

Estudio del efecto de diferentes agentes reductores en la morfología y tamaño de nano partículas de plata durante su síntesis sinérgica usando micelas directas.

Silvia Marcela Porras Triana

Trabajo de Grado para Optar el título de Química

Director

Fernando Martínez Ortega

Químico, MSc. en Química, Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias Básicas

Escuela de Química

Bucaramanga

2020

A MIS PADRES Y A DIOS, SIN ELLOS NADA DE ESTO SERÍA POSIBLE.

Agradecimientos

Agradezco a mi director de tesis Fernando Martínez, quien me guió y ayudó en cada paso dado durante este proceso investigativo.

Al Parque Tecnológico Guatiguará, al grupo de investigaciones en Catálisis y a los laboratorios de espectrometría y microscopía por permitirme utilizar sus instalaciones y brindarme la ayuda para poder realizar sin problema esta investigación.

A la Universidad Industrial de Santander por brindarme la oportunidad de conocer el mundo investigativo a través de sus diferentes programas y por el apoyo económico brindado, el cual me permitió viajar, conocer personas fantásticas y muy sabias, enriquecer mis conocimientos científicos y crecer como persona.

A todos los profesores que de una u otra manera me brindaron su mano y permitieron, a través de su sabiduría y consejos, realizar el trabajo de la mejor manera posible.

A mi familia, compañeros y personas especiales que estuvieron siempre conmigo en este sube y baja de emociones, por su apoyo, optimismo y enseñanzas.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	15
1. Planteamiento del problema	15
2. Justificación	16
3. Estado del arte.	39
4. Objetivos	21
4.1 Objetivo General.....	21
4.2 Objetivos Específicos	21
5. Marco teórico	22
5.1 Conceptos	22
5.1.1 Nano partículas	22
5.1.2 Surfactantes y micelas	39
5.1.2.1 Cosurfactantes y micelas	28
5.1.3 Concentración micelar crítica (CMC)	29
5.1.4 Síntesis sinérgica de AgNPs.	39
5.1.5 Plasmon superficial en nano partículas metálicas	31
5.2 Técnicas de caracterización	33
5.2.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	39
5.2.2 Fluorescencia de rayos X.....	39
5.2.3 Espectroscopía IR con transformada de Fourier (FTIR).	34

5.2.4 Dispersión dinámica de luz (DLS) y Potencial Z	34
5.2.5 Ionización por electropray (ESI).....	35
5.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	36
6. Metodología	37
6.1 Síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs)	37
6.1.1 Síntesis de AgNPs empleando micelas directas de AOT/Agua	37
6.1.2 Síntesis de AgNPs empleando micelas directas de CTAB/Agua	38
6.2 Estabilización de las AgNPs empleando AOT	38
6.3 Lavado de las AgNPs	38
6.4 Determinación de la concentración micelar crítica CMC	39
6.5 Caracterización de las AgNPs	39
6.5.1 Caracterización espectroscópica.....	39
6.5.1.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	39
6.5.1.2 Espectroscopía de emisión de fluorescencia.....	40
6.5.1.3 Espectroscopía IR con transformada de Fourier (FTIR)	40
6.5.2 Determinación del tamaño por DLS	40
6.5.3 Determinación del potencial Z	40
6.5.4 Caracterización por ionización con electropray (ESI)	41
6.5.5 Caracterización microscópica.....	41
6.5.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	41
7. Resultados y discusión	41
7.1 Diseño experimental para la obtención efectiva de las AgNPs con los sistemas micelares...	41
7.2 Determinación de la CMC	44

7.3 Medición del plasmon superficial de las AgNPs por medio de UV-Vis de los sistemas micelares	46
7.4 Caracterización de las AgNPs sintetizadas.....	54
7.4.1 Espectroscopía de emisión de fluorescencia y UV-Vis para las AgNPs-cys con el sistema AOT/agua	54
7.4.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para los sistemas micelares	57
7.4.3 Dispersión dinámica de luz (DLS) y potencial Z para los sistemas micelares.....	60
7.4.4 Caracterización por ionización con electrospray (ESI) para los sistemas micelares.....	64
7.4.5 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) para los sistemas micelares	43
8. Conclusiones	71
9. Divulgación de resultados	72
Referencias Bibliográficas	73

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1: <i>Comparación de los valores de CMC empleados en la síntesis de NPs vs su valor en la literatura.....</i>	43
Tabla 2: <i>Asignación de los picos de espectroscopia FTIR obtenidos para las AgNPs con estabilizante, sin estabilizante y de las muestras puras de cisteína y AOT.....</i>	55
Tabla 3: <i>Asignación de los picos de espectroscopia FTIR obtenidos para las AgNPs con estabilizante, sin estabilizante y de las muestras puras de cisteína y AOT.....</i>	57
Tabla 4: <i>Valores obtenidos del diámetro hidrodinámico, polidispersión y potencial z para las AgNPs sintetizadas en el sistema AOT/agua con y sin estabilizante.</i>	58
Tabla 5: <i>Valores obtenidos del diámetro hidrodinámico, polidispersión y potencial z para las AgNPs sintetizadas en el sistema CTAB/agua.....</i>	61
Tabla 6: <i>Comparación entre los posibles iones encontrados por medio de la técnica ESI para las AgNPs sintetizadas en cada uno de los sistemas trabajados y sus valores reales.....</i>	65

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1:</i> Documentos relacionados con NPs a través de los años. Adaptado de la base de datos Scopus.....	16
<i>Figura 2:</i> Representación de las capas presentes en una NP.	20
<i>Figura 3:</i> Estructura de una micela directa e inversa a partir de sus respectivos monómeros de surfactante.....	22
<i>Figura 4:</i> Estructura molecular del surfactante CTAB.....	24
<i>Figura 5:</i> Estructura molecular del surfactante AOT.....	26
<i>Figura 6:</i> Diagrama del tipo de organización que se presenta en una micela cuando se emplea un cosurfactante en solución.....	27
<i>Figura 7:</i> Representación de la doble capa eléctrica que se genera en partículas cargadas..	33
<i>Figura 8:</i> Mecanismo de ionización por la técnica espectroscópica ESI.....	34
<i>Figura 9:</i> Diseño experimental realizado mediante la relación ente el orden de adición y la concentración de los agentes reductores empleados en la síntesis de las AgNPs con AOT.	40
<i>Figura 10:</i> Diseño experimental realizado mediante la relación ente el orden de adición y la concentración de los agentes reductores empleados en la síntesis de las AgNPs con CTAB.....	42
<i>Figura 11:</i> Determinación de la CMC empleando el método de conductividad para las AgNPs en el sistema CTAB/agua.....	43
<i>Figura 12:</i> Espectros UV-Vis obtenidos para la determinación del plasmon superficial de las soluciones de AgNPs en el sistema AOT/agua preparadas empleando a) Asc 0,1M-Cit 1M-BH	

0,05M, b) Asc 0,1M-Cit 0,5M-BH 0,05M, c) Cit 0,5M-Asc 0,2M-BH 0,05M y d) Cit 1M-Asc 0,2M-BH 0,05M. 45

Figura 13: Espectros UV-Vis obtenidos para la determinación del plasmon superficial de las soluciones de AgNPs en el sistema CTAB/agua preparadas empleando (a) CTAB- BH 0,05M- cit 1,5M- asc 0,2M y (b) CTAB/butanol- BH 0,05M- cit 1,5M- asc 0,2M 48

Figura 14: Tipo de interacción entre las moléculas de surfactante y cosurfactante para obtener una modificación en la forma final de la micela trabajada 49

Figura 15: Espectros UV-Vis obtenidos para la determinación del plasmon superficial de las soluciones de AgNPs en el sistema CTAB/agua preparadas empleando (a) CTAB/butanol- BH 0,01M- asc 0,1M- cit 1,5M; (b) CTAB/butanol- asc 0,2M- cit 1,5M; (c) CTAB/butanol- asc 0,1M- cit 1,5M y (c) CTAB/butanol- asc 0,2M..... 50

Figura 16: a) Espectro de fluorescencia obtenido para las AgNP-cys y cisteína sola, b) espectro de absorbancia obtenido por UV-Vis de la AgNP con estabilizante y sin estabilizante y c) espectro de absorbancia obtenido por UV-Vis de la AgNP-cys a través del tiempo (día 1, 7 y 40 de la síntesis) 53

Figura 17: Espectros FTIR obtenidos para las muestras a) de AgNPs-cys y cys pura y b) AgNPs y AOT puro..... 55

Figura 18: Espectros FTIR obtenidos para la muestra de AgNP y CTAB puro..... 58

Figura 19: Espectros ESI tomados en modo positivo para a) AgNPs en el sistema micelar AOT/agua y para b) AgNPs en el sistema micelar CTAB/agua..... 64

Figura 20: Micrografías SEM de las AgNPs sintetizadas en el sistema micelar AOT/agua junto con su distribución de tamaño. 69

Figura 21: Micrografías SEM de las AgNPs sintetizadas en el sistema micelar CTAB/agua junto con su distribución de tamaño..... 70

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DEL EFECTO DE DIFERENTES AGENTES REDUCTORES EN LA MORFOLOGÍA Y TAMAÑO DE NANO PARTÍCULAS DE PLATA DURANTE SU SÍNTESIS SINÉRGICA USANDO MICELAS DIRECTAS*

AUTOR: SILVIA MARCELA PORRAS TRIANA**

PALABRAS CLAVE: NANO PARTÍCULAS DE PLATA, MICELAS DIRECTAS, PLASMON SUPERFICIAL, SINERGISMO.

DESCRIPCIÓN:

Los sistemas a escala nanométrica han tomado gran auge durante los últimos años debido a las propiedades características que presentan los materiales en esta dimensión. Las nano partículas (NPs) metálicas han sido las más estudiadas por el denominado efecto del plasmon superficial que presentan al ser irradiadas, que puede emplearse con fines anticancerígenos, mediante la terapia foto-térmica. Además de la fotocatalisis plasmónica se usa en cosmética y productos de aseo por sus propiedades anti-bactericidas. Sin embargo, la síntesis de estas NPs no es nada sencilla, aún se estudian los parámetros necesarios para lograr controlar de manera reproducible la morfología y tamaño de las NPs, por lo que es necesario estudiar estos aspectos.

En este trabajo de grado, se evaluó el efecto sinérgico de los agentes reductores: ácido cítrico, ácido ascórbico y boro hidruro de sodio (NaBH_4) en la preparación de las AgNPs, mediante el uso de micelas directas empleando AOT (1,4-bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio) y CTAB (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) como surfactantes aniónicos y catiónicos respectivamente. En este trabajo, se controló el cambio de concentración y orden de adición de los agentes reductores durante la síntesis con el fin de establecer las relaciones molares Ag: agente surfactante: agua apropiada. La morfología y tamaño de la NP se realizó empleando espectroscopia UV-Vis, dispersión dinámica de luz (DLS) y microscopía electrónica de barrido (SEM); mientras que el efecto de la micela en la morfología de AgNPs se determinó empleando técnicas como espectrometría de masas, para encontrar los iones presentes en solución, y espectroscopia IR con transformada de Fourier (FTIR) para determinar las posibles interacciones entre los mismos. Finalmente, el análisis de los resultados condujo a determinar el efecto de las variables de estudio sobre la morfología y tamaño de las AgNPs sintetizadas.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Fernando Martínez Ortega. Docteur en Chimie.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE EFFECT OF DIFFERENT REDUCING AGENTS IN THE MORPHOLOGY AND SIZE OF SILVER NANOPARTICLES DURING THEIR SYNERGIC SYNTHESIS USING DIRECT MICELLES *

AUTHOR: SILVIA MARCELA PORRAS TRIANA**

KEYWORDS : SILVER NANOPARTICLES, DIRECT MICELLES, SURFACE PLASMON, SYNERGISM.

DESCRIPTION:

The nanometric scale systems have taken great boom in recent years due to the characteristic properties of materials in this dimension. The metallic nano particles (NP) have been the most studied due to the so-called surface plasma effect that it presents when irradiated, which can be used with fine anticancer agents, by means of photo-thermal therapy. In addition to plasmonic photocatalysis, it is used in cosmetics and cleaning products for its anti-bactericidal properties. However, the synthesis of these NPs is not simple, the necessary parameters are still studied to achieve reproducible control of the morphology and size of the NPs, so it is necessary to study these aspects.

In this degree work, the synergistic effect of reducing agents was evaluated: citric acid, ascorbic acid and sodium boro hydride (NaBH_4) in the preparation of AgNPs, through the use of direct micelles using AOT (1,4-bis - (2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate) and CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide) as anionic and cationic surfactants respectively. In this work, the change in concentration and order of addition of the reducing agents during the synthesis was controlled in order to establish the molar ratios Ag: surfactant: appropriate water. The morphology and size of the NP was performed using UV-Vis spectroscopy, dynamic light scattering (DLS) and scanning electron microscopy (SEM); while the effect of the micelle on the morphology of AgNPs was determined using techniques such as mass spectrometry, to find the ions present in solution, and IR spectroscopy with Fourier transform (FTIR) to determine the possible interactions between them. Finally, the analysis of the results led to determine the effect of the study variables on the morphology and size of the synthesized AgNPs.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Fernando Martínez Ortega. Docteur en Chimie.

Introducción

1. Planteamiento del problema

El conocimiento detallado sobre la formación de las NPs al emplear distintos métodos de síntesis es un gran reto al querer lograr la estabilidad de las mismas y la reproducibilidad del método para una aplicación específica. Algunos investigadores se han centrado en estudiar el efecto que generan diversos agentes reductores en la morfología de las NPs, donde los agentes más empleados han sido el ácido cítrico (agente reductor débil) (Zhang, Li, Goebel, Lu, & Yin, 2011) y el ácido ascórbico (agente reductor medio) (Qin et al., 2010). Otros estudios han empleado surfactantes como AOT, los cuales actúan como agente reductor débil y de molde para la morfología final de las NPs (Suman Mandal & De, 2016). Además, se ha usado el CTAB como agente estabilizante y moldeador (Sui et al., 2006). Sin embargo, son muy pocos los estudios realizados con micelas directas; a partir de los trabajos realizados en el centro de investigaciones en catálisis CICAT, se ha evidenciado que al sintetizar las NPs mediante micelas directas y bajo una reducción sinérgica en el mismo sistema, es posible modificar la forma de la NP y, al ser anisotrópicas, presentan un corrimiento del plasmon superficial hacia el infrarrojo, lo cual favorece su implementación en diversas aplicaciones. Por tanto, entender el efecto del modo de adición de los agentes reductores en la morfología y tamaño de las NPs, usando como método de síntesis las micelas directas, es crucial para su reproducibilidad, así como para lograr evidencias acerca del comportamiento de los agentes reductores de manera individual y colectiva en la formación de las NPs.

2. Justificación

El empleo de las AgNPs en distintas aplicaciones es muy importante, dado que puede solucionar varios problemas cotidianos que se presentan en la sociedad. El corrimiento del plasmon superficial hacia el infrarrojo del espectro de radiación permite su aplicación en la terapia foto térmica, la foto catálisis plasmonica o propiedades antibacterianas, las cuales requieren un control del tamaño y forma de la NP para lograr el efecto deseado en cada una de ellas. En este trabajo se estudió, mediante micelas directas, el efecto de algunos parámetros y reactivos usados en la síntesis de AgNPs, con el fin de modificar su forma y tamaño de manera que se pueda obtener formas aniso trópicas, con un plasmon en la región del infrarrojo.

3. Estado del arte

Los sistemas a escala nanométrica han sido de gran interés en los últimos años debido a las aplicaciones biológicas, ópticas, magnéticas y catalíticas que se encuentran directamente relacionadas con el tamaño y forma de las NPs, permitiendo su uso en un gran número de aplicaciones (Lim & Gao, 2016). Uno de los pioneros de la nanotecnología es el físico estadounidense Richard Feynman, quien es conocido por su discurso “There’s Plenty of Room at the Bottom” publicado en el año 1959, en el cual hablaba del empleo de átomos y moléculas individualmente mediante instrumentos de gran precisión y de las diferencias que existen entre estos materiales respecto a los materiales a macro escala (Alejo, 2015). A raíz de esto, se dio inicio al estudio de las NPs, obteniendo gran atención alrededor del año 2000, como se ve en la Figura 1, donde se indica la tendencia creciente de los estudios realizados sobre el tema de nanotecnología a través de los últimos 18 años.

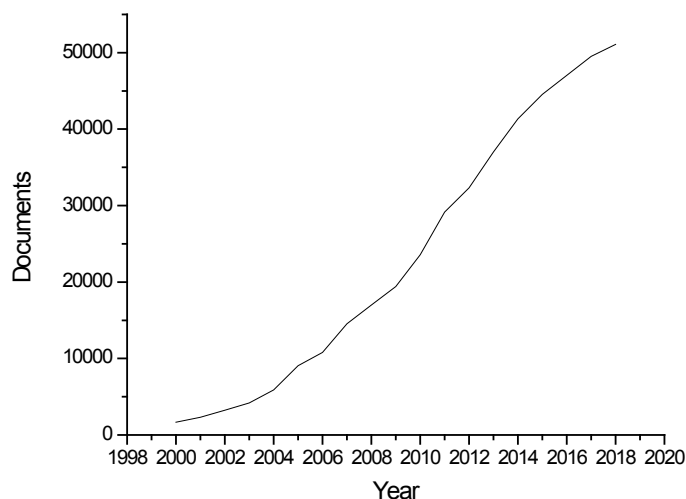


Figura 1: Documentos relacionados con NPs a través de los años. Adaptado de la base de datos Scopus.

Hasta la fecha el proceso de síntesis de las NPs ha estado asociado a conocer en detalle el mecanismo de su formación, a pesar de que se conocen las variaciones en los parámetros de síntesis como son la concentración y el tipo de precursores, que pueden modificar las nanoestructuras, aun se requiere estudiar cómo se forman y cómo actúa cada uno de las sustancias empleadas en el proceso de preparación, particularmente con los procedimientos que emplean micelas y reducciones sinérgicas.

Uno de los agentes reductores más estudiados en los sistemas nano particulados es el citrato (por el conocido método de Turkevich), proveniente generalmente del ácido cítrico o del citrato de sodio. Zhang y colaboradores (2011) determinaron que los iones citrato dirigen una morfología característica por su preferencia a unirse a los planos (111) de la plata, generando que el crecimiento de la partícula se realice en los planos (100) de la misma, obteniendo una

morfología laminar particular. A su vez, encontraron que los iones citrato logran disminuir la velocidad de reacción de la solución, llevando a la formación de partículas semilla mediante la formación de complejos Ag-citrato para ser empleadas más tarde como moldes, método denominado: “Seeded Growth”. Killin y colaboradores (2008) lograron determinar que la manera como ocurre el proceso es mediante la migración de un hidrogeno, el cual activa los electrones del oxígeno carboxílico, permitiendo la unión con el plano (111) de la plata; a su vez, Henglein (1999) demostró que a bajas concentraciones de citrato ocurre una coalescencia de partículas mientras que, a altas concentraciones se logran reducir iones plata en la superficie de las mismas. Es importante mencionar que Enustun y Turkevich (1963), sintetizando AuNP emplearon el citrato en muy bajas concentraciones para que actuara como agente estabilizante y no afectara la morfología de la NP, hecho que ha sido replicado por otros investigadores.

El ácido ascórbico posee un mayor poder reductor que el ácido cítrico, debido a su bajo potencial redox, ya que los estudios realizados por Qin y colaboradores (2010) lograron demostrar que este reductor orienta morfologías esféricas. Sondi y colaboradores (2003) determinaron que el empleo de este agente reductor libera protones al medio acidificando la solución y variando la morfología final de la NP, aspecto que está relacionado con el estudio realizado por Jana, Gearheart y Murphy (2001) quienes lograron demostrar que el empleo de ácido ascórbico como agente reductor es efectivo para obtener nano varillas o nano alambres únicamente si se maneja un control riguroso del pH de la solución, demostrando que su efecto reductor se ve modificado bajo parámetros específicos, hecho , además demostrado también por Qin et al.

El NaBH_4 es uno de los agentes reductores más potentes que existe, generando procesos de nucleación y crecimiento rápidos en la NP, dirigiendo morfologías esféricas, reduciendo la plata de Ag^+ a Ag^0 en cuestión de segundos, lo cual hace difícil controlar la reducción (Yong Xua, Lei Chena, Xuchun Wanga, Weitang Yaob, 2013). Adicionalmente, Zhang y colaboradores lograron determinar que el boro hidruro no solo tiene la capacidad de actuar como agente reductor, sino que también actúa como agente estabilizante al emplearse en grandes concentraciones. En la experiencia del CICAT, se ha observado, mediante el uso de micelas, que el orden de adición del NaBH_4 influye en el tipo de morfología obtenida, ya que, al agregar previamente otros agentes reductores, se formarán NPs molde que impedirán una reducción directa o completa con el boro hidruro de sodio, generando anisotropía en las NPs.

Las micelas directas han sido poco empleadas para la síntesis de NPs, sin embargo, algunos investigadores han realizado estudios interesantes acerca de su formación y el efecto que tienen distintas moléculas en su forma. Para el caso de las micelas directas formadas por el surfactante AOT, Dey y colaboradores (J. Dey et al., 2010) encontraron que las contracciones que poseen los surfactantes (específicamente los del AOT) logran interactuar con distintos tipos de electrolitos presentes en el agua agregada permitiendo modificar su forma de esférica a tipo varilla. A su vez, Mandal y De (Suman Mandal & De, 2016) encontraron una relación entre el tamaño de las CuNPs sintetizadas y la concentración del surfactante AOT empleado, a mayor concentración, menor tamaño de partícula, concluyendo que actúa como un buen molde para la morfología final de la NP. Así mismo, fue interesante encontrar que el crecimiento de las micelas de AOT se da desde la forma esférica, alrededor de la CMC, hasta la forma achatada y alargada al aumentar su concentración (Sheu, Chen, & Huang, 1987). En el caso de las micelas formadas por el

surfactante CTAB, se realizó un estudio similar al de Dey y colaboradores con el AOT, donde se encontró que la forma de las micelas de CTAB también se ven afectadas al agregar salicilatos a la solución, pasando de una forma esférica a una forma de gusano. A su vez, descubrieron que los sistemas micelares brindan una especie de organización y aumento en la efectividad a los reactivos agregados al sistema (agentes reductores) otorgando reacciones más favorables (Pal et al., 1998), lo cual concuerda con algunos resultados obtenidos en los laboratorios del CICAT, donde se encontró que, al eliminar los sistemas micelares de la solución, no ocurre formación de NPs, es decir, no hay una reacción favorable entre reductores y metal que permita su reducción. Sui y colaboradores (2006) encontraron que la forma de la micela depende tanto del tamaño de las colas carbonadas como de del tipo de cabeza que posea y, serán estas últimas las que se unan al metal para otorgarle una forma específica. Uno de los hallazgos más interesantes se relaciona con la adición de cosurfactantes al medio con el fin de modificar la forma de la micela y, por ende, la forma final de la NP. Jones y Dreher encontraron que los alcoholes actúan como buenos cosurfactantes modificando el comportamiento de la fase y controlando la cantidad de hidrocarburo que la microemulsión puede solubilizar (Jones & Dreher, 1976). Uno de los reactantes más empleados para este fin son los alcoholes, debido a que logran modificar el comportamiento de la fase de la micela.

4. Objetivos

4.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de los agentes reductores en la morfología y tamaño de las nano partículas de plata preparadas por micelas directas.

4.2 Objetivos Específicos

- Estudiar el efecto de la concentración y la manera de adición de los agentes reductores (ácido cítrico, ácido ascórbico y boro hidruro de sodio) durante la preparación de las AgNP por micelas directas.
- Estudiar el efecto de las relaciones molares: Agente precursor: agente tensoactivo: Agente reductor en la forma y tamaño de las AgNPs preparadas por micelas directas.
- Identificar el rol de las micelas en la morfología y tamaño de la AgNP.

5. Marco teórico

5.1 Conceptos

5.1.1 Nano partículas. Laurent y colaboradores definen una nano partícula como una gama de materiales que poseen sustancias particuladas de una dimensión menor a 100 nm (Laurent et al., 2008), los cuales pueden ser mono, bi y tridimensionales dependiendo de la metodología de síntesis realizada. Debido que las propiedades físico-químicas de las NP varían según su forma y tamaño, han sido muy estudiadas a la fecha. Los diversos estudios que se conocen sobre las NPs indican que no son en sí aglomerados sencillos, sino por el contrario, se componen de tres capas: (a) una capa superficial, que puede funcionalizarse con diversas moléculas pequeñas, iones metálicos, tensoactivos y polímeros, (b) una capa “de cubierta”, que es un material químicamente diferente al núcleo y (c) un núcleo, que es la parte central de la NP y es, precisamente, la NP en sí (Mohamad, Kaur, Sidik, & Rahman, 2018).

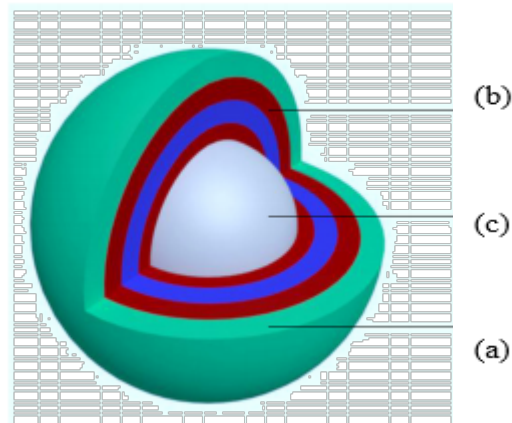


Figura 2: Representación de las capas presentes en una NP. Adaptado de Ahmad Tajuddin Mohamad, Jesbains Kaur, Nor Azwadi Che Sidik, Saidur Rahman (2018). Nanoparticles: A Review on their Synthesis, Characterization and Physicochemical Properties for Energy Technology. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/327792979>

Las NPs pueden clasificarse de acuerdo con sus propiedades, tamaño, morfología entre otras características. Sin embargo, las clasificaciones más conocidas se basan en su composición, distinguiendo entre NPs cerámicas, NPs basadas en carbono, NPs semiconductoras, NPs poliméricas y, en las estudiadas en este trabajo, NPs metálicas, que corresponden a NPs de oro, plata y cobre, las cuales se caracterizan por poseer propiedades ópticas únicas gracias al conocido efecto del plasmon superficial que generan (Khan, Saeed, & Khan, 2019).

5.1.2 Surfactantes y micelas. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), define una micela como "un agregado de dimensiones coloidales formadas por tensoactivos en solución, que existe en equilibrio con las moléculas o iones a partir de los cuales se forman". Debido a que poseen una estructura anfifílica, es decir, una parte polar y una parte apolar, podrán crearse diferentes agregados según el solvente empleado. En disolución acuosa, cada molécula o monómero del tensoactivo migra a la superficie debido al efecto hidrofóbico de la cadena hidrocarbonada, orientando los grupos polares (hidrofilicos) hacia el interior de la superficie de la solución. Cuando esta se encuentra totalmente ocupada por el agente tensoactivo o surfactante, las moléculas en el seno de la solución se agregan espontáneamente formando las conocidas micelas, con el fin de adoptar el estado de mínima energía (Novelo Torres & Gracia Fadrique, 2018). Las micelas directas se forman cuando se emplea agua como la fase dispersante, los grupos polares de las moléculas del tensoactivo se ubican en la superficie en contacto con la fase acuosa y las partes hidrocarbonadas se ubican en el interior de la micela. Una micela inversa se forma en medios orgánicos (fase dispersante), donde los grupos polares del tensoactivo se orientan en el interior acuoso, mientras que sus cadenas hidrofóbicas están en contacto con el disolvente apolar.

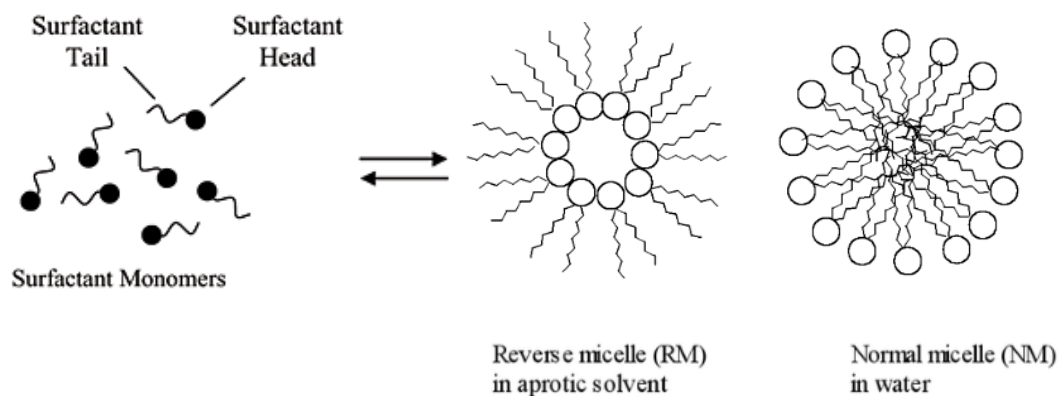


Figura 3: Estructura de una micela directa e inversa a partir de sus respectivos monómeros de surfactante. Adaptado de A. Gadoski, N. Kruszewska, I. Santamaria-Holek, J.J. Uher, Z. Pawlak, A. Oloyede, E. Pechkova, C. Nicolini (2007). Can modern statistical mechanics unravel some practical problems encountered in model biomatter aggregations emerging in internal- & external-friction conditions? Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/234567169>

La preparación de NPs metálicas por medio de las micelas – directas o inversas- ha permitido modular el tamaño y la forma de las mismas, ayudando a incrementar sus aplicaciones. Sin embargo, existen pocos estudios realizados para la preparación de AgNPs por micelas directas, que evalúen el efecto sinérgico de los agentes reductores (ácido cítrico, ácido ascórbico y boro hidruro de sodio) en la modificación de la forma y tamaño de las AgNPs.

El CTAB ha sido uno de los surfactantes más estudiados a través de los años, permitiendo conocer su “efecto envolvente” o capping effect y sus propiedades como estabilizante. En el libro “Intermolecular and surface forces” de Jacob Israelachvili (Israelachvili, Mitchell, & Ninham, 1976) se establece que los surfactantes interactúan de manera distinta dependiendo de las condiciones de reacción y de su morfología inicial, por lo que en las NPs pueden llegar a crear agregados micelares o bicapas lipídicas. En el caso del CTAB se ha confirmado que se crean estructuras micelares cilíndricas, donde una capa del surfactante rodea la NP ubicando su parte polar hacia el agua. Así mismo, se ha confirmado la existencia de una estructura de bicapa, donde la capa interna se une a la superficie del metal por medio de la cabeza del surfactante la cual, se encuentra conectada a la capa externa mediante interacciones hidrofóbicas dejando la cabeza del surfactante de esta segunda capa en el medio acuoso. Estos hechos fueron

confirmados por Nikoobakht y El-Sayed (2001) sintetizando AuNPs, quienes concluyeron que el CTAB dirige en mayor proporción la formación de bicapas en las NPs debido a la presencia de los planos (100) en el metal a los cuales, este surfactante, se une fuertemente. Hechos similares fueron observados por Wang y colaboradores (2004) sintetizando SiNPs bajo distintos grados de pH, así como por Sui y colaboradores (2006), quienes demostraron que el CTAB actúa en las AgNPs formando una bicapa sobre la misma previniendo su agregación y confirmando que sin importar el tipo de metal a emplear en la síntesis, el surfactante tiende a comportarse de la misma manera. Un trabajo un poco más detallado fue realizado por Murphy y colaboradores, quienes lograron sintetizar AgNPs y AuNPs, empleando CTAB como surfactante. Comprobaron nuevamente que uno de los responsables de la forma de la NP, es la cabeza del CTAB, debido que al desionizarse logra unirse a planos específicos del metal. A su vez, observaron que el tamaño de la cola del surfactante permite la generación de bicapas sobre las formas de las partículas obtenidas, sugiriendo que una modificación de las mismas favorecería la obtención de nano partículas anisotrópicas. Su conclusión más importante abordó el hecho de que el CTAB no actúa como una plantilla para la forma de la NP, sino que actúa uniéndose a la superficie del metal dirigiendo formas específicas. En el caso de este estudio, se empleó una síntesis por medio de semillas con ácido ascórbico como agente reductor, dirigiendo morfologías de varillas; sin embargo, dependiendo de la forma inicial de la partícula que se tenga en solución, se obtendrán distintas morfologías. Actualmente, existen estudios que comprueban que el CTAB puede actuar como agente estabilizante, variando las concentraciones de pH del medio. Hussain y colaboradores (2014) descubrieron que el CTAB regula los valores de pH de la solución debido a que “guarda” los iones creados en el proceso de reducción en su estructura, por lo que prefirieron emplearlo como estabilizante utilizando bajas concentraciones del mismo,

permitiendo su interacción con los complejos formados en solución (anilina-plata en su estudio) mediante su cabeza hidrofílica.

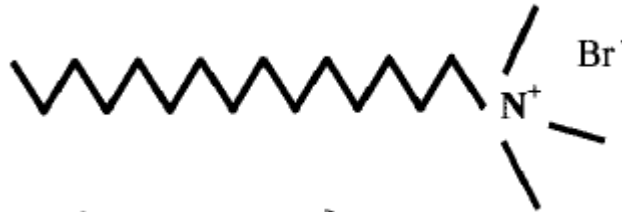


Figura 4: Estructura molecular del surfactante CTAB. Adaptado de Babak Nikoobakht and Mostafa A. El-Sayed (2001). Evidence for Bilayer Assembly of Cationic Surfactants on the Surface of Gold Nanorods. Disponible en : [http:// 10.1021/la010530o](http://10.1021/la010530o)

Los surfactantes anionicos como el AOT, no se han estudiado mucho hasta al momento, especialmente en medios acuosos; sin embargo, en el libro “Specialist Surfactants” de I. D Robb, se deja claro que la principal interacción de los metales con el surfactante se debe a la cabeza del mismo y que, en medios acuosos, las “colas” carbonadas son las que definen la morfología final de la micela. Debido a que el AOT posee dos colas carbonadas, podrá tener una estructura lamelar, si son del mismo tamaño, o de disco o varilla si difieren en este. Así mismo, su estructura varía en el sistema según la relación agua/surfactante en la que se encuentre, es decir, modificará su forma dependiendo de que tanto pueda interactuar con moléculas de agua. Dey y colaboradores (2016), quienes fueron los primeros en desarrollar AgNPs empleando micelas de AOT, evidencian que una de las principales ventajas de emplear este surfactante aniónico es que es “flexible”, es decir, puede poseer desde una morfología elipsoidal hasta una laminar, por la adición de iones con concentraciones controladas. A su vez, demostraron que, al agregar otros

agentes reductores, como boro hidruro y ácido ascórbico, logran moldear con mayor detalle la micela, deduciendo que esta actúa como molde para la NP. Yue, Jiang y Yu (2010) estudiaron el efecto de algunos surfactantes con nano varillas de goetita, encontrando que poseen una gran atracción con los planos (110) del metal debido a la interacción del átomo de sulfuro y de oxígeno del surfactante con el hierro. Mandal y De (2016) determinaron que las micelas directas de AOT son muy efectivas como moldes en las CuNPs, y que entre más cercano este a su concentración micelar crítica (CMC), mayor es la probabilidad de obtener NPs cristalinas bien definidas; aspectos que pueden compararse con las AgNPs, debido a que su método de preparación empleado es similar al trabajado realizado en el CICAT (añadieron alícuotas del precursor CuSO_4 a una solución de AOT seguido de la adición del agente reductor NaBH_4).

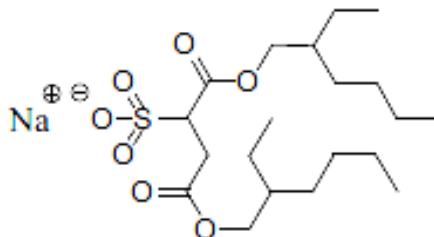


Figura 5: Estructura molecular del surfactante AOT. Adaptado de Feixue Zou, Luyan Xue, Xinxin Yu, Ying Li, Yin Zhao, Lu Lu, Xirong Huang, Yinbo Qu (2013). One step biosynthesis of chiral, conducting and water soluble polyaniline in AOT micellar solution. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.054>

5.1.2.1 Cosurfactantes. En general, los cosurfactantes son aminas o alcoholes de cadena corta que, además de reducir la tensión interfacial, ayudan a modificar la actividad superficial y el balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de los surfactantes empleados para formar la micela deseada. El término HLB hace referencia a la relación entre la estructura molecular, el empaquetamiento interfacial y la curvatura de la película de la micela (Liu, Tian, & Ning, 2010). Los cosurfactantes se pueden considerar como moléculas de surfactantes con cabezas pequeñas de superficie activa, pero que no forman micelas. Dependiendo del tamaño que posean afectarán de manera diferente la morfología de la micela, cadenas de entre 4 y 6 carbonos aumentan el tamaño de la misma, mientras que cadenas de entre 6 y 8 carbonos la disminuyen (Mishra, Panola, & Rana, 2014).

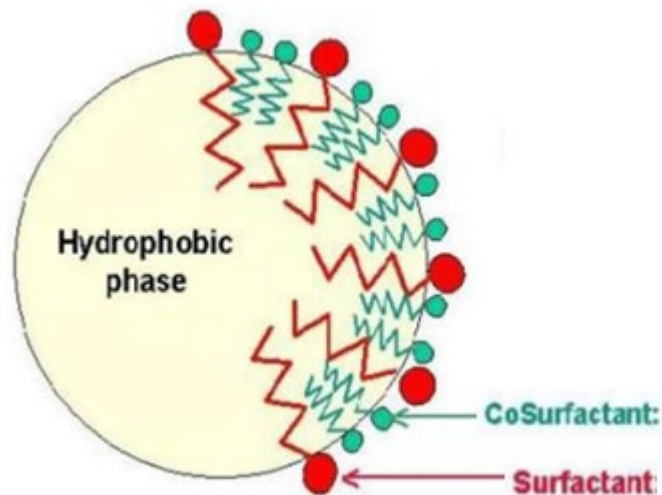


Figura 6: Diagrama del tipo de organización que se presenta en una micela cuando se emplea un cosurfactante en solución. Adaptado de Amul Mishra, Ridhi Panola, A.C. Rana (2014). Microemulsions: As drug delivery system. Disponible en: www.jsirjournal.com

5.1.3 Concentración micelar crítica (CMC). La CMC se define como el punto o valor de concentración en la cual la fase acuosa se satura de moléculas individuales, y cualquier molécula adicional de surfactante se encuentra encima de su límite de "saturación" en fase acuosa, y su solubilización ocurre en agregados de tipo coloidal llamados micelas, en el cual la tensión superficial permanece constante. La CMC corresponde al momento en que la tensión superficial de la solución comienza a ser constante, pero es importante resaltar que no es un valor exacto, sino un rango de concentración, que puede ser relativamente amplio si el surfactante es una mezcla de especies químicas notablemente diferentes entre sí. Los métodos para determinar la CMC son numerosos, ya que diversas propiedades, presentan en esta zona una discontinuidad en su valor; sin embargo, los más empleados se basan en la variación de la tensión superficial (para todos los tipos de surfactantes) y en la conductividad electrolítica de las soluciones (sólo para surfactantes iónicos) (Salager, 1993).

La concentración micelar crítica para la mayoría de los surfactantes, ya se encuentra establecida en diversos solventes, aunque para los sistemas directos (agua como solvente) se encuentra menos información respecto a sistemas inversos (solventes orgánicos). Para el caso del surfactante catiónico CTAB, se encontró un valor de CMC de 9×10^{-4} [moles/L], mientras que para el surfactante aniónico AOT, se tiene un valor de 4×10^{-4} [moles/L] (Pinilla, Blach, Mendez, & Ortega, 2019).

5.1.4 Síntesis sinérgica de AgNPs. La real academia española define el sinergismo como la “acción de dos o más causas cuyo efecto es superior a la suma de los efectos individuales” (RAE); por lo que una reducción sinérgica, implica el uso de dos o más agentes reductores en un mismo sistema. Zhang y colaboradores (2011) sintetizaron AgNPs empleando citrato de sodio, peróxido de hidrógeno y NaBH_4 como agentes reductores, encontrando que el empleo de más de un agente favorece la asimetría de las NPs mediante la generación de distintas “etapas” de formación. Cada agente reductor usado tiene un papel fundamental en la NPs obtenidas, las cuales presentan un corrimiento en el plasmon superficial hacia longitudes de onda del rojo, ideales para tratamientos foto térmicos en el tejido humano, tratamientos bactericidas y foto catalíticos. A su vez, demostraron que cada agente reductor actúa de manera distinta en el sistema e indicaron que, el citrato y el peróxido son los responsables de la anisotropía de la NP, mientras que el NaBH_4 actúa como estabilizante por ser empleado en altas concentraciones. Se ha demostrado que la morfología de los nanocristales no depende únicamente del tipo de adhesión de los ligandos al metal, sino que influye en la morfología inicial del mismo, es decir, la forma de la sal metálica precursora. En el caso de las NPs metálicas como el oro y la plata, que normalmente poseen estructuras poliédricas (isotrópicas), es posible obtener NPs anisotrópicas a través del rompimiento de la simetría original añadiendo ligandos selectivos y permitiendo la formación de los conocidos “defectos gemelos”, principales responsables del crecimiento anisotrópico de las NPs (Su et al., 2014). Adicionalmente, Jiang y colaboradores (2010) realizaron un estudio sinérgico empleando tres agentes reductores con distintas fuerzas de reducción (ácido cítrico, ácido ascórbico y NaBH_4) y con AOT como surfactante para determinar el comportamiento de la partícula bajo estos parámetros, demostraron que el empleo de los tres agentes de manera simultánea, junto con el AOT, incrementa la estabilidad y la forma

de la NP y permite la generación de NPs triangulares bien definidas; evita además la precipitación y agregación de las mismas, así como el corrimiento del plasmon hacia el infrarrojo. Sin embargo, no se ha encontrado mayor información sobre este tipo de síntesis, por lo que en este trabajo se toma como referencia los estudios realizados hasta la fecha en el CICAT (Pinilla et al., 2019).

5.1.5 Plasmon superficial en nano partículas metálicas. El plasmon superficial es un fenómeno que se presenta en partículas metálicas (Ag, Au, Cu) cuando la luz interactúa con los electrones que se encuentran libres en la superficie de la misma, en el espectro de absorbancia UV-Visible (García Vidal & Martínez Moreno, 2008), lo que resulta en una dispersión global de la misma y, a su vez, genera la conocida “aproximación cuasi-estática”, la cual considera que, debido al pequeño tamaño de las partículas respecto a la longitud de onda de emisión, todos los electrones de la superficie absorberán el mismo campo de energía (Moore & Goettmann, 2006). El fenómeno del plasmon superficial fue descubierto cuando Gustav Mie intentó dar solución a las ecuaciones de Maxwell en 1908, describiendo el espectro de extinción de partículas esféricas de tamaños arbitrarios (Kelly, Coronado, Zhao, & Schatz, 2003), iniciando una nueva rama de estudio en las partículas a micro y nano escala. Este fenómeno se suele observar como una banda en NPs metálicas con tamaños mayores a 2 nm, donde su posición, forma e intensidad se encuentran directamente relacionadas con la constante dieléctrica del medio, las interacciones electrónicas entre los ligandos estabilizadores con la NP y el tamaño, forma y monodispersión de la NP con la cual se esté trabajando (Moore & Goettmann, 2006). La constante dieléctrica es el parámetro más importante en la banda del plasmon superficial debido a que se ve directamente afectada por la densidad electrónica del medio, por lo que el tipo de agentes reductores y ligandos estabilizadores que se empleen en la síntesis generarán corrimientos batocrómicos (corrimiento hacia el rojo) o hipsocrómicos (corrimiento hacia el azul) en la banda de absorción de la NP, mientras que su intensidad y ancho de banda dependerá directamente del tamaño de la NP sintetizada, hecho que se pudo comprobar en las ecuaciones resueltas por Mie, en donde se evidencia que el radio es una de las variables primordiales. Así mismo, la morfología de la NP juega un papel crucial en la forma y ancho de

la banda de plasmon superficial, ya que dependiendo de los planos que posea la partícula, se generarán diferentes tipos de absorciones. Un ejemplo claro de ello se da cuando se obtienen NP en forma de varillas, las cuales generan dos bandas de plasmon superficial (uno correspondiente al movimiento longitudinal y otro al movimiento transversal) mientras que, por ejemplo, al sintetizar NPs esféricas, se obtiene una única banda de plasmon debido al único tipo de modo que posee la partícula.

Finalmente, es importante notar que el color de la solución de NPs que se observa dependerá directamente de estas variables (tamaño y forma) así como también de la concentración del precursor empleado en la síntesis, ya que la modificación de estos parámetros generarán cambios en los parámetros de absorción de las NPs y, por ende, se observarán diferentes colores de absorción (Khan et al., 2019).

5.2 Técnicas de caracterización

5.2.1 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis). La técnica UV-Vis permite observar la banda del plasmon superficial de las NPs sintetizadas, debido a su capacidad de medir qué tanta luz absorbe una sustancia a través de la medición de la extinción (dispersión + absorción) de la misma a través de una muestra. Debido a que las NPs tienen propiedades ópticas únicas que son sensibles al tamaño, forma, concentración, estado de aglomeración e índice de refracción cerca de la superficie de las mismas, esta técnica es una herramienta valiosa para identificar, caracterizar y estudiar nanomateriales (NanoComposix, 2017).

5.2.2 Espectrometría de fluorescencia. La detección de compuestos por medio de fluorescencia es importante para el monitoreo sensible y selectivo de compuestos que generan fluorescencia por sí mismos o que se modifican con reactivos fluorescentes. Es una técnica rápida y no destructiva que permite analizar un gran número de muestras. Se basa en un proceso de emisión de luz que se desencadena por la absorción de la radiación excitada de una longitud de onda adecuada entre la luz (UV o láser) y la sustancia, generando una radiación que, posteriormente, genera una señal (Klampfl, 2005; Kohli & Mittal, 2019).

5.2.3 Espectroscopía IR con transformada de Fourier (FTIR). La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier es un método que permite una visión valiosa de los diferentes grupos funcionales que están presentes en un sistema al medir las frecuencias vibratorias de los enlaces químicos involucrados, por lo que se puede determinar la modificación de la vibración de una molécula, es decir, su estructura, a través de este sencillo análisis (Spelac, 2017).

5.2.4 Dispersión dinámica de luz (DLS) y potencial Z. La técnica DLS o dispersión dinámica de luz permite determinar el radio promedio de las NPs presentes en solución a través de la determinación de la velocidad del movimiento browniano de las partículas por medio de la medida de la velocidad a la cual fluctúa la intensidad de la luz dispersada en función de su movimiento Browniano (movimiento que se da al azar entre las partículas debido al “golpeteo” de las moléculas del solvente alrededor de ellas). A mayor tamaño de partícula, menor movimiento Browniano. Es importante aclarar que cuando se tienen partículas anisotrópicas (como en este trabajo) el DLS proporcionará un radio hidrodinámico que no “pertenece” a la forma de la partícula que estamos analizando, sino que por el contrario, brindará información del radio de una esfera dura hipotética que se mueve a la misma velocidad que la de las NPs esféricas dentro de la dispersión (Morilla, 2018).

La determinación del potencial Z permite analizar la estabilidad de las partículas en solución y la posible carga que poseen las mismas, analizando el potencial en el plano de deslizamiento de una partícula coloidal que se mueve bajo un campo eléctrico gracias a que el potencial eléctrico de una superficie es la cantidad de trabajo que se necesita para llevar una unidad de carga positiva desde el infinito a la superficie sin ninguna aceleración, el potencial Z refleja la diferencia de potencial entre la EDL (doble capa eléctrica) de partículas electroforéticamente móviles y la capa de dispersante a su alrededor en el plano de deslizamiento (Bhattacharjee, 2016).

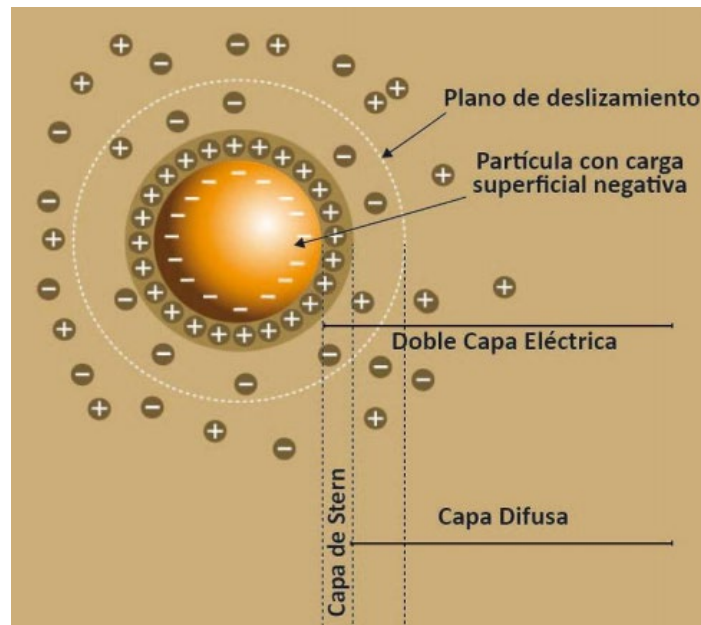


Figura 7: Representación de la doble capa eléctrica que se genera en partículas cargadas. Adaptado de Maria Jose Morilla (2018). Técnicas de determinación de tamaño y potencial Z. Disponible en: <http://nanobiotecnologia.blog.unq.edu.ar/wp-content/uploads/sites/115/2018/03/Clase-Determinacion-tama%C3%B1o-y-potencial-Z.pdf>

5.2.5 Ionización por electrospray (ESI). La ionización por electrospray o electropulverización es una técnica de ionización suave que generalmente se usa para determinar los pesos moleculares de moléculas. Es una técnica que en el proceso no fragmenta las macromoléculas en partículas cargadas más pequeñas, sino que convierte la macromolécula que se ioniza en pequeñas gotas. Estas gotas se desolvatan en gotas aún más pequeñas, lo que crea moléculas con protones unidos. Estos iones moleculares protonados y desolvatados se pasarán a través del analizador de masas al detector, determinando la masa de la muestra (Sahora & Fernández-del Castillo, 2015).

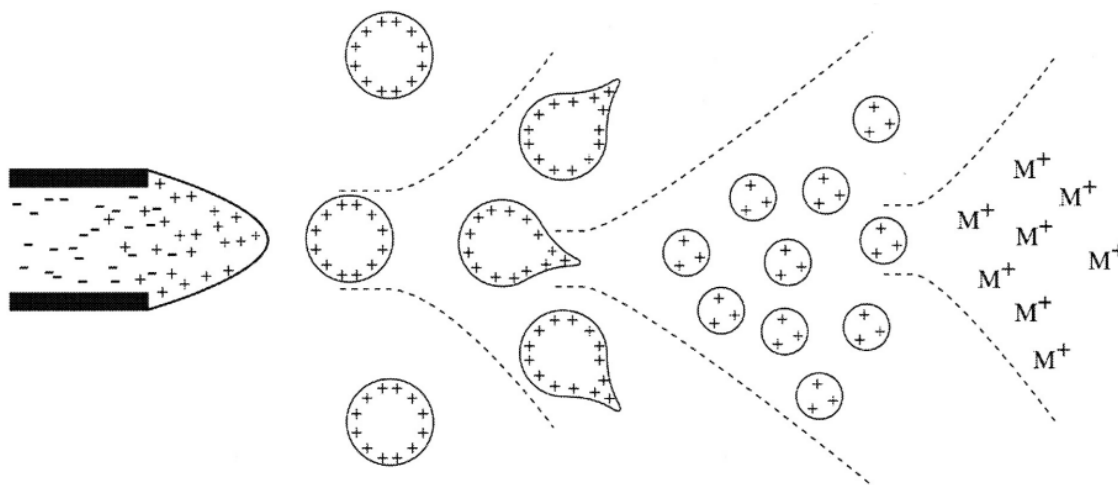


Figura 8: Mecanismo de ionización por la técnica espectroscópica ESI. Adaptado de CS Ho, CWK Lam, MHM Chan, RCK Cheung, LK Law, LCW Lit, KF Ng, MWM Suen, and HL Tai (2003). *Electrospray Ionisation Mass Spectrometry: Principles and Clinical Applications*. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/5288628_Electrospray_Ionisation_Mass_Spectrometry_Principles_and_Clinical_Applications

5.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM). El microscopio electrónico de barrido permite determinar la morfología de la nanopartícula utilizando un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de la muestra. Las señales que se derivan de las interacciones electrón-muestra revelan información sobre la muestra, incluida la morfología externa (textura), la composición química y la estructura cristalina y la orientación de los materiales que componen la muestra (Swapp, 2017).

6. Metodología

6.1 Síntesis de nano partículas de plata (AgNPs)

Se sintetizaron AgNPs empleando una metodología de reducción sinérgica (tres agentes reductores) mediante el uso de micelas directas conformadas por AOT/Agua y CTAB/Agua. La síntesis se llevó a cabo modificando la metodología empleada por Ana María Pinilla, durante su trabajo de Maestría en el CICAT.

6.1.1 Síntesis de AgNPs empleando micelas directas de AOT/Agua. La síntesis se inicia agregando 312,5 μL de solución de AgNO_3 con una concentración de 0,02M y 625 μL de solución de AOT con la misma concentración en un Erlenmeyer de 50 mL, donde se adiciona agua tipo Milli-Q hasta completar un volumen de 25 mL. Posteriormente, se deja reaccionar esta solución con una agitación de 300 rpm durante 7 minutos y medio y, luego se procede a agregar 300 μL de ácido cítrico y 75 μL de ácido ascórbico rápidamente, seguido de 5 μL de borohidruro de sodio (NaBH_4) con concentraciones de 1M, 0,2M y 0,05M respectivamente, manteniendo la agitación durante 6 minutos. Se observó un cambio en la coloración de la solución desde amarillo, naranja, rojo, purpura y azul hasta verde-azul-grisáceo.

6.1.2 Síntesis de AgNPs empleando micelas directas de CTAB/Agua. La síntesis se inicia agregando 312,5 μL de solución de AgNO_3 con una concentración de 0,1M y 310 μL de solución de AOT con una concentración de 0,01M (la cual contiene 5 partes de butanol como cosurfactante y 20 partes de agua como solvente) en un Erlenmeyer de 50 mL, donde se adiciona agua tipo Milli-Q hasta completar un volumen de 25 mL. Posteriormente, se deja reaccionar esta

solución con agitación de 300 rpm durante 7 minutos y medio y, luego se procede a agregar 75 μ L de ácido ascórbico rápidamente con una concentración de 0,2M manteniendo la agitación durante 6 minutos. Se observó un cambio en la coloración de la solución de translúcido a gris lechoso al agregar el agente reductor.

6.2 Estabilización de las AgNPs empleando AOT

Debido a que se observó que las formas obtenidas (nanorods y nanoesferas) eran inestables a través del tiempo en las condiciones trabajadas, lo cual se confirmó con el cambio en el corrimiento hacia el azul y la disminución en la absorbancia de la banda de plasmon obtenida, fue necesario, transcurridos los 6 minutos de reacción, agregar 300 μ L de solución 0,1M de cisteína dejando reaccionar por 1 minuto para garantizar la homogenización de la solución y su futura estabilidad.

6.3 Lavado de las AgNPs

Una vez obtenida la solución de AgNPs con AOT se procedió a llevarla a tubos de microcentrífuga de 2 mL donde se centrifugaron a 14500 rpm durante 23 minutos a 10°C. Inmediatamente se procede a retirar el sobrenadante y a agregar 1 mL de acetona con el fin de eliminar el surfactante presente en la solución. Este procedimiento se repite dos veces en las mismas condiciones. Finalmente, se procedió a redissolver las NPs agregando 1,5 mL de agua tipo mili-Q y sonicando esta solución por 1 minuto.

En el caso de las NPs obtenidas con CTAB se realizó exactamente el mismo procedimiento, sin usar la acetona y se emplea únicamente agua tipo milli-Q para eliminar el surfactante de la solución.

6.4 Determinación de la concentración micelar crítica (CMC)

La CMC para el surfactante catiónico CTAB se determina por medio de los cambios en el valor de la conductividad de la solución tomando 14 valores de concentración que fueron desde 0.001M, 0.0015, 0.002M, 0.0025M, 0.003M, 0.004M, 0.006M, 0.008M, 0.01M, 0.015M, 0.02M, 0.03M, 0.05M hasta 0.1M. Los valores de conductividad encontrados se interpolaron y el punto de intersección de las dos pendientes encontradas correspondió a la concentración micelar crítica del surfactante en agua.

6.5 Caracterización de las AgNPs

6.5.1 Caracterización espectroscópica

6.5.1.1 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis). Los espectros UV-Vis de las NPs sintetizadas se analizaron en un equipo Multiskan Go de Thermo Scientific empleando una celda de cuarzo de 1 cm de longitud de paso óptico entre la región de 200-100 nm.

6.5.1.2 Espectroscopia de emisión de fluorescencia. Los espectros de emisión de fluorescencia fueron medidos luego de la funcionalización con L-cisteína y se midieron en un equipo Synergi H1 microplate reader Biotek empleando una microplaca con capacidad de 300 μ L y una longitud de onda de excitación de 590 nm.

6.5.1.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Los espectros FTIR obtenidos para las soluciones de nano partículas, AOT y la L-cisteína empleadas en la síntesis, midieron en un equipo Nicolet IS50 FT-IR Thermo Scientific empleando una celda ATR para depositar las muestras tanto sólidas como líquidas.

6.5.2 Determinación del tamaño por dispersión dinámica de luz (DLS). La determinación del tamaño de las AgNPs se llevó a cabo en un equipo Particle Analyzer, Litesizer 500 de Anton Paar empleando una celda de vidrio y un láser de incidencia de 658 nm.

6.5.3 Determinación del potencial z. La determinación de la carga superficial de las AgNPs en solución se llevó a cabo en un equipo Particle Analyzer, Litesizer 500 de Anton Paar empleando una celda ZetaSizer Nano de cuarzo.

6.5.4 Caracterización por ionización con electrospray (ESI). La determinación de los iones presentes en la solución de las AgNPs sintetizadas se llevó a cabo en un equipo Amazon X de Bruker empleando una trampa de iones tanto en modo positivo como en modo negativo.

6.5.5 Caracterización microscópica

6.5.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM). La determinación de la morfología de las AgNPs sintetizadas se llevó a cabo en un Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650 aplicando alto vacío y un voltaje de aceleración de 30 KV. Así mismo, para el análisis químico de las NPs se realizó un análisis EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy) con un detector EDAX APOLO X con una resolución de 126.1 eV (en. Mn K α) y un voltaje de aceleración 30 KV.

7. Resultados y discusión

7.1 Diseño experimental para la preparación de las AgNPs con los sistemas micelares

Con el fin de encontrar las condiciones apropiadas de síntesis de NPs anisotrópicas que permitan un corrimiento del plasmon superficial hacia el rojo lo más amplio posible, se realizó un diseño experimental variando el orden de adición de los agentes reductores (ácido cítrico, ácido ascórbico y NaBH₄) y sus concentraciones. En la Figura 9 se indican las modificaciones realizadas durante la síntesis empleando el AOT como surfactante. Como puede notarse, en todos los casos se adiciona el NaBH₄ al final debido a su alto poder reductor, debido a que dirige morfologías esféricas por la gran capacidad de nucleación que genera (Yong Xua, Lei Chena, Xuchun Wanga, Weitang Yaob, 2013), e impide la interacción del ácido cítrico y el ácido ascórbico con la plata, los cuales se unen a planos cristalográficos específicos de la NPs y así moldear diferentes formas. Dentro de todas las variaciones realizadas se encontró que la más efectiva, debido a su estabilidad, y con un plasmon superficial hacia el rojo y una alta

reproducibilidad, es cuando las respectivas concentraciones son: 1M de ácido cítrico, 0.2M de ácido ascórbico y 0.05M de NaBH₄ (cuarta modificación de la Figura 9). Esta preparación se usó como punto de partida para la síntesis de AgNPs.

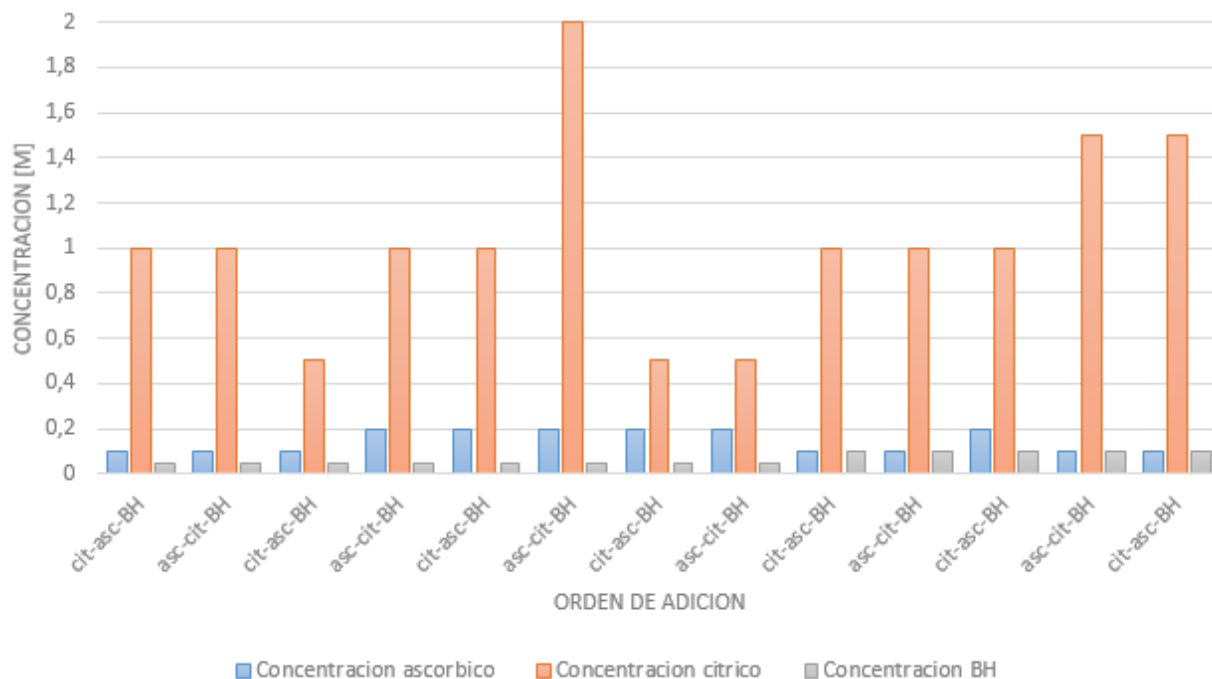


Figura 9: Diseño experimental basado en el orden de adición y la concentración de los agentes reductores empleados en la síntesis de las AgNPs con AOT.

En el caso de la síntesis de AgNPs empleando como surfactante CTAB, se inició trabajando con la misma secuencia definida anteriormente, con el fin de comparar el efecto del tensoactivo en la síntesis. Sin embargo, manteniendo el orden de adición y la concentración de los agentes reductores no se generó un corrimiento batocrómico considerable en la banda del plasmon superficial, sugiriéndose la obtención de morfologías esféricas de las NPs, luego se hizo necesario realizar un nuevo diseño experimental para esta síntesis cuando se usó CTAB. En la Figura 10 se observan las condiciones realizadas de cada una de las variables, pero se agregó un cosurfactante con el fin de intentar moldear la forma de la micela, debido a la tendencia del

CTAB para formar micelas esféricas en solución (Nikoobakht & El-Sayed, 2001). La adición de un cosurfactante permite una flexibilidad a la capa interfacial de la micela, la cual permite modificar la forma de la misma (Mishra et al., 2014). Generalmente, los cosurfactantes son cadenas cortas de aminos o alcoholes que cuando poseen una cadena de entre 4 y 6 carbonos, se obtiene un aumento en el tamaño de la micela, modificando la anisotropía final de las NPs (Vaidya & Ganguli, 2019). En este trabajo se empleó 1-butanol (cadena de 4 carbonos) como cosurfactante, con el cual se logró modificar la morfología de la NP, obtener una mejor estabilidad y un corrimiento batocrómico de su banda de plasmon superficial. Únicamente se usó el ácido ascórbico (0.2 M) como agente reductor y el 1- butanol como cosurfactante en la solución micelar, ver prueba 19 de la Figura 10, que se toma como síntesis inicial del estudio.

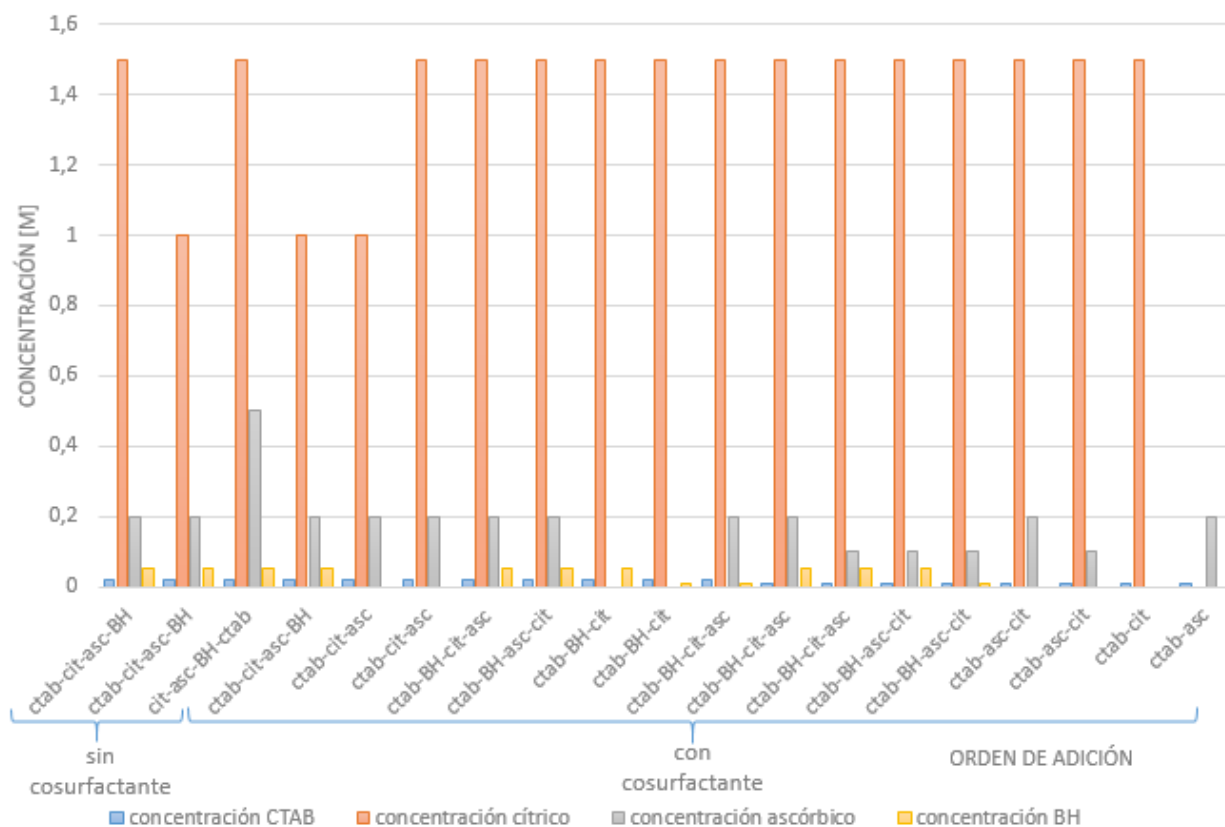


Figura 10: Diseño experimental basado en el orden de adición y la concentración de los agentes reductores empleados en la síntesis de las AgNPs con CTAB.

7.2 Determinación de la CMC

La concentración micelar crítica permite determinar si se está o no trabajando con un sistema micelar en solución. Por encima del valor de CMC del surfactante se garantiza que todo el sistema está rodeado de micelas, mientras que, por debajo del valor de CMC, solo algunas partes del sistema son micelas y las otras únicamente monómeros del surfactante. A pesar que la literatura indica los valores de la CMC para la mayoría de los surfactantes en diferentes tipos de solventes, se hizo necesario determinar de manera experimental este valor para el sistema CTAB/agua debido a que se trabajó con butanol como cosurfactante y, debido a que la competencia entre las interacciones, la estructura del solvente, la temperatura y el ambiente físico-químico son algunas de las variables que afectan la formación de las micelas (Salager, 1993), la adición del butanol puede modificar el valor de la CMC ya conocido.

La CMC se determinó midiendo la conductividad de la solución variando la concentración del CTAB: butanol-agua desde 0,001M hasta 0,1M. Luego se grafican los valores de conductividad vs concentración; se observaron dos tendencias diferentes, el punto de intersección de las pendientes halladas corresponderá al valor de la CMC como se muestra en la Figura 11.

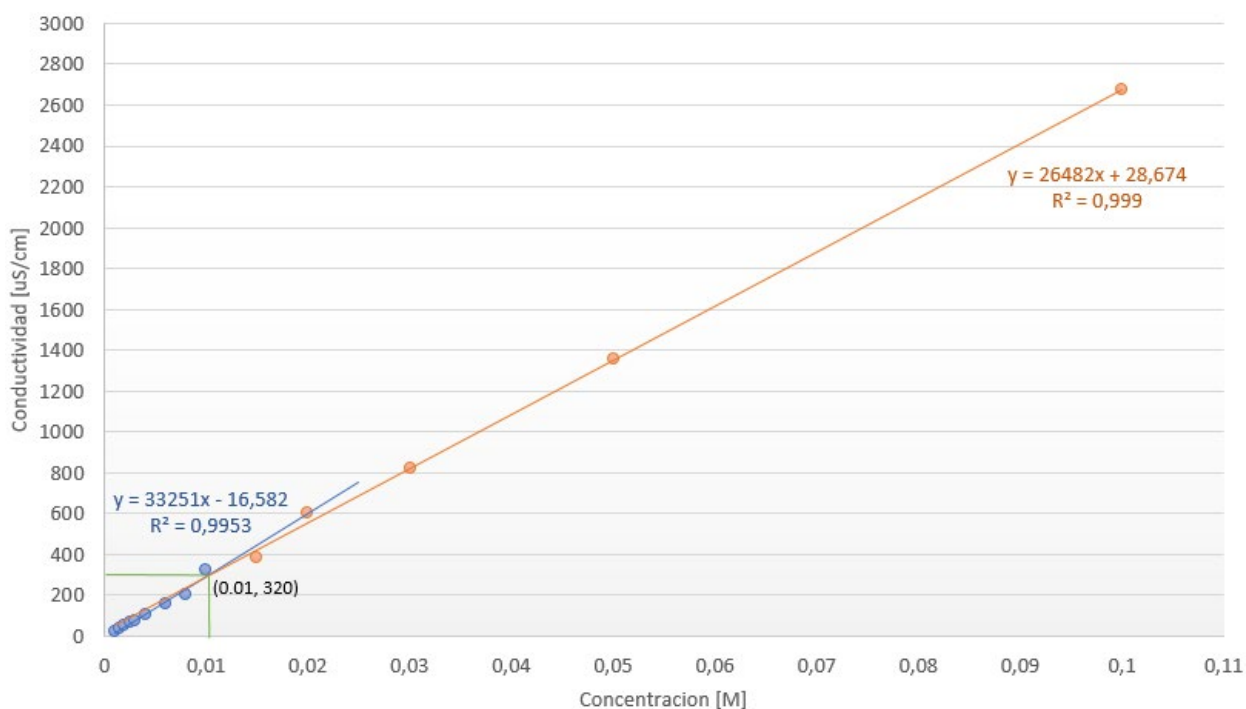


Figura 11: Determinación de la CMC empleando el método de conductividad en el sistema CTAB/agua.

El valor de la CMC obtenida para el sistema CTAB/agua fue de 0,01M y se observó que efectivamente, la adición de un cosurfactante modifica las interacciones entre las cabezas de los monómeros que conforman el sistema micelar y, por consiguiente, su valor de CMC. En la Tabla 1 se presentan los valores teóricos y experimentales de la CMC para cada uno de los sistemas micelares trabajados, se observa que se trabajó con rangos iguales o por encima de su CMC para garantizar la presencia de micelas en toda la solución.

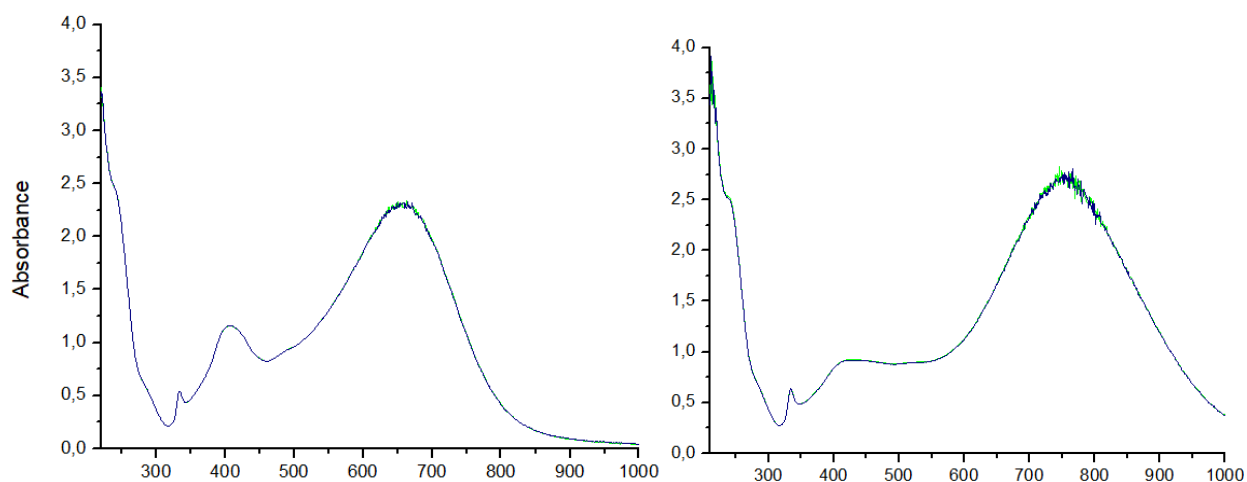
Tabla 1:

Comparación de los valores de CMC empleados en la síntesis de AgNPs vs su valor en la literatura.

Sistema micelar	CMC experimental [mol/L]	CMC teórica [mol/L]	Referencia
AOT/agua	0,02	4×10^{-4}	Ana M. Pinilla (2018)
CTAB/agua	0,01	0,01	Autor

7.3 Medición del plasmon superficial de las AgNPs por UV-Vis de los sistemas micelares

Para determinar el efecto que generan los agentes reductores ácido cítrico y ácido ascórbico en la síntesis de las AgNPs en el sistema AOT/agua, se procedió a comparar el espectro UV-Vis para cuatro soluciones de NPs según el diseño experimental: a. Asc 0,1M-Cit 1M-BH 0,05M, b. Asc 0,1M-Cit 0,5M-BH 0,05M, c. Cit 0,5M-Asc 0,2M-BH 0,05M y d. Cit 1M-Asc 0,2M-BH 0,05M, donde se mantiene constante la concentración de uno de los agentes reductores y se varía el otro. A continuación, se muestran los espectros medidos.



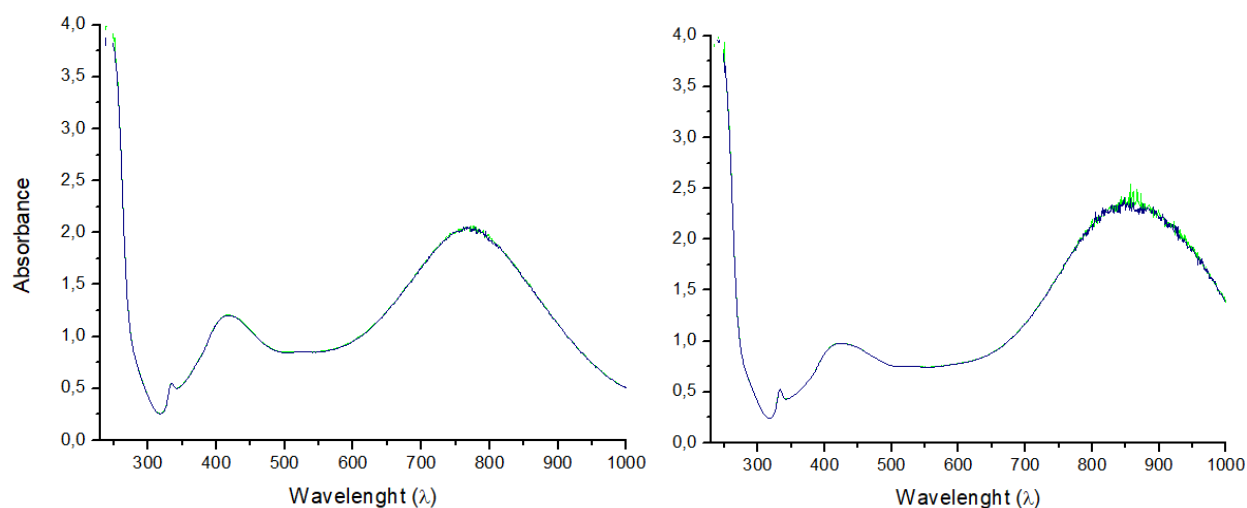


Figura 12: Espectros UV-Vis del plasmon superficial de las soluciones de AgNPs en el sistema AOT/agua, empleando a) Asc 0,1M-Cit 1M-BH 0,05M, b) Asc 0,1M-Cit 0,5M-BH 0,05M, c) Cit 0,5M-Asc 0,2M-BH 0,05M y d) Cit 1M-Asc 0,2M-BH 0,05M.

De la Figura 12 es posible evidenciar el efecto que tiene el ácido cítrico y el ácido ascórbico en la morfología de la NP debido a la posición del plasmon superficial en el espectro (por encima de 600 nm), el cual está relacionado con la forma de la AgNP (Link y El-Sayed, 1999). Un plasmon superficial ubicado a longitudes de onda alrededor de los 800 nm o mayores, se encuentra relacionado con nanorods o nanovarillas, un plasmon ubicado alrededor de los 600 nm se relaciona con nanoestrellas y uno ubicado alrededor de los 400 nm hace referencia a nanoesferas, y según lo observado en la Figura 12, la morfología que se encuentra en mayor proporción son nanovarillas. Ahora, si relacionamos el efecto del ácido cítrico y el ácido ascórbico en la síntesis de NPs, se puede establecer que la correcta relación entre ellos permitirá obtener un mayor o menor corrimiento del plasmon, ya que al observar la Figura 12(a) y (b), se nota que el aspecto del espectro es similar. Sin embargo, la posición de la banda del plasmon

superficial se presenta a mayores longitudes de onda cuando se usan concentraciones bajas de ácido cítrico, ya que con altos valores del mismo no favorecen el crecimiento de las nano partículas, debido a la formación de complejos del citrato con otras especies presentes en solución (Jiang et al., 2010) e impidiendo la correcta interacción de los iones citrato con los planos 111 de la plata y así disminuyendo la cantidad de NPs con un plasmon alrededor de los 800 nm. Al analizar los espectros de la Figura 12(c) y (d) se observa que un incremento en la concentración del ácido ascórbico respecto al ácido cítrico impide la apropiada formación de NPs con distintas formas, debido a que el poder reductor del ascórbico es superior al del cítrico lo cual dirigirá hacia morfologías esféricas de manera rápida e impedirá la presencia de plata “libre” que pueda ser reducida por el ácido cítrico, y disminuyendo la longitud de onda del plasmon superficial. Es posible concluir que el ácido cítrico es el principal responsable de la obtención del plasmon superficial a longitudes de onda de los 800 nm (presencia de diferentes morfologías de la NP) debido principalmente, a dos razones: 1. Si se adiciona el ácido cítrico después del ácido ascórbico, independientemente de su concentración, no se obtendrá un plasmon más allá de los 750 nm, debido a que se disminuirá la cantidad de plata a la que pueden adherirse los iones citrato generados por el agente reductor y 2. Si se adiciona en primera instancia el ácido cítrico, con una relación adecuada de ácido ascórbico, el citrato podrá interactuar de manera adecuada con la plata y el ascórbico podrá reducir tanto átomos de plata libres como átomos de plata ligados al citrato, es decir, orientando la morfología de la AgNP debido a la presencia del plasmon alrededor de los 400 nm con una baja intensidad de la banda y se favorecerá el crecimiento de nanovarillas (> 800nm).

En el caso de las AgNPs obtenidas con el sistema CTAB/agua, fue necesario analizar no sólo el efecto de los agentes reductores en la morfología de la NP, sino también, el efecto del 1-butanol como cosurfactante, debido a que sin su presencia no se obtienen corrimientos batocrómicos en la banda del plasmon superficial, por esta razón, este es el primer factor que analizaremos a continuación.

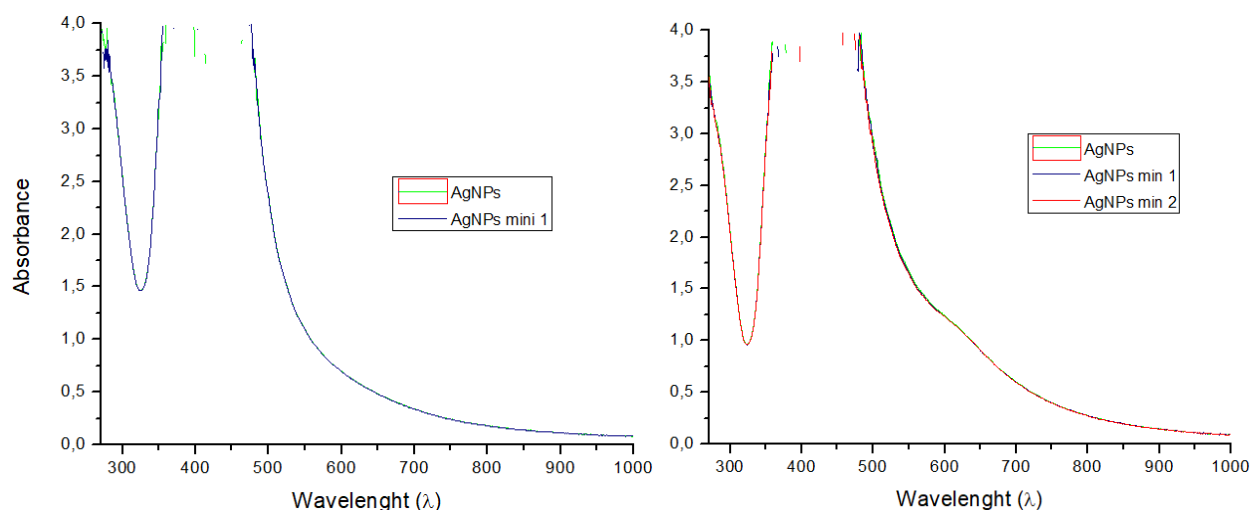


Figura 13: Espectros UV-Vis del plasmon superficial de las soluciones de AgNPs en el sistema CTAB/agua, empleando (a) CTAB- BH 0,05M- cit 1,5M- asc 0,2M y (b) CTAB/butanol- BH 0,05M- cit 1,5M- asc 0,2M.

Como se puede observar en la Figura 13, al realizar la síntesis de AgNPs empleando los mismos agentes reductores y con el mismo orden, pero agregando en uno de los casos el 1-butanol como cosurfactante, se obtienen bandas del plasmon superficial muy idénticas, a excepción de una banda que se asoma alrededor de los 650 nm cuando se emplea 1-butanol (ver la Figura 13b). Esto sugiere que el uso del cosurfactante modifica la forma de la micela empleada y de este modo la morfología final de la NP. Esto se debe a que los alcoholes logran

penetrar la estructura de la micela formando micelas mixtas al unirse por efecto hidrofóbico e interacciones electrostáticas en las cabezas polares del surfactante, lo cual modifica así la forma de la micela (Shinoda, 1954). Guerrero y colaboradores (2019), empleando H-NMR y FTIR, encontraron que el empleo de 1-butanol como cosurfactante, en micelas inversas, se ve favorecido debido a que el agua presente en el sistema logra penetrar en la interfaz de la misma facilitando la entrada del alcohol a la cabeza de la micela, modificando su estructura y permitiendo la generación de formas anisotrópicas en las NPs, lo cual puede ser semejante al proceso de las micelas directas. La figura 14 muestra un esquema hipotético basado en los estudios del último trabajo mencionado, en el cual se indica de manera sencilla la interacción entre el surfactante y cosurfactante y como esta interacción permite modificar la morfología micelar por la presencia del mismo, ya que este se introducirá en las cadenas del surfactante empleado, por el efecto hidrófobo, y se unirá a la cabeza del CTAB por medio de la unión entre el OH- del alcohol y el grupo amino del surfactante formando la unión $-(\text{CH}_3)_2\text{-N}^+\text{-O-}$.

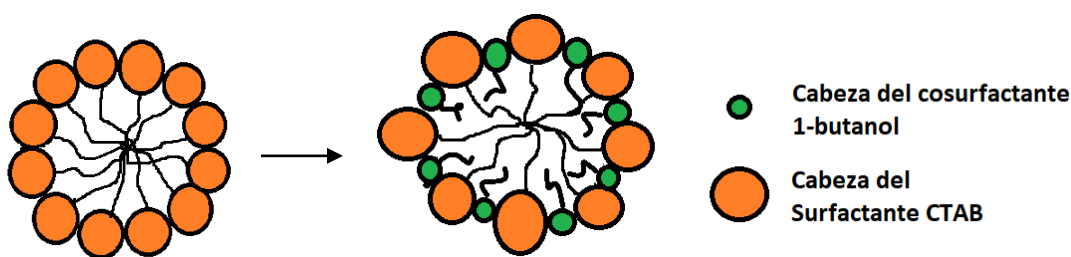


Figura 14: Tipo de interacción entre las moléculas de surfactante y cosurfactante para obtener una modificación en la forma final de la micela trabajada.

Teniendo en cuenta que el cosurfactante modifica la forma de las NPs, las síntesis posteriores se realizaron empleando el 1-butanol y los agentes reductores para observar el efecto de estos últimos y lograr diferentes formas en las AgNPs. Fue sorprendente observar que la síntesis

sinérgica no afecta el corrimiento batocrómico del plasmon superficial de las NPs sino que por el contrario, con el empleo del solo ácido ascórbico (agente reductor) se observa una banda muy amplia hacia longitudes de onda superiores a 500 nm. A continuación, se indican los resultados observados más relevantes.

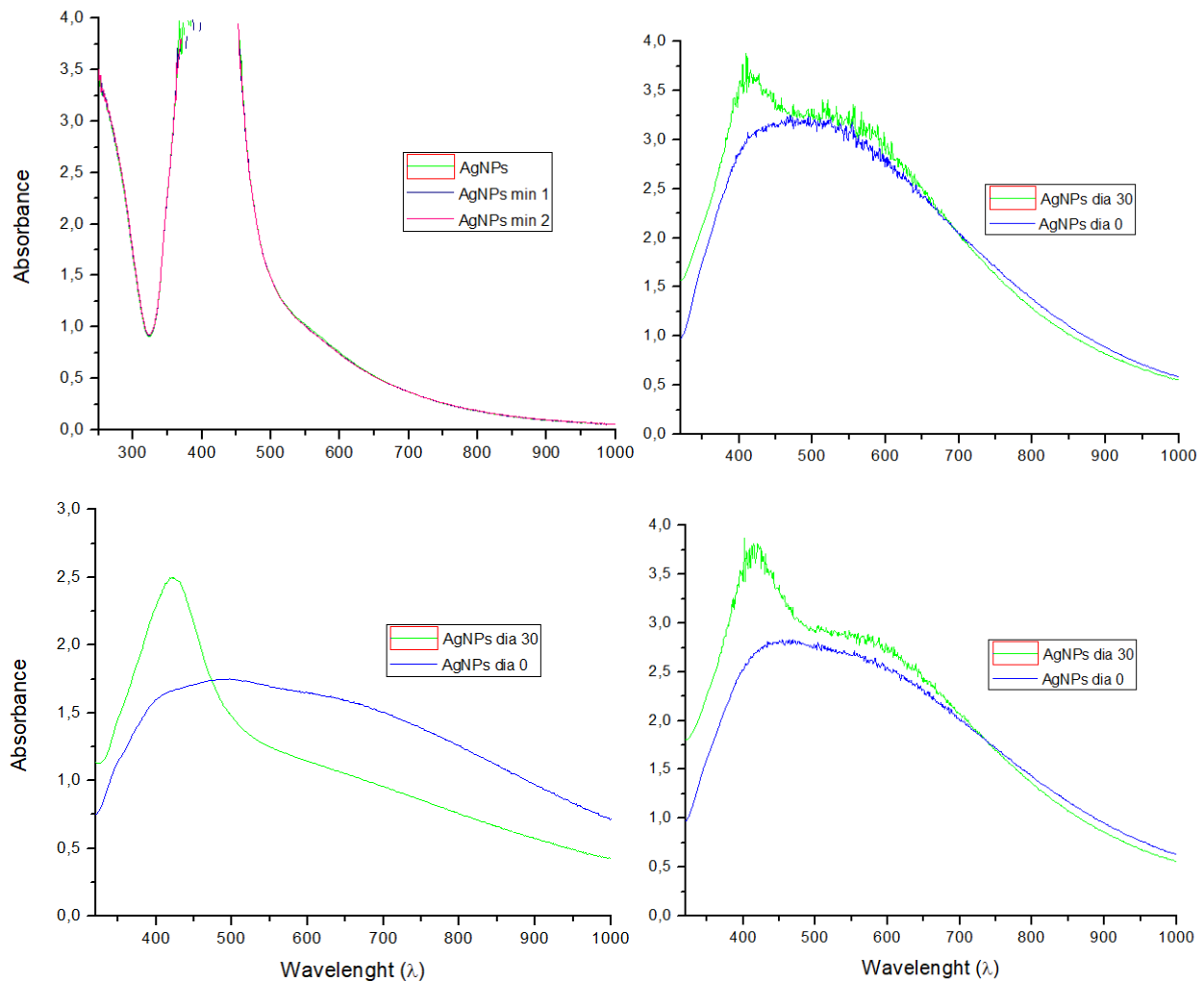


Figura 15: Espectros UV-Vis del plasmon superficial de las soluciones de AgNPs con el sistema CTAB/agua, empleando (a) CTAB/butanol- BH 0,01M- asc 0,1M- cit 1,5M; (b) CTAB/butanol- asc 0,2M- cit 1,5M; (c) CTAB/butanol- asc 0,1M- cit 1,5M y (c) CTAB/butanol- asc 0,2M.

Es importante mencionar que se eliminó el NaBH_4 de los agentes reductores, debido a su fuerte poder reductor, obteniéndose formas esféricas en las NPs, con un plasmon superficial alrededor de 400 y 500 nm como se muestra en la Figura 15a. Por esta razón, solo será necesario analizar el efecto de los agentes reductores ácido cítrico y ácido ascórbico en la morfología de la AgNP.

Como se observa en la Figura 15b y 15c al emplear únicamente ácido ascórbico y ácido cítrico en la síntesis se logra un ensanchamiento en la banda del plasmon superficial hasta longitudes de onda de los 600 y 700 nm, lo cual indica la presencia de morfologías diferentes a las esféricas en las AgNPs. Sin embargo, al emplear concentraciones mayores de ácido ascórbico, se obtiene un mayor número de partículas, dado que la banda se hace más intensa, lo cual sugiere que este agente reductor influye significativamente en la morfología, posiblemente, a que no compite con el surfactante CTAB en su unión con los planos (100) de la plata, lo cual favorece su crecimiento en forma de nanovarillas al actuar únicamente reductor de la misma. A su vez, es posible entender porque a elevadas concentraciones de ácido cítrico se ve desfavorecida la formación de NP con diferentes formas, así como su estabilidad, ya que el ácido cítrico pierde en la “competencia” con el surfactante CTAB, debido a su preferencia a unirse no sólo a los planos (100) de la plata, sino también a los (110) y (111) de la misma (Sajanlal, Sreepasad, Samal, & Pradeep, 2011) y, debido a que el ácido cítrico también se une a estos últimos, se genera una competencia que, según los resultados encontrados, gobierna el CTAB debido, probablemente, a que su afinidad es mucho mayor respecto a la del ácido cítrico, por lo que su efecto, no podía verse reflejado en las NPs sintetizadas. Por esta razón se decidió eliminar el ácido cítrico en la síntesis (Figura 15d), observando un comportamiento muy similar al mostrado en la Figura 15b, con un aumento en el corrimiento de la banda alrededor de los 600

nm, indicando que el ácido ascórbico es el agente reductor más importante para la formación de AgNPs con formas variadas cuando se emplea CTAB y butanol.

Finalmente, se analizó la estabilidad de las AgNPs preparadas a través del tiempo, observándose la tendencia, en cada una de las síntesis, que al aumenta la formación de partículas esféricas (aumento en la intensidad de la banda alrededor de los 400 nm) después 30 días de observación. Aquí de nuevo, las Figuras 15 b y d presentan comportamientos muy similares, conservando la banda alrededor de los 600 nm, pero aumentando la intensidad en la banda de 400 nm, por lo que poseen una estabilidad muy similar. Sin embargo, es mucho más favorable emplear la última metodología de síntesis, debido a que podría encontrarse un mayor número de partículas diferentes a las esféricas. Adicionalmente, al observar la Figura 15c, se puede ver que, a mayor cantidad de ácido cítrico en el sistema, las partículas estarán con un nivel energético muy alto (inestables) lo cual genera que a través del tiempo la banda del plasmon superficial sufra un corrimiento hipsocrómico, en concordancia con lo mencionado previamente.

Por último, es importante mencionar que los resultados observados están en concordancia con lo indicado tanto por Bakshi (2016), donde explica que al emplear CTAB como surfactante se obtienen Nps anisotrópicas. Sin embargo, generalmente se encontrará mayor proporción de Nps esféricas, debido a la tendencia que tiene este surfactante a formar micelas esféricas en solución; además Banipal y colaboradores (2019) afirman que se formarán micelas de CTAB en forma de vesículas al emplear ácido ascórbico como reductor, debido a su fuerte unión con la cabeza polar.

7.4 Caracterización de las AgNPs sintetizadas

7.4.1 Espectroscopia de emisión de fluorescencia y UV-Vis para AgNPs-cys con el sistema AOT/agua. Con el fin de determinar cualitativamente la interacción entre la NP y el agente estabilizante L-cisteína (cys), se estudió el corrimiento o cambio en la intensidad de las bandas obtenidas en los espectros de emisión de la cisteína pura y la AgNP-cys, dado a la fluorescencia del estabilizante.

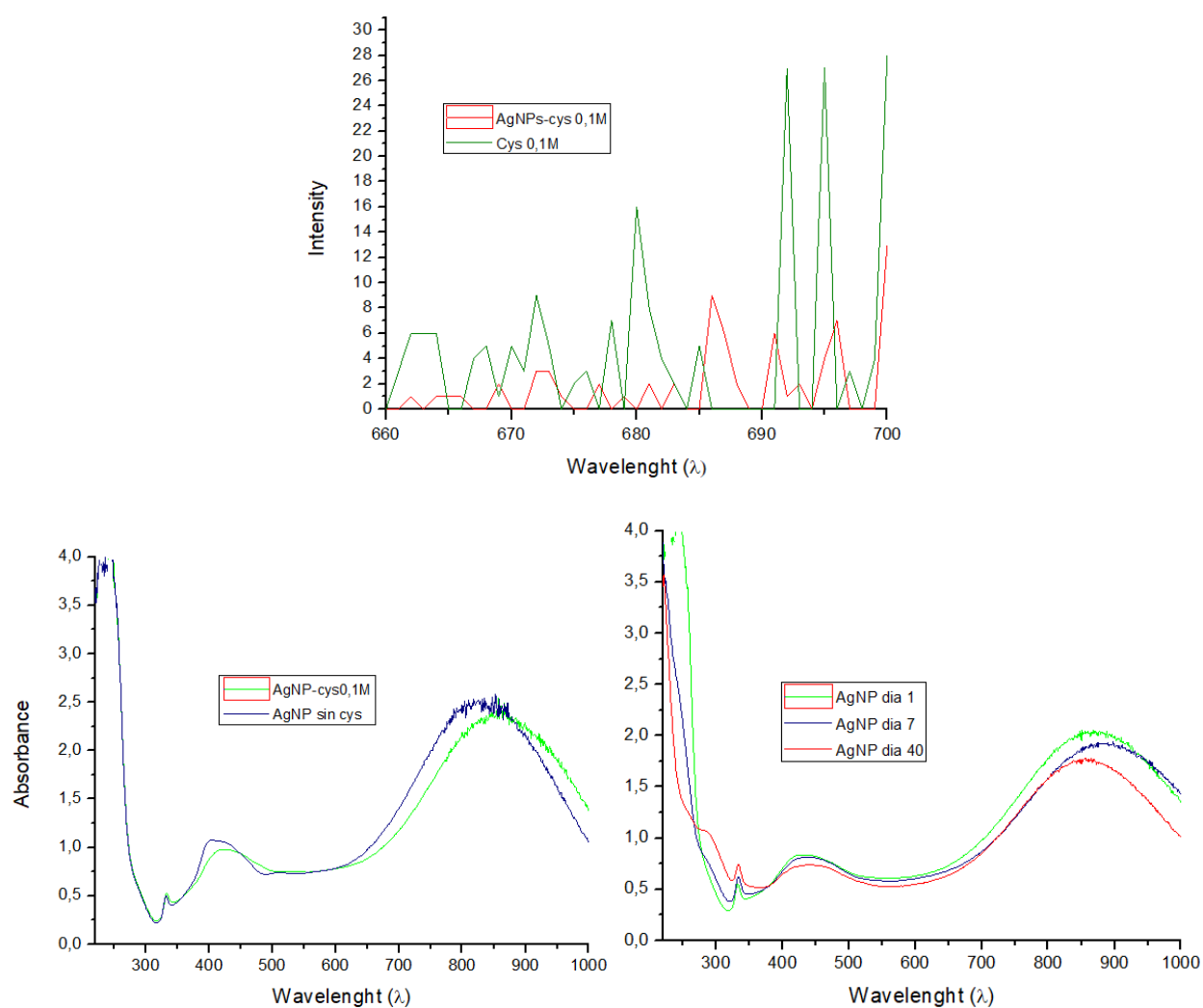


Figura 16: a) Espectros de fluorescencia de AgNP-cys y solo cisteína, b) espectro de absorbancia UV-Vis de la AgNP con estabilizante y sin estabilizante y c) espectro de absorbancia UV-Vis de la AgNP-cys a través del tiempo (día 1, 7 y 40 de la síntesis)

De los espectros medidos de la Figura 16a se puede observar la ausencia de bandas (razón por la cual no se obtiene una línea uniforme) debido a que la cisteína fluoresce por el cambio en las distancias de enlace generados con el único grupo $-\text{COOH}$ que posee (Hameka, Jensen, Ong, Samuels, & Vlahacos, 1998), lo cual lo convierte en un fluoróforo relativamente débil. A pesar de esto, fue posible observar la unión del agente estabilizante con la NP, ya que, al comparar los espectros de cada uno de los agentes analizados, se detecta un cambio en la posición de las bandas: el espectro de la AgNP-cys (rojo) se corre a longitudes de onda mayores y disminuye su intensidad, permitiendo concluir que existe una modificación en la estructura debido a la unión generada entre la cisteína y la AgNP. Adicionalmente, en la Figura 16b se observa un corrimiento batocrómico del plasmon superficial de la NP, al agregar el estabilizante, esto indica que está ocurriendo una agregación de las mismas, es decir, se está incrementando su tamaño (Ravindran, Dhas, Chandrasekaran, & Mukherjee, 2013), lo cual es indicativo de la interacción ocurrida entre las moléculas.

Con el fin de poder corroborar el efecto estabilizante de la L-cisteína a través del tiempo, se midieron espectros UV-Vis en el día 1, 7 y 40 tras haber realizado la síntesis (Figura 16c). Como se observa, la L-cisteína logra estabilizar la AgNP de manera muy efectiva, ya que la posición y forma del plasmon no se ve modificada significativamente a través del tiempo. Sin embargo, que hayan pequeñas modificaciones en la posición del plasmon, sugiere que se sigue agregándose

lentamente partículas, influenciado probablemente a través de los grupos amino de la amina, los cuales se pueden deprotonar en solución uniéndose a los grupos amino de una NP adyacente, lo cual concuerda con lo observado por Rvindran y colaboradores (Ravindran et al., 2013) con síntesis en medio acuoso de NPs y relativamente ácido (6,4). Adicionalmente, la banda correspondiente al día 40 sufre un corrimiento hipsocrómico leve respecto a la banda obtenida en el día 7. Esto puede deberse a las interacciones de tipo hidrógeno que presentan las NPs con los grupos amino y carboxilo que quedan en la superficie al ser estabilizadas. Sin embargo, estas uniones son reversibles, por lo que no afectan mucho los resultados obtenidos (Saikat Mandal et al., 2001).

7.4.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para sistemas micelares. Con el fin de elucidar la interacción entre la NP y el agente surfactante AOT y el estabilizante L-cisteína, se realizaron análisis por FTIR de estos agentes puros, así como de las AgNPs sintetizadas. A continuación, se muestran los espectros medidos.

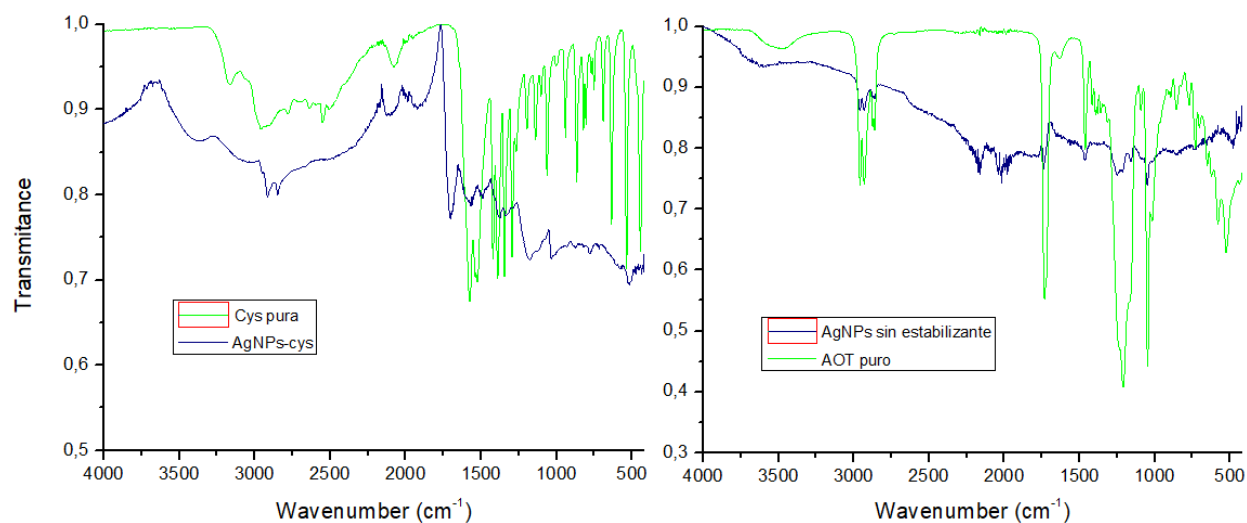


Figura 17: Espectros FTIR observados de las muestras a) de AgNPs-cys y cys pura y b) AgNPs y AOT puro.

En la Tabla 2 se realizó la asignación de las señales de cada uno de los sistemas trabajados.

Tabla 2: *Asignación de los picos de espectros FTIR para las AgNPs con y sin estabilizante, cisteína y AOT.*

Cys libre [cm ⁻¹]	AgNPs-cys [cm ⁻¹]	Asignación de picos	AOT libre [cm ⁻¹]	AgNPs [cm ⁻¹]	Asignación de picos
3300	4350	Estiramiento (N-H)	2959	2959	Estiramiento (C-H)
2500	-	Estiramiento (S-H)	2860	2860	Estiramiento (C-H)
2080	2090	Estiramiento (N-H)	1736	1740	Estiramiento (C=O)
1550	1750	Estiramiento (COO ⁻)	1455	1460	Estiramiento tipo tijera (C-H)
1395	-	Estiramiento (COO ⁻)	1246	1250	Estiramiento (COO ⁻)
637	700	Estiramiento Trans (C-S)	1049	1060	Estiramiento (-SO ₃)

Es posible observar que hay cambios en las bandas características tanto de la L-cisteína como del AOT cuando interactúa con la AgNP, ver la Tabla 2. En el caso de la cisteína, lo primero que se destaca es la desaparición de la banda más importante del estabilizante, el estiramiento -S-H, permitiendo inferir que la interacción entre la cisteína y la NP se realiza mediante el grupo tiol de la misma, dejando libre los grupos carboxilo y amino en la partícula. Además, debido a que una de las bandas correspondientes al estiramiento -COO⁻ de la cisteína desaparece al unirse a la

NP (1395 cm^{-1}) y que las bandas correspondientes a los grupos -N-H (3300 y 2080 cm^{-1}) del amino se ven modificadas y ensanchadas, se puede decir que interactúan con sus moléculas vecinas unidas a otras NPs con el fin de estabilizarse.

En cuanto a las interacciones de la NP con el surfactante AOT, se observa que, a pesar de lavar las NP, no fueron suficientes para eliminar por completo el surfactante del sistema, debido a que las bandas características del mismo aparecen en el espectro, pero su baja intensidad permite deducir que está ocurriendo una interacción con la NP dado a que se eliminó cierta cantidad de surfactante. Ahora, debido a que la banda correspondiente al grupo sulfonato del AOT se ve bastante modificada (de 1049 a 1060), se puede concluir que la interacción de las AgNPs con el surfactante se realiza a través de las cabezas hidrofílicas del mismo, lo cual se encuentra en concordancia con lo encontrado por Mehta et al (Chaudhary, Sharma, Kumar, & Mehta, 2015).

Para el caso de las AgNPs sintetizadas en el sistema CTAB/agua se analizaron las diferencias obtenidas en las interacciones al comparar los espectros FTIR de las NPs con el del surfactante CTAB puro. A continuación, se muestran los resultados obtenidos.

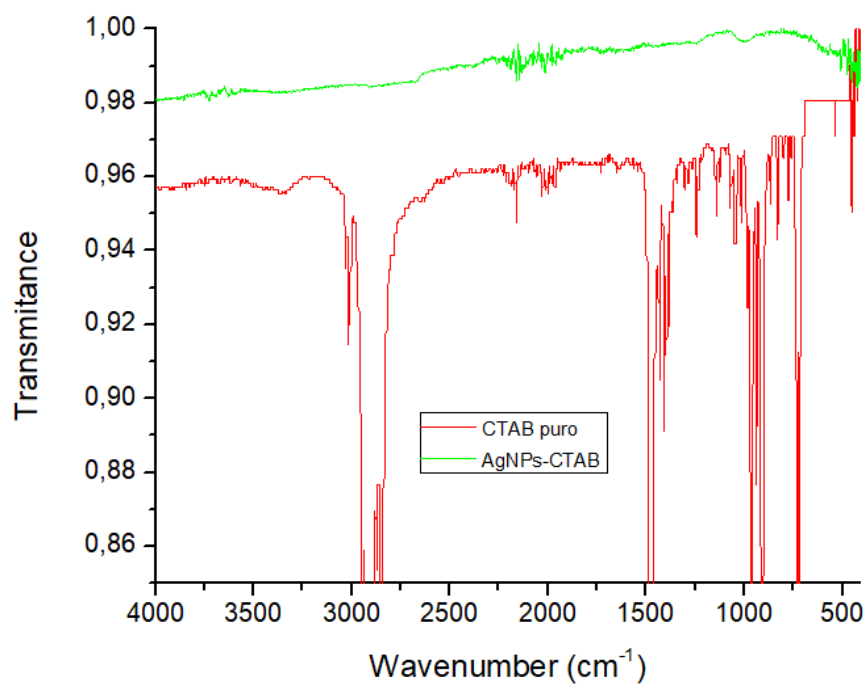


Figura 18: Espectros FTIR medidos para la muestra de AgNP y CTAB puro.

En la tabla 3 se asignan las señales de cada una de las sustancias trabajadas.

Tabla 3: Asignación de los picos del espectro FTIR de las AgNPs y el CTAB.

CTAB libre [cm ⁻¹]	AgNPs [cm ⁻¹]	Asignación de picos
2871	-	Estiramiento simétrico (C-H)
2935	-	Estiramiento asimétrico (C-H)
1473	-	Estiramiento tipo tijera (C-H) del CH ₃ -N ⁺
1100	1110	Estiramiento (CN ⁺)

Se observa la ausencia de la mayoría de los picos correspondientes al CTAB en el espectro de las AgNPs, lo cual infiere que el lavado realizado a las mismas fue bastante efectivo, y comparando con el lavado realizado a las AgNPs en el sistema AOT/agua, la fuerza de interacción del CTAB con la plata es menor. A pesar de esta ausencia de picos, fue posible determinar que la interacción del surfactante con el metal se realiza a través de su cabeza catiónica, debido al corrimiento de la banda ubicada en los 1100 cm^{-1} (correspondiente al estiramiento del grupo C-N^+), la cual sufre un ensanchamiento y disminución de la intensidad de la banda, así como un corrimiento hacia los 1110 cm^{-1} . Esta conjetura puede reforzarse con el hecho de que en el espectro no se observa ninguna banda característica a la unión entre grupos metilenos y metales (CH-metal) alrededor de los 2500 y 2900 cm^{-1} por lo que la interacción que está teniendo el surfactante con la plata es a través de su cabeza polar (Sui et al., 2006).

7.4.3 Dispersión dinámica de luz (DLS) y potencial Z para los sistemas micelares. En la tabla 4 se indica el diámetro hidrodinámico aparente, el índice de polidispersión y el potencial z medido para las AgNPs con el sistema AOT/agua.

Tabla 4: *Valores medidos del diámetro hidrodinámico, polidispersión y potencial z para las AgNPs sintetizadas con el sistema AOT/agua con y sin estabilizante.*

Muestra	Diámetro hidrodinámico [nm]	Índice polidispersión	Potencial z (mV)
AgNP sin estabilizante	31,32	30,32	-35,61

AgNP-cys día 7	34,90	30,26	-43,26
AgNP-cys día 40	46,26	28,09	-45,56

El diámetro hidrodinámico otorga información del tamaño promedio de las NPs. Como se observa en la Tabla 4, el tamaño de las NPs es relativamente pequeño, pero aumenta al agregarse el estabilizante al sistema, incluso se evidencia que después de un mes de sintetizadas, su tamaño sigue aumentando debido a las interacciones que se generan en el medio por los grupos amino (-NH₂) y carboxilo (-COOH) de la L-cisteína y con otros posibles iones presentes en el mismo. Este hecho se encuentra en relación con lo mencionado en el inciso 7.4.1, donde la disminución en la intensidad de las bandas del plasmon superficial a través del tiempo se debe a la aglomeración de las partículas generada por el estabilizante. Sin embargo, también permite sugerir que la cisteína estabiliza las AgNPs por ciertos periodos de tiempo, en este caso, es posible que a tiempos mayores de mes y medio se empiecen a observar pequeñas partículas en la solución debido al gran tamaño que empiezan a tomar por la agregación mediada por la misma.

El valor de potencial Z da un indicio de la estabilidad de la NP en el sistema. Paszkiewicz et al. (Paszkiewicz et al., 2016) aseguran que valores negativos o positivos superiores a 30 mV hacen referencia a poca agregación en el sistema, es decir, a una alta estabilidad del mismo. Al adicionar el agente estabilizante al sistema se observa como el potencial Z del sistema aumenta en más de diez unidades debido al incremento en la repulsión electrostática entre los iones presentes en solución, infiriendo un aporte de estabilidad a las NPs sintetizadas. Adicionalmente, obtener un valor negativo en esta medida se encuentra en concordancia con lo observado, ya que las cabezas del surfactante AOT (con carga negativa) se encuentran en la superficie micelar,

permitiendo la formación de la NP. Es importante notar que para obtener NPs estables se debe obtener un valor alto en el potencial Z de las partículas, lo que se traduce en un tamaño no muy grande de las mismas (poca agregación). Sin embargo, al observar los valores obtenidos para las AgNPs analizadas en el día 7 y 40 de haber realizado la síntesis, es evidente que a mayor tiempo transcurrido se obtiene un tamaño de partícula diez veces más grande del tamaño inicial, pero el valor de su potencial Z se mantiene casi constante, esto puede deberse a que la aglomeración de las partículas no disminuye la cantidad de carga negativa que se encuentra en solución, debido a los iones libres generados por los agentes reductores empleados que no logran unirse a la plata.

Para el caso de las AgNPs obtenidas con el sistema CTAB/agua se observan grandes diferencias en los valores observados, especialmente una estabilidad mucho mayor en cuanto a los datos obtenidos para las tres variables analizadas. A continuación, se tabulan los resultados.

Tabla 5: *Valores medidos del diámetro hidrodinámico, polidispersión y potencial Z para las AgNPs sintetizadas en el sistema CTAB/agua.*

Muestra	Diámetro hidrodinámico [nm]	Índice polidispersión	Potencial z (mV)
AgNP día 0	148,63	10,84	44,34
AgNP día 15	141,46	12,91	45,71
AgNP día 30	139,46	13,88	46,46

En este caso el tamaño de partícula obtenido es bastante grande comparado con el tamaño obtenido para el sistema AOT/agua debido, probablemente, al tamaño de la cola del surfactante

empleado, ya que las NPs se forman en la superficie de las micelas formadas y, por tanto, adquirirán una forma y tamaño similar. Así mismo, se observa que su tamaño logra mantenerse estable con el paso del tiempo, lo cual puede deberse a que, al emplear solo un agente reductor en el sistema, habrá menos iones en solución, disminuyendo el número de interacciones entre las moléculas presentes y, por ende, evitando la aglomeración de las partículas en solución y obteniendo NPs un poco más estables con respecto al uso de más de un agente reductor en el sistema. Esta afirmación puede seguir corroborándose al analizar el valor del potencial Z obtenido, el cual nos muestra la presencia de partículas estables, los valores están por encima de 30 mV. Por otra parte, el hecho de que este valor sea positivo se encuentra en concordancia con el empleo del surfactante CTAB en el sistema, ya que su cabeza posee una carga positiva y se encuentra en la superficie de la micela permitiendo la formación de la NP.

Finalmente, se analiza el índice de polidispersión medido en los dos sistemas micelares trabajados. Este parámetro es un indicativo de la distribución de tamaños presentes en solución, valores grandes representan una distribución de tamaño ancha, mientras que valores pequeños representan una distribución de tamaño pequeña o mono dispersión (Basasoro, 2016). En ambos sistemas la polidispersión se mantiene bastante estable a través del tiempo, pero, para el sistema micelar AOT/agua se obtienen valores alrededor de 30, mientras que en el sistema micelar CTAB/agua se obtienen valores alrededor de 12, lo cual nos indica que en el primer sistema hay mayor cantidad de anisotropía o formas diferentes en solución mientras que en el segundo sistema hay formas más homogéneas. Esto concuerda con lo observado hasta el momento en las diferentes técnicas de caracterización, especialmente en la técnica UV-Vis, la cual muestra que al emplear AOT como surfactante se logra obtener corrimientos batocrómicos bastante

considerables mientras que al emplear el CTAB se obtienen corrimientos batocrómicos menos marcados y, debido a que estos corrimientos se encuentran relacionados con un mayor y menor número de anisotropía en el sistema respectivamente, se corroboran los datos obtenidos.

7.4.4 Caracterización con ionización por electrospray (ESI) para los sistemas micelares.

Se realizó un análisis por ESI de las AgNPs para ambos sistemas micelares con el fin de determinar los iones que se encuentran presentes en solución y así tener una idea más clara de cómo se enlazarían las moléculas y formar la NP final. A continuación, se muestra el espectro de masas obtenido en modo positivo para las AgNPs tanto para el sistema micelar AOT/agua como para el sistema CTAB/agua.

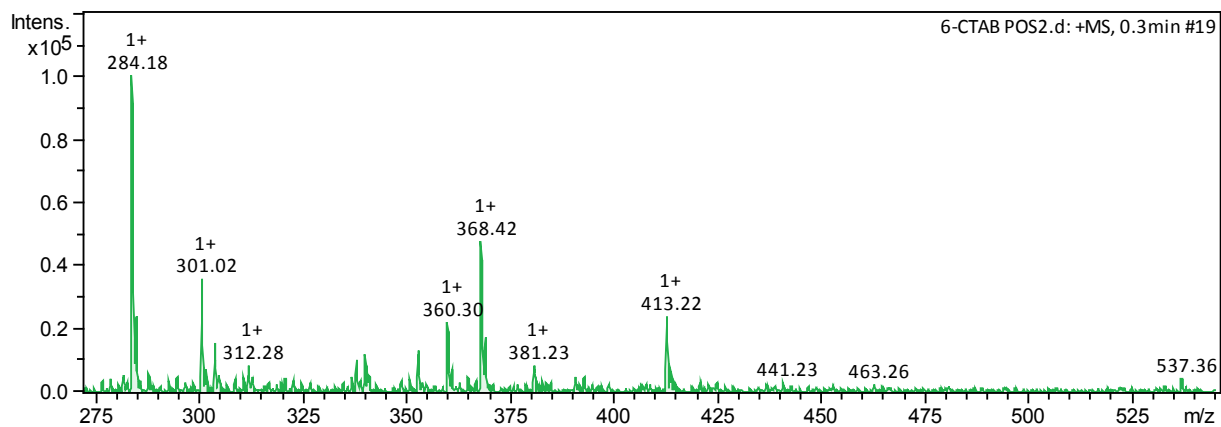
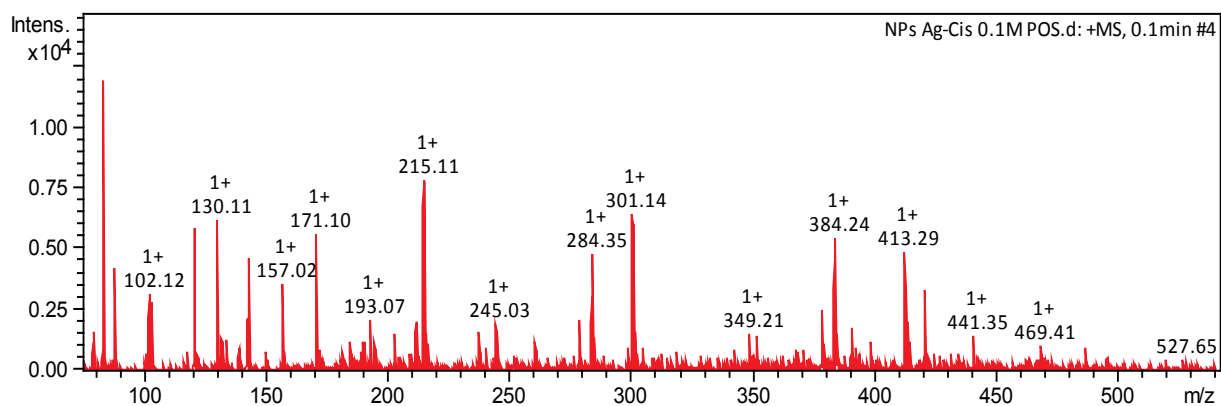


Figura 19: Espectros ESI tomados en modo positivo para a) AgNPs en el sistema micelar AOT/agua y para b) AgNPs en el sistema micelar CTAB/agua.

Inicialmente, se observa una diferencia en la cantidad de iones presentes en el espectro debido a dos cosas: 1) los agentes reductores empleados en cada sistema micelar varían considerablemente en número, por lo que los iones que se formen en solución serán mucho menores en el sistema CTAB/agua por presentar únicamente ácido ascórbico como agente reductor y 2) la presencia del agente surfactante CTAB en solución es menor debido a que los lavados realizados (como se mencionó previamente) fueron más efectivos en el último sistema micelar, ocasionando que se presenten menos iones libres en solución respecto al sistema micelar AOT/agua.

Con el fin de poder analizar de manera más clara y detallada los datos obtenidos, se procede a tabular los valores de los iones más característicos e indicados en la tabla 6.

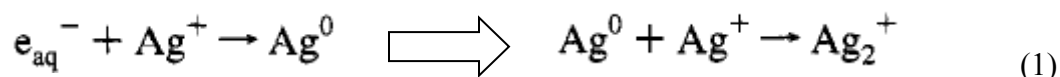
Tabla 6: Comparación entre los posibles iones encontrados por medio de la técnica ESI para las AgNPs sintetizadas en cada uno de los sistemas estudiados y sus valores reales.

Posible ion en el sistema AOT/agua	m/z observado	m/z real	Posible ion en el sistema CTAB/agua		
			m/z observado	m/z real	
NaNO ₃	83,07	88,98	Ag-ascórbico	284,19	283,98
Ac.deshidroascórbico	171,10	176,12	CTAB-butanol	360,30	358,11
Ac. cítrico	193,07	192,12	CTAB-butanol-Ag	463,26	466,47

Ag ₂ ⁺	215,11	215,72	CTAB-butanol-asc	537,36	534,73
Ag-citrato	301,14	296,96	-	-	-
Ag-AOT	527,65	525,44	-	-	-

En cada uno de los espectros obtenidos se observa la presencia de la unión entre la plata y el surfactante empleado en cada sistema micelar, pero, sus intensidades son muy bajas con respecto a las otras especies. Se puede inferir que la forma final de la partícula no sólo se ve afectada por el surfactante, sino también por la interacción con los agentes reductores empleados, debido a la presencia de los iones 301,14 (Ag-citrato) del sistema micelar AOT/agua y el ion 284,19 (Ag-ascórbico) del sistema micelar CTAB/agua. Es importante mencionar que la técnica de ionización empleada es suave, luego los iones que se observan corresponden a los posibles rompimientos de las interacciones de la molécula formada, dejando en solución los fragmentos correspondientes a las interacciones más fuertes, lo que permite acercarse a la interacción “*real*” de las moléculas empleadas en síntesis de las NPs. La baja intensidad observada para los iones del metal con el surfactante podría estar relacionada con su interacción tipo fuerzas de Van de Waals, según los investigadores Metha y colaboradores (Liu et al., 2010), las cuales son débiles y pueden llegar a romperse a través de la ionización.

Una interacción muy interesante es la observada con el sistema micelar AOT/agua, debido a la presencia de iones poliatómicos de plata, según la reacción 1, mencionada por Henglein y Giersig, quienes realizaron un trabajo similar utilizando un equipo de pulsos de radiolisis de 3,8 MeV bajo un pulso de 0,1 μ s (Janata, Henglein, & Ershov, 1994).



Se puede concluir que la presencia de estos iones poliatómicos permite establecer diferentes interacciones entre los iones presentes en la solución, y así facilitar la obtención de NPs anisotrópicas. Se resalta el hecho de que este tipo de ion solo se observa con el sistema micelar AOT/agua, en el cual hay presencia del ácido cítrico como agente reductor, según estos investigadores, es el ion citrato, el responsable de la formación de los iones Ag_2^{+} . Lo anterior se puede explicar porque se dan los corrimientos batocrómicos más significativos, según espectros de UV-Vis, cuando se trabaja con este sistema micelar. Adicionalmente, encontrar la presencia del ion deshidroascórbico, permite inferir que este no moldea una forma específica de la AgNP, sino que únicamente actúa como reductor de la misma.

Por otro lado, en el sistema micelar CTAB/agua no se observan iones libres correspondientes al ácido ascórbico empleado como reductor, lo cual indicaría que genera modificaciones en la morfología de la NP, es decir, está interactuando con la misma debido a la presencia del ion m/z 284,19 el cual corresponde a la unión Ag-ascórbico, el cual estaría generándose mediante interacciones electrostáticas con el fin de estabilizar las cargas del sistema. Así mismo, la presencia del ion m/z 537,36 nos indica que el ascórbico también se une al surfactante y, según Banipal y colaboradores (2009), esta unión se da a través de la cabeza positiva del CTAB mediante interacciones electrostáticas, catión- π e ion-dipolo.

Finalmente, es importante notar que los resultados encontrados mediante esta técnica nos permiten corroborar y afirmar los hechos e hipótesis planteados en las secciones anteriores

correspondientes a las diferentes caracterizaciones, por lo que se puede afirmar que los resultados encontrados son sobresalientes.

7.4.5 Análisis por Microscopía electrónica de barrido (SEM) para los sistemas micelares. Se determinó la morfología y tamaño de las AgNPs sintetizadas con ambos sistemas micelares (AOT y CABT), con el fin de corroborar las caracterizaciones realizadas previamente mostrados. A continuación, se muestran algunas micrografías obtenidas de cada uno de los sistemas micelares trabajados.

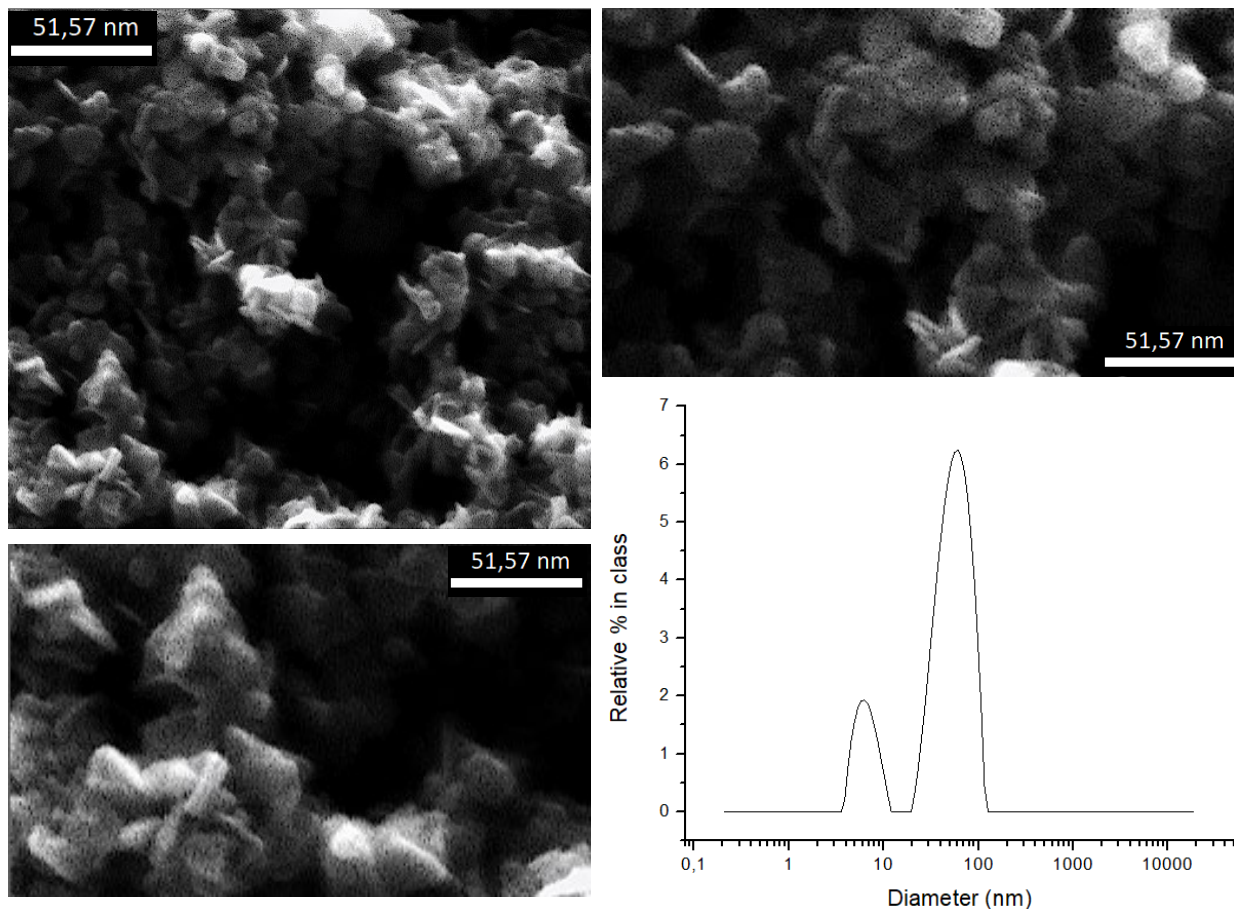


Figura 20: Micrografías SEM de las AgNPs sintetizadas en el sistema micelar AOT/agua junto con su distribución de tamaño observado por DLS.

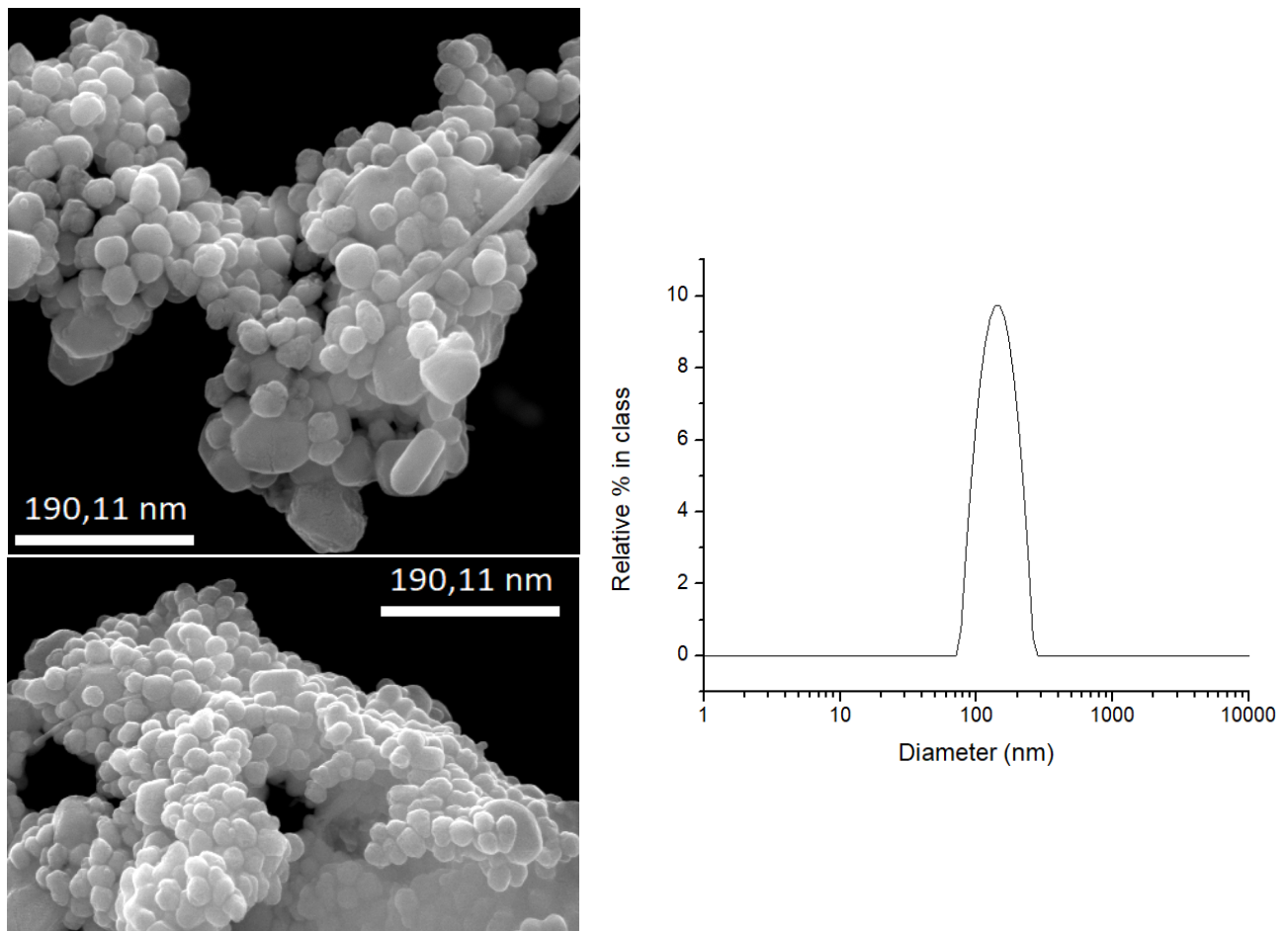


Figura 21: Micrografías SEM de las AgNPs sintetizadas en el sistema micelar CTAB/agua junto con su distribución de tamaño observado por DLS.

Es importante resaltar las diferencias en la morfología de las NPs obtenidas en cada sistema. En el caso con AOT (Figura 20), se observa una distribución heterogénea de la morfología, es decir, se correlaciona por un crecimiento anisotrópico (formas de triángulos, varillas y esferas), lo cual es con los resultados de caracterización previos. En el segundo sistema con CTAB (Figura 21), se observa una morfología un poco más homogénea (formas esféricas y de varillas), lo cual correlaciona con la información hallada por las otras técnicas de caracterización. Estas

micrografías indican el efecto del tensoactivo y los agentes reductores usados para moldear la forma de las AgNP.

Adicionalmente, se resalta que los resultados del tamaño observado por SEM se correlacionan con los del DLS. A pesar de esto, es importante tener en cuenta que ambas técnicas toman un promedio del tamaño de todas las NPs presentes en solución, por lo que 75 nm para el sistema AOT/agua y 190,11 nm para el sistema CTAB/agua, no son valores específicos de cada una de las partículas sintetizadas.

8. Conclusiones

Emplear sistemas micelares en la síntesis de AgNPs permite modificar la forma y tamaño final de la NP obtenida. Sin embargo, es importante tener presente que el empleo de surfactantes catiónicos o aniónicos, puede también tener un efecto.

Realizar síntesis sinérgica de agentes reductores permite obtener anisotropía en la AgNPs, únicamente cuando se emplea el surfactante aniónico AOT debido a la labilidad que posee su estructura en solución.

Los agentes reductores son claves en la forma y tamaño final de las AgNPs sintetizadas. Sin embargo, el tipo de surfactante también tiene un rol.

Usar cosurfactantes (micelas mixtas) al emplear surfactantes de estructuras rígidas permite modificar su estructura generando formas diferentes a las esféricas en las AgNPs.

9. Divulgación de resultados

Los resultados obtenidos en este proyecto fueron presentados en:

Síntesis de Nano-partículas de plata (AgNp's) mediante micelas directas: estudio del efecto de los agentes reductores en la forma y tamaño. Silvia Marcela Porras Triana, Fernando Martínez O. Octava Escuela Internacional Nanoandes. Centro de Investigaciones Avanzadas CIMAV en la ciudad de Monterrey, México realizado del 21 al 30 de noviembre de 2018. Modalidad Póster.

Síntesis de Nano-partículas de plata (AgNP's) mediante micelas directas: estudio del efecto de su composición y agentes estabilizantes. S M Porras Triana, F Martínez Ortega. X Congreso Internacional de materiales, tecnología al servicio de la comunidad. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia realizado del 22 al 25 de octubre de 2019. Modalidad Póster.

Referencias bibliográficas

- Alejo, daniel portillo. (2015). potencial de nanopartículas de plata inmovilizadas mediante la técnica de ultrasonido recubiertas en corcho granular como agente microbiano (Vol. 151). <https://doi.org/10.1145/3132847.3132886>
- Bakshi, M. S. (2016). How Surfactants Control Crystal Growth of Nanomaterials. *Crystal Growth and Design*, 16(2), 1104–1133. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01465>
- Banipal, P. K., Sohal, P., Arti, S., & Banipal, T. S. (2019). Elucidation of Interactions between L-Ascorbic Acid and Mixed Micellar Aggregates of Catanionic {Sodium Dodecylsulfate + Cetyltrimethylammonium Bromide} Surfactants via Physicochemical and Spectroscopic Studies. *Journal of Surfactants and Detergents*. <https://doi.org/10.1002/jsde.12328>
- Basasoro, S. (2016). *Síntesis De Nanopartículas Poliméricas Unimoleculares a Partir De Precursores Anfílicos De Poli(Oegma-Co-Aema)*. 1–57. <https://doi.org/10.1037/0003-066X.59.1.29>
- Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential - What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*, 235, 337–351. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
- Chaudhary, S., Sharma, P., Kumar, R., & Mehta, S. K. (2015). Nanoscale surface designing of Cerium oxide nanoparticles for controlling growth, stability, optical and thermal properties. *Ceramics International*, 41(9), 10995–11003. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.044>
- Dey, J., Bhattacharjee, J., Hassan, P. A., Aswal, V. K., Das, S., & Ismail, K. (2010). Micellar shape driven counterion binding. Small-angle neutron scattering study of AOT micelle. *Langmuir*, 26(20), 15802–15806. <https://doi.org/10.1021/la1027652>

- Dey, Jahar, Ray, D., Biswas, K., Aswal, V. K., Joshi, S. R., Kohlbrecher, J., ... Ismail, K. (2016). AOT Micelles/Vesicles for Synthesis of Silver Nanoparticles and Micellar Transitions Affected by Nanoparticles. *ChemistrySelect*, 1(11), 2864–2871. <https://doi.org/10.1002/slct.201600191>
- Enüstün, B. V., & Turkevich, J. (1963). Coagulation of Colloidal Gold. *Journal of the American Chemical Society*, 85(21), 3317–3328. <https://doi.org/10.1021/ja00904a001>
- García Vidal, F., & Martínez Moreno, L. (2008). Plasmones superficiales. *Investigación y Ciencia*, (385), 66–76.
- Guerrero, V. Blach, D. and Martínez, F. (2019). Nonpolar Interface Composition in Cetyltrimethylammonium Bromide Reverse Micellar Environments to Control Size and Induce Anisotropy on. *Wiley, Chemistry Select*. <https://doi.org/10.1002/slct.201903844>
- Hameka, H. F., Jensen, J. O., Ong, K. K., Samuels, A. C., & Vlahacos, C. P. (1998). Fluorescence of cysteine and cystine. *Journal of Physical Chemistry A*, 102(2), 361–367. <https://doi.org/10.1021/jp971631r>
- Henglein, A., & Giersig, M. (1999). Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate Anion. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(44), 9533–9539. <https://doi.org/10.1021/jp9925334>
- Hussain, S., Al-Thabaiti, S. A., & Khan, Z. (2014). Surfactant-assisted bio-conjugated synthesis of silver nanoparticles (AgNPs). *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 37(9), 1727–1735. <https://doi.org/10.1007/s00449-014-1145-1>
- Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J., & Ninham, B. W. (1976). Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 72, 1525–1568.

<https://doi.org/10.1039/F29767201525>

- Jana, N. R., Gearheart, L., & Murphy, C. J. (2001). Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*, *13*(18), 1389–1393. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200109\)13:18<1389::AID-ADMA1389>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200109)13:18<1389::AID-ADMA1389>3.0.CO;2-F)
- Janata, E., Henglein, A., & Ershov, B. G. (1994). First clusters of Ag⁺ ion reduction in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, *98*(42), 10888–10890. <https://doi.org/10.1021/j100093a033>
- Jiang, X. C., Chen, C. Y., Chen, W. M., & Yu, A. B. (2010). Role of citric acid in the formation of silver nanoplates through a synergistic reduction approach. *Langmuir*, *26*(6), 4400–4408. <https://doi.org/10.1021/la903470f>
- Jones, S. C., & Dreher, K. D. (1976). *Cosurfactants in Micellar Systems Used for Tertiary Oil Recovery*. 161–167.
- Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B*, *107*(3), 668–677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(7), 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- Kilin, D. S., Prezhdo, O. V., & Xia, Y. (2008). Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles: Ab initio study of preferential surface coordination with citric acid. *Chemical Physics Letters*, *458*(1–3), 113–116. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.04.046>
- Klampfl, C. W. (2005). 2.3.1. Determination of underivatized amines by capillary

- electrophoresis and capillary electrochromatography. *Journal of Chromatography Library*, 70(C), 525–558. [https://doi.org/10.1016/S0301-4770\(05\)80021-1](https://doi.org/10.1016/S0301-4770(05)80021-1)
- Kohli, R., & Mittal, K. L. (2019). Developments in Surface Contamination and Cleaning. Capt 13. In *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 12* (Vol. 12). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816081-7.00003-6>
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., & Muller, R. N. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications. *Chemical Reviews*, 108(6), 2064–2110. <https://doi.org/10.1021/cr068445e>
- Lim, W. Q., & Gao, Z. (2016). Plasmonic nanoparticles in biomedicine. *Nano Today*, 11(2), 168–188. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.02.002>
- Link, S., & El-Sayed, M. A. (1999). Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(40), 8410–8426. <https://doi.org/10.1021/jp9917648>
- Liu, L., Tian, S., & Ning, P. (2010). Phase behavior of TXs/toluene/water microemulsion systems for solubilization absorption of toluene. *Journal of Environmental Sciences*, 22(2), 271–276. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60104-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60104-2)
- Ltda, S. (2017). Nanoparticle Analysis – Using Infrared Spectroscopy to Study Self Assembled Monolayers (SAMs). Retrieved November 29, 2019, from <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4347%0D>
- Mandal, Saikat, Gole, A., Lala, N., Gonnade, R., Ganvir, V., & Sastry, M. (2001). Studies on the reversible aggregation of cysteine-capped colloidal silver particles interconnected via hydrogen bonds. *Langmuir*, 17(20), 6262–6268. <https://doi.org/10.1021/la010536d>

- Mandal, Suman, & De, S. (2016). Copper nanoparticles in AOT “revisited”-direct micelles versus reverse micelles. *Materials Chemistry and Physics*, 183, 410–421. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.046>
- Mishra, A., Panola, R., & Rana, A. C. (2014). *Microemulsions : As drug delivery system*. 3(4), 467–474.
- Mohamad, A. T., Kaur, J., Sidik, N. A. C., & Rahman, S. (2018). Nanoparticles: A review on their synthesis, characterization and physicochemical properties for energy technology industry. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 46(1), 1–10.
- Moore, A., & Goettmann, F. (2006). The plasmon band in noble metal nanoparticles: An introduction to theory and applications. *New Journal of Chemistry*, 30(8), 1121–1132. <https://doi.org/10.1039/b604038c>
- Morilla, M. (2018). *Técnicas de determinación de tamaño y potencial Z*. Retrieved from <http://nanobiotecnologia.blog.unq.edu.ar/wp-content/uploads/sites/115/2018/03/Clase-Determinacion-tamaño-y-potencial-Z.pdf>
- NanoComposix. (2017). UV-Visible nanoparticle analysis. Retrieved November 14, 2019, from <https://nanocomposix.com/products/uv-visible-nanoparticle-analysis#target%0D>
- Nikoobakht, B., & El-Sayed, M. A. (2001). Evidence for bilayer assembly of cationic surfactants on the surface of gold nanorods. *Langmuir*, 17(20), 6368–6374. <https://doi.org/10.1021/la010530o>
- Novelo Torres, A. M., & Gracia Fadrique, J. (2018). Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs. *Educación Química*, 16(1), 63. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2005.1.66139>

- Pal, T., De, S., Jana, N. R., Pradhan, N., Mandal, R., Pal, A., ... Mitchell, J. C. (1998). Organized media as redox catalysts. *Langmuir*, *14*(17), 4724–4730. <https://doi.org/10.1021/la980057n>
- Paszkiwicz, M., Gołębiewska, A., Rajski, Ł., Kowal, E., Sajdak, A., & Zaleska-Medynska, A. (2016). Synthesis and characterization of monometallic (Ag, Cu) and bimetallic Ag-Cu particles for antibacterial and antifungal applications. *Journal of Nanomaterials*, *2016*. <https://doi.org/10.1155/2016/2187940>
- Pinilla, A. M., Blach, D., Mendez, S. C., & Ortega, F. M. (2019). AOT direct and reverse micelles as a reaction media for anisotropic silver nanoparticles functionalized with folic acid as a photothermal agent on HeLa cells. *SN Applied Sciences*, *1*(8). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0894-5>
- Qin, Y., Ji, X., Jing, J., Liu, H., Wu, H., & Yang, W. (2010). Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *372*(1–3), 172–176. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.10.013>
- Ravindran, A., Dhas, S. P., Chandrasekaran, N., & Mukherjee, A. (2013). Differential interaction of silver nanoparticles with cysteine. *Journal of Experimental Nanoscience*, *8*(4), 589–595. <https://doi.org/10.1080/17458080.2011.577100>
- Sahora, K., & Fernández-del Castillo, C. (2015). Surgical Management of Mucinous Cystic Neoplastic Lesions of the Pancreas. *Pancreatic Cancer, Cystic Neoplasms and Endocrine Tumors: Diagnosis and Management*, *24*(February), 243–248. <https://doi.org/10.1002/9781118307816.ch34>
- Sajanlal, P. R., Sreeprasad, T. S., Samal, A. K., & Pradeep, T. (2011). Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions. *Nano Reviews*, *2*(1), 5883.

<https://doi.org/10.3402/nano.v2i0.5883>

- Salager, J. L. (1993). Surfactantes en solución acuosa. *Surfactantes En Solución Acuosa*, 2, 1–25.
- Sheu, E. Y., Chen, S. H., & Huang, J. S. (1987). Structure and growth of bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate micelles in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 91(12), 3306–3310. <https://doi.org/10.1021/j100296a039>
- Shinoda, K. (1954). The effect of alcohols on the Critical Micelle Concentrations of fatty acid soaps and the Critical Micelle Concentration of soap mixtures. *Journal of Physical Chemistry*, 58(12), 1136–1141. <https://doi.org/10.1021/j150522a020>
- Sondi, I., Goia, D. V., & Matijević, E. (2003). Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260(1), 75–81. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00205-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00205-9)
- Su, D., Yang, X., Xia, Q., Zhang, Q., Chai, F., Wang, C., & Qu, F. (2014). Folic acid functionalized silver nanoparticles with sensitivity and selectivity colorimetric and fluorescent detection for Hg²⁺ and efficient catalysis. *Nanotechnology*, 25(35). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/35/355702>
- Sui, Z. M., Chen, X., Wang, L. Y., Xu, L. M., Zhuang, W. C., Chai, Y. C., & Yang, C. J. (2006). Capping effect of CTAB on positively charged Ag nanoparticles. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 33(2), 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.03.151>
- Swapp, S. (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM). Retrieved from University of Wyoming website: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html

- Vaidya, S., & Ganguli, A. K. (2019). Microemulsion Methods for Synthesis of Nanostructured Materials. In *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.11321-9>
- Wang, W., Gu, B., Liang, L., & Hamilton, W. A. (2004). Adsorption and structural arrangement of cetyltrimethylammonium cations at the silica nanoparticle-water interface. *Journal of Physical Chemistry B*, *108*(45), 17477–17483. <https://doi.org/10.1021/jp048325f>
- Yong Xua, Lei Chena, Xuchun Wanga, Weitang Yaob, Q. Z. (2013). Recent Advances in Noble Metal Based Composite Nanocatalysts: Colloidal Synthesis, Properties, and Catalytic Applications. *Nanoscale*, 1–24. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>
- Yue, J., Jiang, X., & Yu, A. (2010). Theoretical study of growth mechanism of goethite in the presence of surfactants. *Materials Science Forum*, *654–656*, 1658–1661. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.1658>
- Zhang, Q., Li, N., Goebel, J., Lu, Z., & Yin, Y. (2011). A systematic study of the synthesis of silver nanoplates: Is citrate a “magic” reagent? *Journal of the American Chemical Society*, *133*(46), 18931–18939. <https://doi.org/10.1021/ja2080345>

