 nm. The chemical analysis performed by EDS (Fig. 1c), verifies that the particles are formed by silver, Cu appears which comes from the sample holder. The high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) shows nanochains with 18 nm particle size. The nanoparticles are linked on the close-packed plane (111), as illustrated in the FFT (insert).

In this study, the color of the reaction mixture changes from yellow to dark brown in 5 min, indicating the presence of the silver nanomaterials. The nanometer nature of the silver can be determined by the Uv-vis technique since only nanometer sizes are registered due to quantum confinement. Figure 2a shows the Uv-

Green Synthesis and Characterization of Ag@Au Core-shell Bimetallic Nanoparticles using the Extract of *Hamelia patens* Plant

K. Chavez^{1*} and G. Rosas¹.

¹. Instituto de investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH, Morelia, México.

* Corresponding author: kchavez@umich.mx

The noble metals nanoparticles (Nps) have a great interest due to their excellent properties and as a consequence their wide variety of applications in which they are actively used [1, 2]. The bimetallic nanoparticles are of great interest because the synergic properties that improve their applications [3, 4]. In this work, we present the synthesis of bimetallic Ag-Au nanoparticles, using the *Hamelia Patens* plant extract as a reducing and stabilizing agent.

Ag seeds were used for the synthesis of the bimetallic Nps through heterogeneous nucleation. During the experimental procedure, the extract concentration of 2% w/v (weight/volume) in 100 ml of distilled water was used. The solution to prepare the infusion was prepared with magnetic stirring and a temperature of 50 ° C. Firstly; it was synthesized silver seeds using 2% w / v plant and 12 mM AgNO₃. Then the gold salt (5mM HAuCl₄) is added with volumetric ratio 1: 1: 0.5, extract, silver salt and gold salt respectively.

Figure 1a shows the results analyzed by the Uv-vis technique. It is appreciated a plasmon peak located at around 550 nm, also showing a relatively good particle size distribution. To evaluate this result as regards the possibility of obtaining core-shell Nps. It must be remembered that the peak of the plasmon corresponding to Ag Nps is characteristic at 450 nm, so that, if it is located in that position it would be counting on independent Ag and Au Nanoparticles. Figure 1b displays the IR spectra of the synthesized systems, starting with the spectrum of the extract (Fig. 1b black line), the silver Nps (Fig. 1b red line), and finally the synthesis of bimetallic Nps Ag-Au (Fig. 1b blue line). The band of the -OH in 3420 cm⁻¹ decreases as the reaction is carried out. It is observed that the carbonyls bands located in 2926 and 1622 cm⁻¹ reduction in intensity for the bimetallic Nps. The phenols band situated at 1257 and 779 cm⁻¹ tend to disappear in the case of mono and bimetallic Nps. The peak that corresponds to the -CH located at 1432 cm⁻¹ only decreases at the intensity. The alcohols band at 1062 cm⁻¹ is decreasing with the nanoparticles synthesis; also, the amine peak at 660 cm⁻¹ decreases intensity after biosynthesis. Thus, the functional groups responsible for the bioreduction were phenols and carbonyls. In the same way, the groups -OH and -CH were attributed to the nanoparticle stabilization.

To continue the characterization of the nanoparticles, micrographs in figures 2a-b) show that the metallic particles are less than 100 nm, although it is difficult to appreciate by this technique if the Nps correspond to a core-shell configuration, it is also observed a homogeneous distribution and spherical Nanoparticles. The chemical analysis by EDS was carried out (Fig. 2c), showing the elements silver, gold and chlorine.

Figure 3a shows a bright-field image illustrating the particle size distribution ranging from 10 to 50 nm being the average particle size is 32 nm. Figure 3b displays a high-resolution image (HRTEM) of a bimetallic nanoparticle. Several small crystalline regions randomly disoriented are observed surround the Nps, which indicates its polycrystallinity. These results are related with relatively fast aggregation rate of the atoms on the Nps. The structure of the nanoparticles can only be explained from the