

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
ANISOTRÓPICAS DE PLATA SOBRE FIBRAS DE FIQUE**

OSCAR FERNANDO BENAVIDES CALDERÓN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA, COLOMBIA**

2013

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
ANISOTRÓPICAS DE PLATA SOBRE FIBRAS DE FIQUE**

OSCAR FERNANDO BENAVIDES CALDERÓN

Proyecto de grado presentado para optar por el título de Químico

Directora

MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ

Química, Ph. D. Escuela de Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA, COLOMBIA

2013

A Dios.

Por orientarme y permitirme culminar esta etapa de mi vida.

A mis padres.

Por su constante lucha y los valores inculcados en mí, que me han llevado a ser una excelente persona.

A mi amada Yessenia.

Por estar siempre a mi lado apoyándome en todo momento, pero más que nada, por su amor.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a Dios, por darme la gracia de estar junto a él, por la fortaleza y la constancia para terminar con mis estudios, y por permitirme contar con personas que son importantes en mi vida.

Gracias a mi familia que siempre estuvo a mi lado durante esta etapa de mi vida. Ana Leonor, Hernando, Andrea, Diana, Edwar Steven, Gabrielita, Don Adolfo, Doña Martha, Leidy, Valerita y mi Princesa Yessenia.

Mis más sinceros agradecimientos a la Doctora Marianny Yajaira Combariza, quien depositó su confianza en mí, y me dio la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación.

Gracias a los Bonitos F.C. por los ratos de alegría durante mi estadía en la universidad. Jair, Jorge, Jonathan, Fabián, Rulos y Albertico.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	19
2. JUSTIFICACIÓN	22
3. OBJETIVOS	24
3.1. OBJETIVO GENERAL	24
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
4. MARCO REFERENCIAL	25
4.1. MARCO TEÓRICO	25
4.2. ESTADO DEL ARTE	35
5. DISEÑO METODOLÓGICO	39
5.1. MATERIALES Y REACTIVOS	39
5.2. LIMPIEZA DE LAS FIBRAS DE FIQUE	39
5.3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE PLATA EN SOLUCIÓN	41
5.4. SÍNTESIS <i>IN SITU</i> DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE PLATA SOBRE FIBRAS DE FIQUE	42
5.5. ADHESIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS SOBRE LAS FIBRAS DE FIQUE	43
5.6. CARACTERIZACIÓN	44
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	46
6.1. TRATAMIENTO DE LAS FIBRAS DE FIQUE	46
6.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE PLATA EN SOLUCIÓN	46
6.3. SÍNTESIS <i>IN SITU</i> DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE PLATA SOBRE FIBRAS DE FIQUE	65
6.4. ADHESIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS SOBRE LAS FIBRAS DE FIQUE	70
7. CONCLUSIONES	86
8. RECOMENDACIONES	88

BIBLIOGRAFÍA	89
ANEXOS	94

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Copa de Lycurgus con nanopartículas de plata y oro.	25
Figura 2. Fenómeno de LSPR.	26
Figura 3. Diferentes modos de LSPR de Ag NPs con diferentes geometrías.	27
Figura 4. Proceso de obtención de la fibra de fique.	28
Figura 5. Micrografías de la fibra de fique A) microfibrillas helicoidales, B) cavidades superficiales.	29
Figura 6. Proceso general de la formación de nanopartículas de plata.	31
Figura 7. Esquema metodológico empleado durante el proyecto.	40
Figura 8. Preparación de la muestra para espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.	45
Figura 9. Fibras de fique a) antes y b) después del proceso de limpieza.	46
Figura 10. Cambio en la coloración durante la síntesis de los nanoprismas de Ag.	47
Figura 11. Espectro UV-Vis de los nanoprismas de Ag.	48
Figura 12. Coloración de los nanoprismas de Ag sintetizados a diferentes concentraciones de NaBH ₄ .	48
Figura 13. Espectros UV-Vis de los nanoprismas de Ag a diferentes concentraciones de NaBH ₄ .	49
Figura 14. Histogramas de los nanoprismas de Ag a diferentes concentraciones de NaBH ₄ .	50
Figura 15. Coloración de los nanoprismas de Ag sintetizados a diferentes concentraciones de TSC.	51
Figura 16. Espectros UV-Vis de Ag nanoprismas a diferentes concentraciones de TSC.	52
Figura 17. Histogramas de los nanoprismas de Ag a diferentes concentraciones de TSC.	53
Figura 18. Coloración de las soluciones sintetizadas a diferentes	54

concentraciones de H ₂ O ₂ .	
Figura 19. Espectros UV-Vis de las nanopartículas a diferentes concentraciones de H ₂ O ₂ .	55
Figura 20. Histogramas de los nanoprismas de Ag a diferentes concentraciones de H ₂ O ₂ .	56
Figura 21. Esquema de formación de Ag nanoprismas.	57
Figura 22. Cambio en la coloración durante la síntesis de nanodiscos de Ag.	58
Figura 23. Nanodiscos de Ag sintetizados a diferentes concentraciones de KCl.	58
Figura 24. Espectros UV-Vis de los nanodiscos de Ag sintetizados.	59
Figura 25. Desaparición de la banda de resonancia plasmónica superficial.	60
Figura 26. Histogramas de nanodiscos de Ag a diferentes concentraciones de KCl.	61
Figura 27. Montaje experimental utilizado durante el proceso fotoinducido.	61
Figura 28. Nanopartículas a) antes de ser irradiadas y b) después de ser irradiadas con la lámpara de sodio.	62
Figura 29. Espectros UV- Vis para las soluciones después de ser irradiadas durante 7 horas.	63
Figura 30. Espectros UV- Vis para las soluciones después de ser irradiadas durante 14 horas	64
Figura 31. Coloración de las nanopartículas sintetizadas.	65
Figura 32. Fibras de fique después de la síntesis <i>in situ</i> de nanopartículas mediante el proceso a temperatura ambiente.	65
Figura 33. Microscopias electrónicas de las fibras de fique después de la síntesis <i>in situ</i> de nanopartículas mediante el proceso a temperatura ambiente.	66
Figura 34. Espectro de análisis elemental EDS de las fibras de fique después de la síntesis <i>in situ</i> de nanopartículas mediante el proceso a temperatura ambiente.	67

Figura 35. Fibras obtenidas después de la síntesis <i>in situ</i> de nanopartículas anisotrópicas de plata por el proceso fotoinducido.	67
Figura 36. Imágenes microscópicas de las fibras de fique después de la síntesis <i>in situ</i> de nanopartículas anisotrópicas de plata por el proceso fotoinducido.	69
Figura 37. Espectro de análisis elemental EDS de las fibras de fique después de la síntesis <i>in situ</i> de nanopartículas mediante el proceso fotoinducido.	70
Figura 38. Proceso de cationización de las fibras de fique.	71
Figura 39. Espectro infrarrojo de las fibras cationizadas.	71
Figura 40. Nanopartículas sintetizadas para el ensamble sobre las fibras de fique.	72
Figura 41. Espectros de reflectancia difusa a diferentes tiempos de inmersión y cantidad de solución.	73
Figura 42. Fibras de fique después de la adhesión de nanoprismas de Ag.	74
Figura 43. Espectros UV-Vis después del ensamble de los nanoprismas de Ag.	75
Figura 44. Imágenes microscópicas de las fibras de fique después del ensamble de nanoprismas de Ag.	76
Figura 45. Análisis EDS de la superficie de las fibras después del ensamble de nanoprismas de Ag.	77
Figura 46. Espectros de reflectancia difusa de las fibras de fique después del ensamble de nanodiscos de Ag.	78
Figura 47. Fibras de fique después del ensamble de nanodiscos de Ag.	79
Figura 48. Espectros UV-Vis de los nanodiscos de Ag después del ensamble.	79
Figura 49. Imágenes microscópicas de la superficie de las fibras después de la absorción de nanodiscos de Ag.	80
Figura 50. Espectro EDS de la superficie de la fibra después del ensamble de nanodiscos de Ag.	81

Figura 51. Espectros de reflectancia difusa de las fibras de fique después del ensamble de las nanopartículas de Ag.	82
Figura 52. Fibras de fique después del ensamble de las nanopartículas	83
Figura 53. Espectros UV-Vis de la soluciones después de la adhesión de las nanopartículas sobre las fibras de fique.	83
Figura 54. Microscopias de la superficie de las fibras después de la absorción de nanopartículas de plata.	84
Figura 55. Espectro EDS de las fibras después de la adhesión de nanopartículas de plata.	84

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición de la fibra de fique.	29
Tabla 2. Formulaciones de las concentraciones de NaBH_4 para el proceso a temperatura ambiente.	49
Tabla 3. Formulaciones de las concentraciones de TSC para el proceso a temperatura ambiente.	51
Tabla 4. Formulaciones de las concentraciones de H_2O_2 para el proceso a temperatura ambiente.	54
Tabla 5. Formulaciones para la concentración de KCl en la síntesis de nanodiscos de Ag.	58
Tabla 6. Formulaciones para la concentración de TSC y el tiempo de irradiación durante el proceso fotoinducido.	62
Tabla 7. Formulaciones para el ensamble de nanoprismas de Ag sobre las fibras de fique.	73
Tabla 8. Formulaciones para el ensamble de nanodiscos de Ag sobre las fibras de fique.	77

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Materiales, reactivos y equipos.	94

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE PLATA SOBRE FIBRAS DE FIQUE. *

AUTOR: OSCAR FERNANDO BENAVIDES CALDERÓN. **

PALABRAS CLAVES: NANOPARTÍCULAS, PLATA, FIBRAS DE FIQUE, COLORACIÓN, ANISOTROPÍA, BIONANOCOMPOSITOS.

Se sintetizaron nanopartículas anisotrópicas de plata en fase acuosa, utilizando dos rutas sintéticas diferentes. Se inició la síntesis con un método a temperatura ambiente, y se determinó condiciones experimentales óptimas. Posteriormente se llevó a cabo la síntesis por un método fotoinducido e igualmente se determinó las condiciones óptimas de síntesis. Los dos métodos de síntesis en solución se utilizaron para llevar a cabo la síntesis *in situ* de nanopartículas anisotrópicas de plata sobre las fibras de fique. Los resultados por microscopía electrónica de barrido mostraron que no fue posible la formación de nanopartículas anisotrópicas sobre la superficie de la fibra.

Las nanopartículas sintetizadas en solución se adhirieron a la superficie de las fibras mediante interacciones electrostáticas. Para ello, las fibras de fique se modificaron mediante el uso de cloruro de 2,3-hidroxipropiltrimetilamonio y NaOH para introducir cargas positivas sobre las fibras y obtener fibras cationizadas. Las fibras cationizadas se impregnaron con las nanopartículas que se encontraban estabilizadas por cargas negativas, para obtener una atracción electrostática entre la superficie de la fibra y las nanopartículas. Las fibras obtenidas se caracterizaron por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis y microscopia electrónica de barrido.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Dra. Marianny Yajaira Combariza Montañez

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ANISOTROPIC SILVER NANOPARTICLES ON FIQUE FIBERS*

AUTHOR: OSCAR FERNANDO BENAVIDES CALDERÓN**

KEY WORDS: NANOPARTICLES, SILVER, FIQUE FIBERS, COLORATION, ANISOTROPY, BIONANOCOMPOSITES.

Anisotropic silver nanoparticles were synthesized in solution-phase using two routes. Initially, we used a method at room temperature, and were determined optimal experimental conditions. Subsequently, we used a method photoinduced and were determined optimal experimental conditions. The two synthesis methods were used to carry out the in situ synthesis of anisotropic silver nanoparticles on fique fibers. Scanning electron microscopy studies show that it was not possible the formation of anisotropic silver nanoparticles on fique fibers.

Synthesized nanoparticles in solution-phase were assembled on fique surface through electrostatic interaction. For this, fique fibers were modified with 2,3-hidroxypropyltrimethylamonium chloride and NaOH, for to introduce positive charges on fique surface. The cationic fibers were impregnated with citrate-stabilized silver nanoparticles, to obtain an electrostatic attraction between the fiber surface and nanoparticles. The fique fibers were characterized by diffuse reflectance spectroscopy and scanning electron microscopy.

*Degree Project

**Industrial University of Santander. Science Faculty. Chemistry School. Director: Marianny Yajaira Combariza Montañez, Ph. D.

INTRODUCCIÓN

Los materiales nanoparticulados (NPs) han despertado en la actualidad mucho interés debido a sus notables propiedades ópticas, electrónicas, catalíticas y magnéticas. Estas propiedades dependen fuertemente del tamaño y forma de las NPs. Por otra parte los bio-nanocompositos formados por la combinación de una matriz polimérica natural y un material nanoestructurado, son materiales de avanzada que combinan sinérgicamente las características de la matriz polimérica (biodegradabilidad, resistencia mecánica, neutralidad de carbono) con las propiedades del nanomaterial (área superficial, color, propiedades de adsorción y catálisis). Estos materiales son prometedores desde el punto de vista de las aplicaciones que se les pueden dar (biomédicas, ambientales, textiles) y se pueden considerar como verdaderos “materiales verdes”. El GIFTEX ha desarrollado numerosos proyectos asociados con la síntesis, caracterización y aplicación de nuevos bionanocompositos basados en fibras de fique y nanopartículas de metales nobles (Au y Ag) y de transición (Mn, Fe, Cu, Zn).

El fique es una fibra natural colombiana, proveniente de las hojas de fique, originarias de la región andina de Colombia y Venezuela. Las fibras sintéticas, derivadas del petróleo, han desplazado el uso de las fibras naturales. Sin embargo, dentro del renovado interés, a nivel mundial, por el uso de recursos naturales se destacan las fibras naturales por sus múltiples aplicaciones [1].

En Santander 6.000 familias dependen económicamente de la producción del fique, ubicadas en zonas marginales y conformando el grupo social más deprimido del país [2]. Actualmente los productores de fique sufren las consecuencias de la disminución del consumo de las fibras naturales, debido a esto, se hace necesario el fortalecimiento de la cadena productiva de la fibra de fique, consolidando alternativas que conlleven a generar un valor agregado al fique.

Aunque las fibras de fique aún se utilizan en la fabricación de empaques, cordeles, textiles, paquetes y artesanías entre otros [2]. Resulta pertinente el desarrollo de materiales alternativos con base en estas fibras. En esta propuesta se realizó la síntesis de nanopartículas anisotrópicas de plata sobre las fibras de fique. Las nanopartículas de plata anisotrópicas presentan propiedades interesantes de coloración que dependen de su geometría y nuestra investigación consistió en la modificación superficial de las fibras de fique con nanopartículas de plata para generar coloración estructural.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las fibras naturales son filamentos alargados que son producidos por plantas y animales, que se pueden tratar para formar tejidos, cuerdas e hilos, estos materiales han formado parte de la vida del ser humano desde tiempos inmemorables, para la fabricación de sus vestidos, sus viviendas, para empacar sus pertenencias y sus productos agrícolas [1]. Se estima que cada año, los agricultores siembran y cosechan cerca de 35 millones de toneladas de fibras naturales extraídas de diferentes tipos de plantas y animales. Entre las principales fibras naturales que se cosechan en todo el mundo están el algodón, lana, seda, lino, mohair, sisal, entre otras.

El fique es una planta colombiana que pertenece al género *FURCRAEA*, a esta pertenecen alrededor de 20 especies que son utilizadas para extraer de sus hojas las fibras de fique. Este tipo de plantas tienen su origen en la región andina colombiana, de donde se ha difundido a gran parte del territorio sudamericano. El fique se considerada la fibra natural colombiana por excelencia, porque nuestro país es el principal productor del mundo. Los principales departamentos productores de fibras de fique son Santander, Cauca, Nariño, Antioquia y Boyacá, que representan el 99% de la superficie cosechada, estimada en más de 30.000 hectáreas [2]. Sin embargo, las fibras naturales y especialmente las fibras de fique han sido desplazadas por las fibras sintéticas como las poliolefinas (propileno y polietileno) y poliamidas (nylon). Este desplazamiento, se debe principalmente a que las fibras sintéticas presentan mejores propiedades específicas, se producen en masa y poseen colores uniformes.

Un punto importante en la economía de varios países en vía de desarrollo y sustento de millones de agricultores es la producción, procesamiento y exportación de las fibras naturales. En Colombia se cree que 70.000 familias dependen económicamente de la producción del fique, estas familias se ubican en zonas marginales y conforman uno de los grupos más deprimido de

la sociedad y viven por debajo de la línea de la pobreza [2]. Debido al desplazamiento de las fibras naturales por parte de las fibras sintéticas, la cadena productiva del fique también se ha visto afectada. Por ejemplo, en 1975 en Colombia se producían 50 mil toneladas al año de fique, las cuales se redujeron a 24 mil en el 2002, lo que equivaldría a una disminución entre 500 y 1.000 toneladas por año [3].

En los últimos años la industria colombiana ha sufrido una disminución en la producción de fique, por lo que se ha visto obligada a importar otros tipos de fibras “duras” como el henequén y el sisal, para cubrir en parte la falta de fique usado en procesos industriales. Debido a la importancia del fique en Colombia y en Santander, se desarrollaron alternativas para fortalecer la cadena productiva del fique. Una de estas alternativas es el Convenio de Producción más Limpia, que tiene entre sus principios, la convicción de estrategia como desarrollo sostenible, mejorar la competitividad, garantizar continuidad de la actividad productiva, entre otros [2].

Actualmente a nivel mundial, se está avanzando hacia una economía “verde”, que se basa en la utilización de materias primas renovables, baja emisión de dióxido de carbono en procesos industriales y materiales reciclables que reduzcan al mínimo los desechos [1]. Las fibras naturales son un recurso renovable por excelencia, con emisiones neutrales de dióxido de carbono, que al procesarlas producen residuos que pueden ser utilizados en materiales compuestos para la producción de viviendas y/o como agentes reductores. Así mismo, las fibras naturales son atractivas debido a que presentan una buena resistencia mecánica, poco peso, bajo costo y biodegradabilidad.

Por otra parte, los procesos de coloración textil son actividades que generan desechos tóxicos, la mayoría de los cuales tienen como destino final los medios acuíferos. Asimismo se ha aumentado la utilización de colorantes sintéticos en la industria textil, debido a que son más aplicables a las fibras naturales y generan colores brillantes [4]. Además las fibras de fique son utilizadas para

desarrollar diversos productos artesanales colombianos, implicando la formación de fibras coloreadas que permitan su utilización en estos productos.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, existe la imperiosa necesidad de estimular la cadena productiva del fique, generando procesos de coloración que conlleven a la formación de fibras con colores uniformes y duraderos. La producción de nuevos materiales basados en estas fibras permitirá aumentar competitividad de este renglón económico en los mercados regionales y nacionales.

2. JUSTIFICACIÓN

En Santander 6000 familias que viven en condiciones de pobreza dependen económicamente de la cadena productiva del fique [2], por lo tanto, debido al debilitamiento en la cadena productiva del fique, es necesario impulsar de nuevo este renglón económico, tanto en Colombia como en Santander, mediante la producción de nuevos materiales basados en fibras naturales. Estos materiales pueden en turno, dar valor agregado, y pueden competir exitosamente en mercados internacionales y nacionales.

Industrialmente, con este proyecto se beneficiarán empresas productoras y transformadoras de la fibra de fique como: Coohilados del Fonce Ltda. de San Gil (Santander), Empaques del Cauca S.A. de Popayán, Compañía de Empaques S.A. de Antioquia, entre otras.

Debido a la economía “verde” planteada a nivel mundial se ha prestado nuevamente atención al uso de las fibras naturales. Las fibras naturales presentan buena resistencia mecánica, poco peso y bajo costo. Esto las ha hecho especialmente atractivas para la industria automotriz. En países como la India, Brasil, China y Estados Unidos, se han desarrollado materiales compuestos hechos de fibras naturales, para su utilización en manufactura, construcción y eventualmente en la industria aeroespacial.

Este proyecto representa un aporte valioso para la comunidad de artesanos, ya que ofrece nuevos y alternativos productos que presentan coloraciones uniformes y duraderas que generan una mayor duración de los productos artesanales. No obstante la modificación superficial de las fibras de fique con nanopartículas anisotrópicas de plata no solo generará propiedades de coloración sino que también dotará a las fibras de propiedades antibacteriales que pueden ser aprovechadas para los diversos usos de las fibras de fique.

Asimismo, los resultados de este proyecto representan un gran avance en el ámbito científico y en la aplicación de estos materiales, puesto que las fibras naturales tratadas con nanopartículas tradicionales son limitadas en color [5]. Además la investigación en procesos de coloración de fibras naturales con nanopartículas de plata es aún muy poca, especialmente en el campo de las fibras duras como el fique y el sisal.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Modificar superficialmente las fibras de fique con nanopartículas anisotrópicas de plata para generar coloración sobre las fibras de fique.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realizar la síntesis de nanopartículas anisotrópicas de plata en fase acuosa y establecer condiciones experimentales óptimas.

Realizar la síntesis *in situ* de nanopartículas anisotrópicas de plata sobre las fibras de fique y establecer condiciones experimentales óptimas.

Adherir las nanopartículas anisotrópicas de plata sobre la superficie de las fibras y establecer condiciones experimentales óptimas.

Comprobar la presencia de nanopartículas de plata en solución y sobre la superficie de las fibras, y determinar su tamaño y morfología mediante la caracterización espectroscópica y microscópica.

4. MARCO REFERENCIAL

4.1. MARCO TEÓRICO

4.1.1. Plata

La plata es un elemento químico de número atómico 47 situado en el grupo de los metales de transición. También forma parte a los llamados metales nobles, que se caracterizan por ser inertes, convirtiéndose en compuestos atractivos para fines tecnológicos. A escala macro la plata es utilizada en orfebrería y joyería. Sin embargo, a escala nano la plata ha sido utilizada desde la antigüedad en pigmentos decorativos para vidrios y teñidos de cerámica, así como agentes microbiales.

Una aplicación histórica del uso de nanopartículas de plata como pigmento decorativo es la famosa Copa de Lycurgus (siglo IV), que presenta nanopartículas de oro y plata en su vidrio, lo que da origen a los colores brillantes que exhibe (figura 1).

Figura 1. Copa de Lycurgus con nanopartículas de plata y oro.



4.1.2. Resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR)

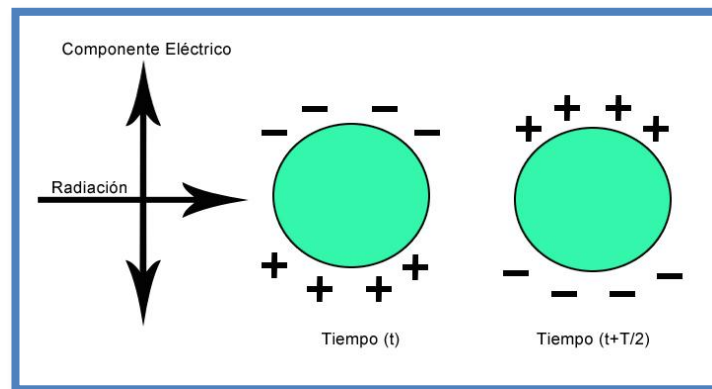
Las propiedades físicas de los sistemas macroscópicos son diferentes a las propiedades físicas de los átomos individuales que componen la materia. En los metales nobles se pueden observar drásticos cambios en respuesta a un campo electromagnético entrante, entre las partículas pequeñas y sus materiales a escala macro. Generalmente estas respuestas son contraladas

por las propiedades dinámicas de los electrones de conducción de las partículas [6].

Una de estas propiedades por las cuales las nanopartículas de plata y oro son conocidas, es la Resonancia Plasmónica Superficial Localizada (LSPR), que es generada por la excitación colectiva de los electrones libres de conducción, en respuesta a un campo electromagnético entrante [7]. La frecuencia a la cual ocurre la LSPR depende de la naturaleza del metal, de la interacción entre partículas, de su tamaño y forma [8].

El efecto de LSPR es ilustrado en la figura 2, en ella una onda electromagnética, como la luz visible, incide sobre la superficie de la nanopartícula, induciendo una polarización de los electrones libres de conducción, para generar zonas de altas y bajas densidades electrónicas sobre la superficie de las partículas. Estas zonas oscilan conforme el componente eléctrico del campo electromagnético pasa a través de la nanopartícula [9].

Figura 2. Fenómeno de LSPR.

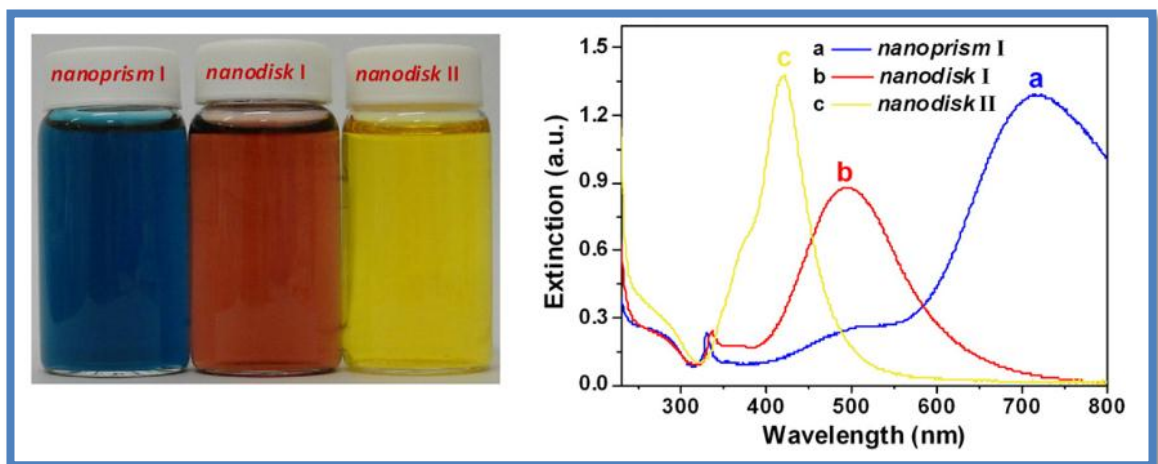


El fenómeno de LSPR está relacionado con las propiedades ópticas de los coloides de nanopartículas de metales, es decir, los colores intensos que presentan estos coloides dependen de la LSPR. Aunque se puede obtener espectros UV-VIS para todos los metales, solo algunos presentan resonancia de plasmones en el visible (Ag, Au, Cu) que los hace característicos de colores intensos y brillantes.

Cuando las nanopartículas presentan diferentes geometrías, estas presentan diferentes modos de resonancia, que se relacionan con el eje transversal y longitudinal de las nanopartículas. Por esta razón, las nanopartículas de plata con diferentes formas presentan una variedad en los colores a pesar de ser del mismo metal. En la figura 3 se muestran los espectros UV-Vis de nanopartículas de plata con diferente geometría [5].

Como se puede observar en los espectros cada forma de las nanopartículas presentan diferentes modos de LSPR que la dotan de colores característicos, dependiendo de la longitud de onda de absorción.

Figura 3. Diferentes modos de LSPR de Ag NPs con diferentes geometrías.



4.1.3. Fibras de fique

El fique es una planta que tiene su origen en la región Andina de Colombia y Venezuela. Desde allí se difundió a todo el continente americano, especialmente hacia la costa Oriental de Brasil y las Antillas.

En Colombia el fique crece en la Hoya del Río Dagua (Valle del Cauca), en el Río Cuja (Cundinamarca), Mogotes (Santander), Pandi y Boquerón (Tolima) [2]. Esta planta colombiana pertenece al género FURCRAEA, que abarca alrededor de 20 especies que son utilizadas para extraer de sus hojas las fibras de fique.

El fique es considerada la fibra natural colombiana por excelencia, porque nuestro país es el principal productor del mundo [1]. Los principales departamentos productores de fibras de fique son Santander, Cauca, Nariño, Antioquia y Boyacá, que representan el 99% de la superficie cosechada, estimada en más de 30.000 hectáreas [2]. En la figura 4 se muestra el proceso de obtención de las fibras de fique [3].

En Colombia las fibras de fique han sido utilizadas ampliamente desde tiempos remotos, y su utilización varía de acuerdo a las condiciones socioeconómicas y culturales de la región, algunos artículos producidos a partir de la fibra de fique son alpargatas, costales, artesanías y textiles entre otros [2]. Tanto así, que en Colombia existen tres industrias dedicadas a la producción de sacos, cordeles y lazos. La Industria Coohilados en Santander, Empaques de Medellín y Empresa de empaques del Cauca.

Figura 4. Proceso de obtención de la fibra de fique.

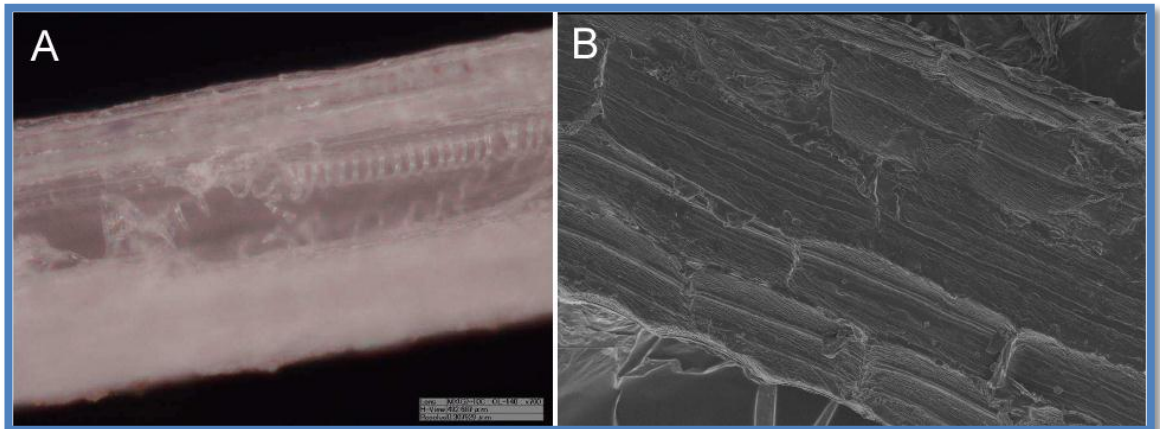


Las fibras de fique están compuestas principalmente por celulosa, aunque también presenta otros componentes como se muestra en la tabla 1 [2]. Además la fibra de fique consta de microfibrillas helicoidales, que le proporcionan flexibilidad y resistencia característica de las fibras naturales de celulosa. En la figura 5 se muestra una micrografía de la superficie de las fibras, donde se muestran los nanoporos que actúan como un nanoreactor durante la síntesis de nanopartículas [10].

Tabla 1. Composición de la fibra de figue.

Componente	Porcentaje
Cenizas	0.7%
Resinas, ceras y grasas	1.9 %
Pentosanos	10.5%
Lignina	11.3 %
Celulosa	73.8 %

Figura 5. Micrografías de la fibra de figue A) microfibrillas helicoidales, B) cavidades superficiales.



4.1.4. Nanopartículas

Las palabras nanopartículas y nanotecnología son relativamente nuevas, sin embargo, las nanopartículas han estado presentes y han sido estudiadas desde la antigüedad. Por ejemplo, los colores que exhiben los vidrios de las catedrales son el resultado de la presencia de pequeñas nanopartículas de óxidos metálicos en el vidrio. Las nanopartículas con una diversidad de tamaño son capaces de dispersar longitudes de onda provenientes de la luz, lo que hace que el vidrio muestre distintos colores [11].

Cuando nos referimos a nanopartículas, se habla de partículas que presentan un tamaño entre 1-100 nm. Estas partículas han tenido un importante estudio

por parte de los científicos debido a que presentan un cambio en sus propiedades, comparadas con sus materiales a escala macro “*bulk*”. De la misma manera, las nanopartículas presentan propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas que dependen fuertemente de su tamaño y forma. Estos cambios en las propiedades se deben a que se incrementa el porcentaje de átomos en la superficie, por lo que posee una elevada relación superficie/volumen.

Actualmente las nanopartículas de plata han despertado gran interés en la comunidad científica, debido a que poseen características únicas de coloración, reactividad química, absorción de radiación, etc., además por sus aplicaciones antibacteriales, sensores ópticos, catálisis y colorantes [12]. Así mismo, las nanopartículas de plata han tenido un aumento potencial en la industria textil. Esto se debe principalmente al hecho de que los procesos utilizados para dotar de propiedades diferentes a las telas no dan lugar a efectos duraderos y pierden sus funciones con el paso del tiempo o con el lavado [13].

4.1.5. Síntesis de nanopartículas y bionanocompositos

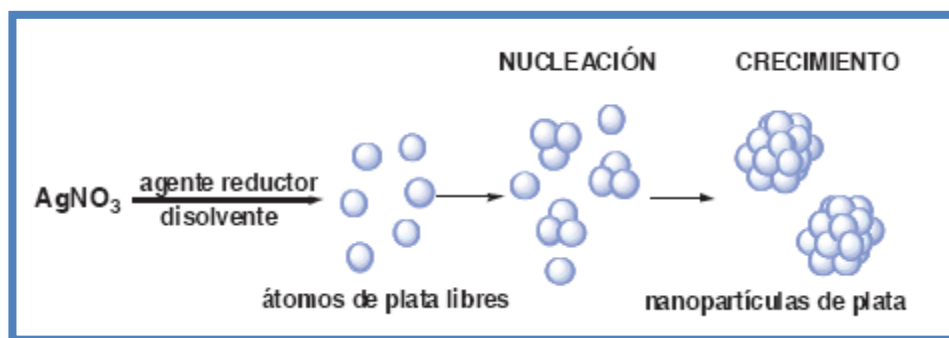
Debido a que las propiedades de las nanopartículas son dependientes de su tamaño y forma, la síntesis de nanopartículas requiere el empleo de métodos que permitan mantener un control sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas, para obtener partículas con una distribución estrecha de tamaños y monodispersas que presenten una propiedad determinada.

El procedimiento general de la síntesis de nanopartículas en solución consiste de tres componentes: i) precursor metálico, ii) agente reductor, iii) agente estabilizante. Así mismo, el proceso de formación se lleva a cabo en dos etapas: nucleación y crecimiento. El proceso de nucleación requiere una energía de activación elevada, mientras que en el proceso de crecimiento la energía de activación es baja. Las velocidades relativas de estos procesos pueden ser controladas por la variación de algunos parámetros de reacción tales como pH, temperatura, concentración, etc., determinando el tamaño y

forma de la nanopartícula [14]. En la figura 6 se puede observar el proceso general de formación de nanopartículas de plata.

La síntesis de nanopartículas anisotrópicas de plata se lleva a cabo mediante el mismo procedimiento general, sin embargo, en algunos procedimientos el agente estabilizante cumple dos funciones: evitar la aglomeración de las nanopartículas y “dirigir” la forma final de la nanopartícula [15].

Figura 6. Proceso general de la formación de nanopartículas de plata.



Entre los procesos de síntesis de nanopartículas anisotrópicas de plata, los más utilizados son los procesos fotoinducidos que consisten en la formación de pequeñas nanopartículas y su posterior crecimiento en presencia de citrato de sodio, bajo la acción de radiación.

Por otra parte, se ha encontrado que el aprovechamiento de las propiedades notables de las nanopartículas y que pueden tener mayor aplicabilidad es cuando las nanopartículas se encuentran depositadas sobre matrices sólidas. Recientemente la obtención de bionanocompositos han desarrollado gran interés en el mundo científico, por tal razón se han realizado grandes esfuerzos en la síntesis de nanopartículas de metales nobles (Ag y Au) sobre fibras naturales. Los bionanocompositos son un conjunto de materiales que están formados por el acoplamiento entre matrices poliméricas de carácter natural y compuestos nanoestructurados. De la misma manera que los nanocompositos que utilizan una matriz sintética, los bionanocompositos presentan propiedades térmicas, mecánicas y de barrera al paso de gases, y además un carácter

amigable con el medio ambiente. Estos materiales presentan propiedades aprovechables en la elaboración de bioplásticos, aplicaciones biomédicas, entre otras.

Entre las matrices adecuadas para la síntesis de NPs, las fibras naturales de celulosa están teniendo un gran auge, ya que su superficie posee una porosidad inherente que facilita la adherencia o deposición de las NPs [10]. Además su estructura nanoporosa, con alta densidad de oxígeno, funciona como un nanoreactor para la formación y estabilización de las NPs. De esta manera es posible obtener NPs estables, sin la necesidad de utilizar agentes estabilizadores como el PVP (polivinilpirrolidona).

4.1.6. Métodos instrumentales

Las propiedades de las NPs, dependen fuertemente de su tamaño y de su forma, de modo que el proceso de caracterización implica técnicas que no solo permitan corroborar su presencia sobre la superficie de la fibra, lo cual se puede lograr mediante espectroscopia de dispersión de rayos X y espectroscopia UV-VIS, sino conocer también la forma y el tamaño de las NPs. La microscopía electrónica de barrido, es la técnica que comúnmente se utiliza para la caracterización de NPs sobre fibras en términos de textura, tamaño y distribución.

4.1.6.1. Espectroscopia UV-Vis y de Reflectancia Difusa

La espectroscopia UV-Vis consiste en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber o transmitir una muestra dependiendo de la cantidad de una sustancia presente. La espectroscopia UV-Vis es ideal para la caracterización de sustancias coloreadas, pues estas absorben radiación en longitudes de ondas pertenecientes a la región visible como sucede con las nanopartículas anisotrópicas de plata. Se ha reportado que la espectroscopia

UV-Vis es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de nanopartículas de plata en solución [16, 17, 18].

Debido a que las nanopartículas de los metales nobles presentan el fenómeno de resonancia plasmónica superficial, las nanopartículas absorben radiación visible de longitudes de onda que varían de acuerdo con la forma y el tamaño de la partícula. De esta manera, es posible determinar una aproximación de la forma y tamaño de la nanopartícula.

Por otra parte, la espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa se basa en el mismo principio de la espectroscopia UV-Vis convencional, pero en la reflectancia difusa el haz no atraviesa un vidrio y llega directamente a la muestra, debido a que la reflexión difusa es un proceso que tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un material finamente dividido. En esta técnica una pequeña fracción de luz es reflejada y el resto de la radiación es absorbida, la cual depende del tamaño y forma de la nanopartícula.

La técnica de reflectancia difusa se basa en la ley de Beer-Lambert donde la absorción de la radiación depende de la cantidad de sustancias absorbentes en la muestra. Por tal razón, la espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis puede dar información acerca del material depositado en las fibras de fique, así como su tamaño y forma.

4.1.6.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) es la técnica más utilizada para la caracterización de nanoestructuras, debido a que proporciona información del tamaño y forma de la nanopartícula. La SEM produce distintos tipos de señales que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~10 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las

imágenes y la sencilla preparación de las muestras. En la SEM se generan imágenes por electrones (generados por un filamento) acelerados en un campo eléctrico, con una diferencia de potencial de 1000 a 3000 voltios. Los electrones salen por un cañón y son enfocados por lentes condensadores, de manera que en la muestra incida un haz de electrones lo más pequeño posible, para así generar mejor resolución. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra. Posteriormente diferentes detectores recogen los electrones generados de la interacción, para crear una imagen que refleja las características superficiales de la muestra, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. No obstante, el FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) usa un cátodo de emisión por campo que provee un rayo de electrones mucho más delgado y posee alta energía, con lo cual se aumenta la resolución y se minimiza la carga adquirida por la muestra. FESEM produce imágenes más claras y menos distorsionadas, llegando a lograr una mejor resolución.

4.1.6.3. Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

La dispersión dinámica de luz es una de las técnicas más populares utilizada para medir el tamaño de partículas. Cuando la luz golpea las pequeñas partículas, esta se dispersa en todas direcciones, siempre y cuando las partículas son pequeñas comparada con la longitud de onda (por debajo de 250 nm). Si la fuente de luz es un láser, por lo que es monocromática y coherente, a continuación, se observa una fluctuación en función del tiempo en la intensidad de dispersión. Estas fluctuaciones se deben al hecho de que las moléculas pequeñas en las soluciones están experimentando el movimiento browniano y por lo tanto la distancia entre el dispersor en la solución está en constante cambio con el tiempo.

Esta luz dispersada luego se somete a la interferencia ya sea constructiva o destructiva por las partículas de los alrededores y dentro de esta fluctuación de la intensidad, la información se encuentra sobre la escala de tiempo del movimiento de los dispersores. Preparación de la muestra, ya sea por filtración o centrifugación es fundamental para eliminar el polvo y los artefactos de la solución.

4.1.6.4. Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDX)

La espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) es una técnica analítica que permite hacer un análisis elemental de la muestra. Esta técnica se basa en la investigación de una muestra a través de las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia, esta interacción resulta en la emisión de rayos X emitidos por la muestra en respuesta a ser golpeado con partículas cargadas. Las capacidades de caracterización se deben a que cada elemento tiene una única estructura atómica, que permite emisión de rayos X característicos de cada estructura.

4.2. ESTADO DEL ARTE

Durante los últimos años, la nanotecnología ha dejado ser un área de investigación propia de pocos centros de investigación, y ha pasado a ser una de las líneas de investigación primordiales en cualquiera de los países avanzados. Las nanopartículas han tenido un importante estudio por parte de los científicos debido a que presentan un cambio en sus propiedades, comparadas con sus materiales a escala macro "*bulk*". De la misma manera, las nanopartículas presentan propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas que dependen fuertemente de su tamaño y forma.

Recientemente, las nanopartículas de plata han presentado importante atención por parte de la comunidad científica, puesto que estas presentan propiedades antibacteriales y ópticas. Tanto así, que se han desarrollados

diversos métodos para la síntesis de nanopartículas anisotrópicas de plata en solución, donde involucran procedimientos a temperatura ambiente y fotoinducidos.

Autores como Mirkin et al. [15] reportaron un procedimiento en fase acuosa para preparar nanoprismas de Ag, utilizando nitrato de plata como la sal precursora del metal, polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante y borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor, en presencia de citrato de sodio y peróxido de hidrógeno. Los resultados por microscopía electrónica de transmisión (TEM) señalaron que la síntesis fue satisfactoria y que las dimensiones de los nanoprismas de Ag dependen de la concentración del agente reductor. También encontraron que la presencia de citrato de sodio y peróxido de hidrógeno es fundamental para la formación final de los nanoprismas.

Recientemente, Zhang et al. [17] realizaron un estudio sistemático de la síntesis reportada por Mirkin et al. [15], se encontró que la PVP no juega un papel crítico en la formación de nanoprismas de Ag, y simplemente funciona como agente estabilizante. Además se demostró que el citrato juega un papel determinante en la forma final de las nanopartículas, sin embargo, este puede ser reemplazado por compuestos di y tricarboxílicos, separados por dos o tres átomos de carbono. También se determinó que el peróxido de hidrógeno actúa como un agente oxidante para darle un equilibrio dinámico entre la reducción por parte del NaBH_4 y la disolución oxidativa de la plata metálica.

An et al. [19] desarrollaron un método para la preparación de nanodiscos de Ag a partir de nanoprismas de Ag en presencia de cloruro de potasio (KCl), encontrándose un efecto “escultural” de los iones cloruro (Cl^-) en la transformación de nanoprismas a nanodiscos. Los iones cloruro disocian los átomos de plata que se encuentran en las áreas convexas (esquinas), ya que se encuentran menos estabilizadas y presentan mayor susceptibilidad a ser atacados. Este ataque conlleva a la formación de mas áreas convexas que

también son disociadas por el ión cloruro hasta formar la morfología final. Lee et al. [18] reportaron una síntesis similar a la de An et al. [19] para la formación de nanodiscos de Ag a partir de nanoprismas de Ag, utilizando iones bromuro (Br^-) para la transformación. En esta síntesis, el ion Br^- tienen el mismo efecto que los iones Cl^- en la síntesis reportada por An et al. [19].

Por otro lado, los procesos fotoinducidos para la formación de nanopartículas anisotrópicas de plata han sido ampliamente desarrollados. Jia et al. [20] sintetizaron nanoprismas de Ag utilizando irradiación con fotones provenientes de una lámpara de sodio de 70 W sobre pequeñas nanopartículas esféricas de plata (*seeds*), en presencia de citrato de sodio. Los autores encontraron que la morfología de las nanopartículas depende del tiempo de irradiación sobre la solución. Además encontraron que el citrato se absorbe sobre la superficie de las *seeds*, haciendo que el crecimiento de las nanopartículas se genere en ciertas caras, y dar la forma final.

Tang et al. [21] también desarrollaron un procedimiento fotoinducido para la síntesis de nanopartículas anisotrópicas de plata. En él, se irradiaron *seeds* de plata con una lámpara de sodio de 70 W, para generar soluciones coloreadas que dependían del tiempo de irradiación y de la cantidad de citrato de sodio añadido. Los colores de las nanopartículas están relacionados con su forma y tamaño. Al igual que los métodos anteriores, el citrato de sodio cumple un papel fundamental en la formación de nanopartículas anisotrópicas, actuando de la misma forma que el procedimiento reportado por Jia et al [20].

Las fibras naturales han sido ampliamente usadas como matrices para la preparación de bionanocompositos. Más específicamente, las fibras naturales son sustratos atractivos para la coloración con nanopartículas de metales nobles. Tang et al. [22] sintetizaron nanopartículas de oro en presencia de citrato, malato y tartrato, mediante dos rutas diferentes (calentamiento y fotoinducido). Estas nanopartículas fueron utilizadas para la coloración de fibras de lana, encontrándose coloraciones diferentes de acuerdo con las

condiciones de síntesis. Además de las fibras de lana, las fibras de seda y nylon también fueron coloreadas con las nanopartículas de oro sintetizadas.

Tang et al. [5] desarrollaron un método para la adhesión electrostática entre nanopartículas de plata y la superficie de las fibras de lana. Las nanopartículas fueron sintetizadas de acuerdo con el procedimiento desarrollado por Mirkin et al. [15] para generar nanopartículas de plata con diferentes formas y distintas coloraciones. El proceso de ensamblaje se llevó a cabo a 40 °C durante 2 horas. Adicionalmente las fibras de lana presentaron las mismas propiedades ópticas que las soluciones. Recientemente, el mismo autor hizo el primer reporte sobre la coloración de fibras de algodón con nanopartículas de plata, utilizando el mismo procedimiento aplicado sobre las fibras de lana, y obteniendo los mismos resultados en cuanto a coloración [23].

Según nuestro conocimiento, aún no se ha reportado la coloración con nanopartículas de plata sobre fibras duras como el fique. Adicionalmente, tampoco se ha desarrollado la coloración de fibras naturales con nanopartículas de plata mediante la síntesis *in situ*.

5. DISEÑO METODOLÓGICO

El trabajo de investigación se dividió en tres etapas metodológicas principales. La primera etapa consistió en la síntesis de nanopartículas anisotrópicas de plata en fase acuosa, basándose en dos rutas diferentes. Durante la segunda etapa se desarrolló la síntesis *in situ* de nanopartículas anisotrópicas de plata sobre las fibras de fique, siguiendo los dos métodos utilizados durante la síntesis en fase acuosa. Finalmente, se efectuó la adhesión de las nanopartículas sintetizadas en solución sobre las fibras de fique. La figura 7 muestra el esquema metodológico seguido durante el proyecto.

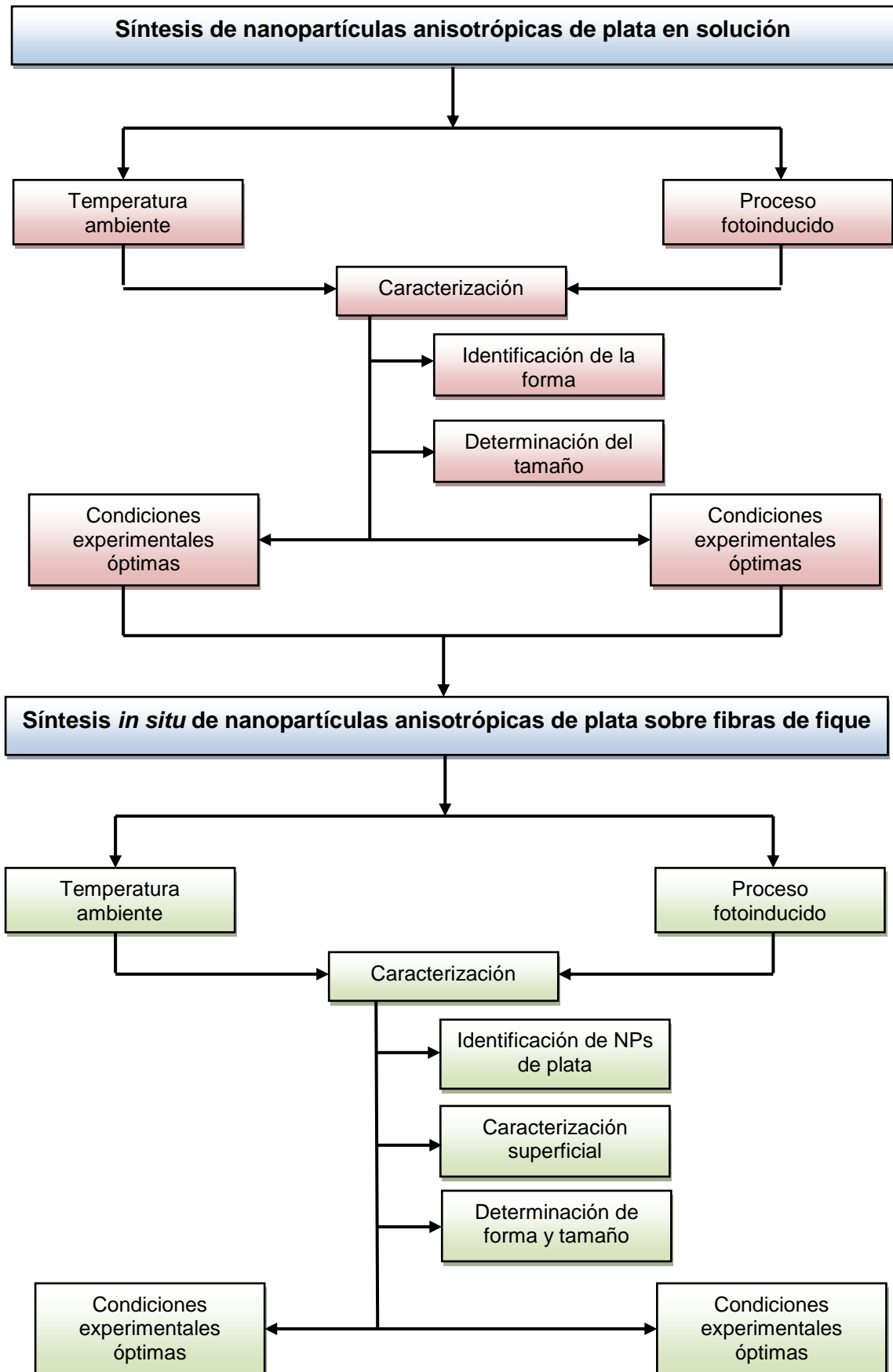
5.1. MATERIALES Y REACTIVOS

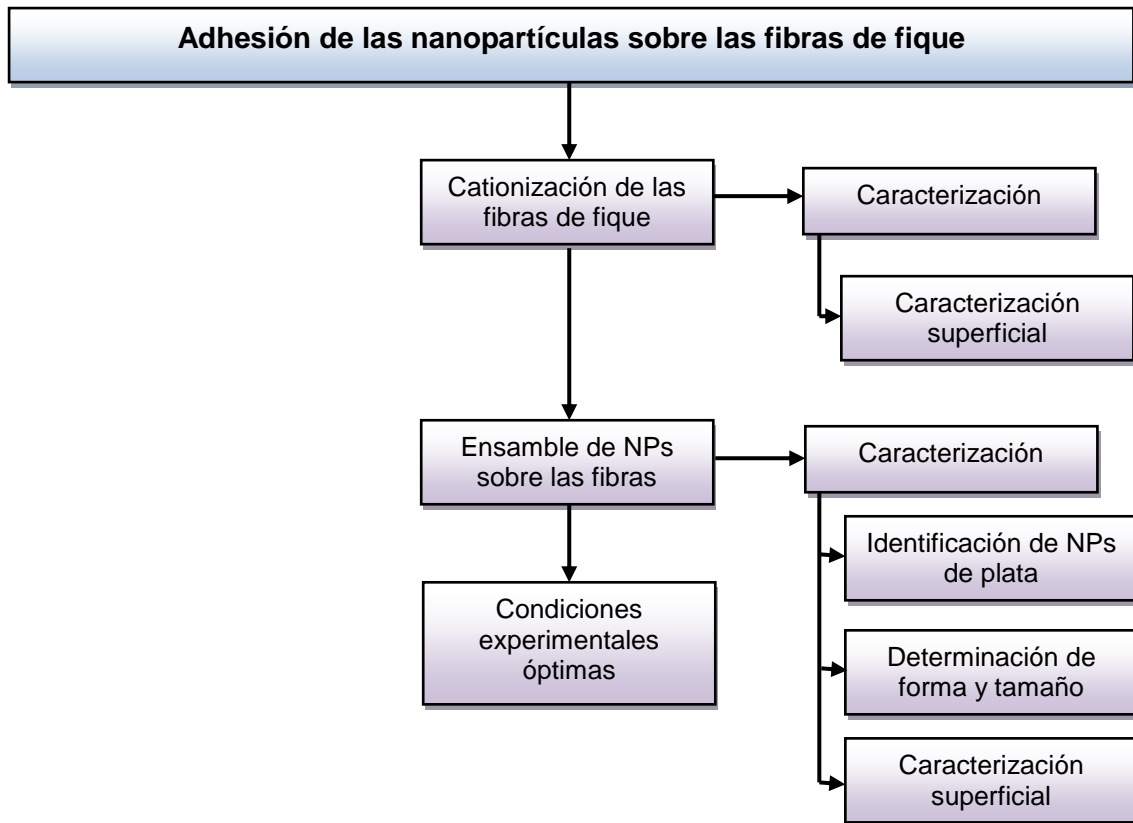
Las fibras de fique fueron suministradas por la Asociación de Fiqueros de Santander (ASEDEFIQUE). Se utilizaron reactivos obtenidos de Merck y Carlo Erba que se listan en el anexo A junto con los equipos trabajados. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada con una resistencia <18.2 mΩ.

5.2. LIMPIEZA DE LAS FIBRAS DE FIQUE

Las fibras de fique se limpiaron utilizando un procedimiento mecánico que consistió en cepillar las fibras hasta eliminar la mayor cantidad de material vegetal. A continuación se sumergieron en baño ultrasónico con agua destilada a 40 °C (40 kHz, 130 W) durante 120 minutos. Finalmente las fibras se secaron a 60 °C durante toda la noche.

Figura 7. Esquema metodológico empleado durante el proyecto.





5.3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE PLATA EN SOLUCIÓN

5.3.1. Proceso a temperatura ambiente

5.3.1.1. Síntesis de nanoprismas de Ag

Para la preparación de nanoprismas de Ag se utilizó un método similar al reportado por Mirkin et al. [15]. La síntesis consistió en preparar una solución de AgNO_3 0.1 mM, citrato de sodio 1.5 mM y peróxido de hidrógeno 30 mM. La solución se mantuvo con agitación durante 1 minuto. Posteriormente se adicionó lentamente una solución de NaBH_4 0.3 mM. Inmediatamente la solución presentó un cambio de coloración, y la solución se continuó agitando durante 30 minutos.

Para la determinación de las condiciones óptimas de síntesis se varió la concentración de NaBH_4 en el rango de 0.1 mM – 0.6 mM, la concentración de

citrato de sodio estuvo entre 0 mM y 3 mM y la concentración de H₂O₂ se varió desde 0 mM hasta 30 mM.

5.3.1.2. Síntesis de nanodiscos de Ag

La síntesis de nanodiscos de Ag se llevó a cabo utilizando el procedimiento reportado por Tang et al. [19]. Se preparó una solución de Ag nanoprismas y se adicionó una solución de KCl. La mezcla resultante se agitó durante 5 minutos.

Para la determinación de las condiciones óptimas de síntesis se varió la concentración de KCl desde 0 mM hasta 2 mM.

5.3.2. Proceso fotoinducido

Para el proceso fotoinducido se usaron como base los procedimientos reportados por Jia et al. [20] y Tang et al. [21]. El procedimiento consistió en preparar una solución de AgNO₃ 0.1 mM y citrato de sodio 2 mM. La solución se agitó durante 1 minuto. Después se produjo la reducción por la adición gota a gota de 1 mL de solución de NaBH₄ 7.2 mM con agitación constante. Seguidamente la solución resultante se irradió con fotones de $\lambda=589$ nm provenientes de una lámpara de sodio de 70W de potencia.

Para la determinación de las condiciones óptimas de síntesis se ajustó el tiempo de irradiación en 7 y 14 horas, y la concentración de citrato de sodio entre 0 mM y 2 mM.

5.4. SÍNTESIS *IN SITU* DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE PLATA SOBRE FIBRAS DE FIQUE

Para la síntesis *in situ* de nanopartículas anisotrópicas de plata se realizaron los procedimientos utilizados durante la síntesis en solución, pero utilizando las fibras de fique como “*template*”.

5.4.1. Proceso a temperatura ambiente

Las fibras de fique se sumergieron en una solución de AgNO_3 0.1 mM y se sometieron a un tratamiento ultrasónico a 40 °C (40 kHz, 130 W) durante 30 minutos. Posteriormente se lavaron abundantemente con agua desionizada y se dispusieron en una solución de citrato de sodio 1.5 mM y peróxido de hidrogeno 30 mM, durante 30 minutos con agitación constante. A continuación se añadió una solución de NaBH_4 0.3 mM y se mantuvo con agitación durante 30 minutos.

5.4.2. Proceso fotoinducido

Las fibras de fique se sumergieron en una solución de AgNO_3 0.1 mM y se sometieron a un tratamiento ultrasónico a 40 °C (40 kHz, 130 W) durante 30 minutos. A continuación se dispusieron en una solución de NaBH_4 7.2 mM y se sometieron nuevamente a un tratamiento ultrasónico durante 10 minutos. Las fibras se lavaron con agua desionizada. Posteriormente las fibras se sumergieron en una solución de citrato de sodio 2 mM y nitrato de plata 0.1 mM, a continuación se irradió con fotones de $\lambda=589$ nm provenientes de una lámpara de sodio de 70W de potencia.

5.5. ADHESIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS SOBRE LAS FIBRAS DE FIQUE

El ensamble de las nanopartículas de plata sobre las fibras de fique se realizó mediante interacciones electrostáticas entre la superficie de la fibra y las nanopartículas, por lo cual se hizo necesaria la modificación superficial de las fibras con un agente cationizante.

5.5.1. Cationización de las fibras de fique

La cationización de las fibras de fique se realizó de acuerdo con el trabajo de grado de la estudiante Laura Juliana Castellanos García realizado en nuestro grupo de investigación [8]. En primer lugar se preparó una solución de NaOH

313.13 g/L y cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetil amonio (CHTAC) 500g/L, para formar el intermediario epóxico cloruro de 2,3-epoxipropil trimetilamonio (EPTAC). Posteriormente se dispusieron las fibras de fique en la solución de EPTAC durante 10 minutos. Al cabo de este tiempo las fibras se lavaron con abundante agua y se secaron a 60 °C durante toda la noche.

Nota: La cationización de las fibras de fique es un proceso que ya había sido optimizado, por lo cual no se variaron condiciones en el momento de la síntesis.

5.5.2. Ensamble de las nanopartículas sobre las fibras de fique

Durante esta etapa 1 gramo de las fibras cationizadas se sumergieron en las soluciones de nanopartículas y se mantuvieron durante cierto tiempo. Posteriormente las fibras se lavaron con abundante agua desionizada para eliminar las nanopartículas que no se adhirieron fuertemente a la superficie de las fibras. Las fibras se secaron a temperatura ambiente durante toda la noche.

Para la determinación de las condiciones óptimas de ensamble se varió el tiempo de inmersión de las fibras entre 24 y 72 horas, y la cantidad de solución de nanopartículas entre 100 y 300 mL.

Un proceso análogo utilizado para el ensamble de las nanopartículas consistió en sumergir un gramo de fibra cationizada en 300 mL de solución de nanopartículas a 40 y 80° C, y a 24 y 48 horas.

5.6. CARACTERIZACIÓN

5.6.1. Espectroscopia UV-Vis y de Reflectancia Difusa

Las nanopartículas de plata sintetizadas en solución se analizaron por espectroscopia UV-Vis en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2401 PC, realizando un barrido espectral de 250-900 nm. Con esta técnica se determinó

las bandas de los plasmones superficiales característicos de la forma de las nanopartículas.

La toma de espectros de Reflectancia Difusa se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2401 PC, realizando un barrido espectral de 200-900 nm, utilizando las fibras de fique como blanco.

La preparación de la muestra para los análisis de reflectancia difusa se ilustra en la figura 8.

Figura 8. Preparación de la muestra para espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.



5.6.2. Dispersión dinámica de luz (DLS).

Las nanopartículas de plata sintetizadas en solución se analizaron por dispersión dinámica de luz en un equipo Zetasizer nano-ZS90. Con esta técnica se determinó el tamaño promedio de las nanopartículas de plata.

5.6.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

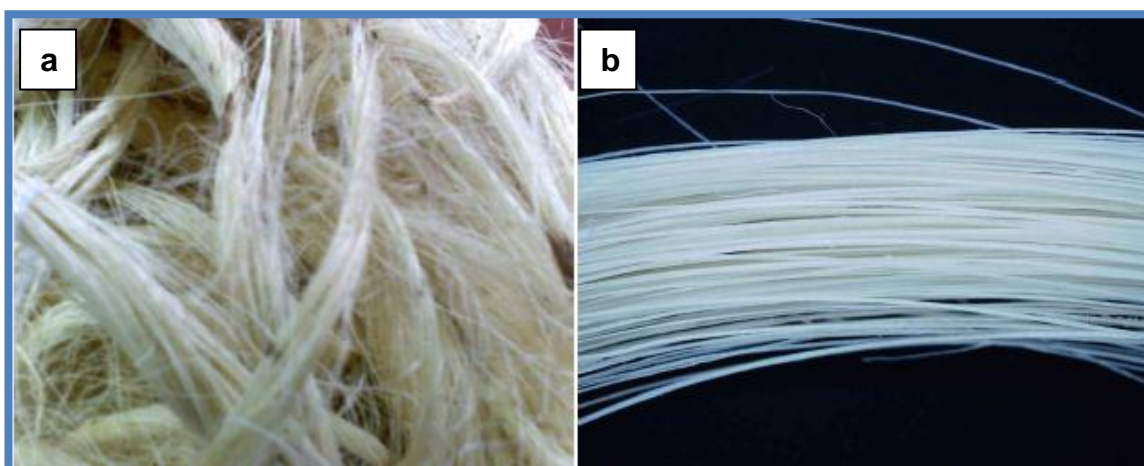
Para los análisis SEM la superficie de las fibras se cubrió con grafito antes de realizar los análisis. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico QUANTA FEG 650. Todas las muestras fueron cubiertas con grafito antes de su medición.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1. TRATAMIENTO DE LAS FIBRAS DE FIQUE

En la figura 9 se muestra las fibras de fique antes y después de su tratamiento preliminar. Como se puede observar las fibras de fique crudas presentan una gran cantidad de material vegetal adherido a su superficie. Estos residuos son eliminados en su mayoría durante el cepillado, y el proceso ultrasónico es utilizado para la eliminación de carbonato de calcio y lignina.

Figura 9. Fibras de fique a) antes y b) después del proceso de limpieza.



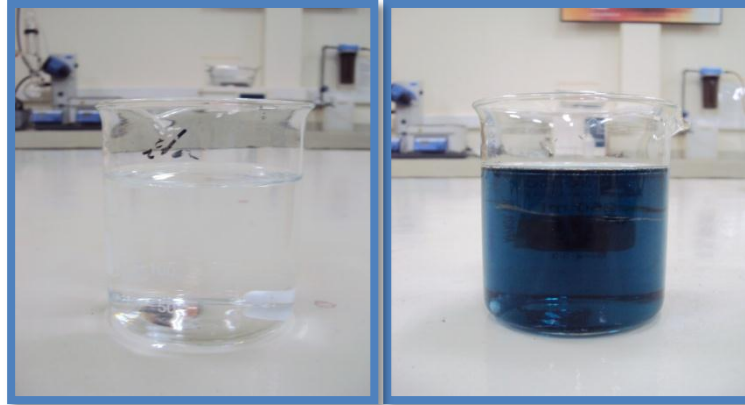
6.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE PLATA EN SOLUCIÓN

6.2.1. Proceso a temperatura ambiente

6.2.1.1. Síntesis de nanoprismas de Ag

Al finalizar el proceso de síntesis se observó la formación de color después de la reducción por parte del NaBH_4 . En la figura 10 se observa el cambio en la coloración durante la síntesis de los nanoprismas de Ag. La solución resultante mostró una coloración azul característica de este tipo de geometría, y que se debe al fenómeno de resonancia plasmónica superficial [24].

Figura 10. Cambio en la coloración durante la síntesis de los nanoprismas de Ag.

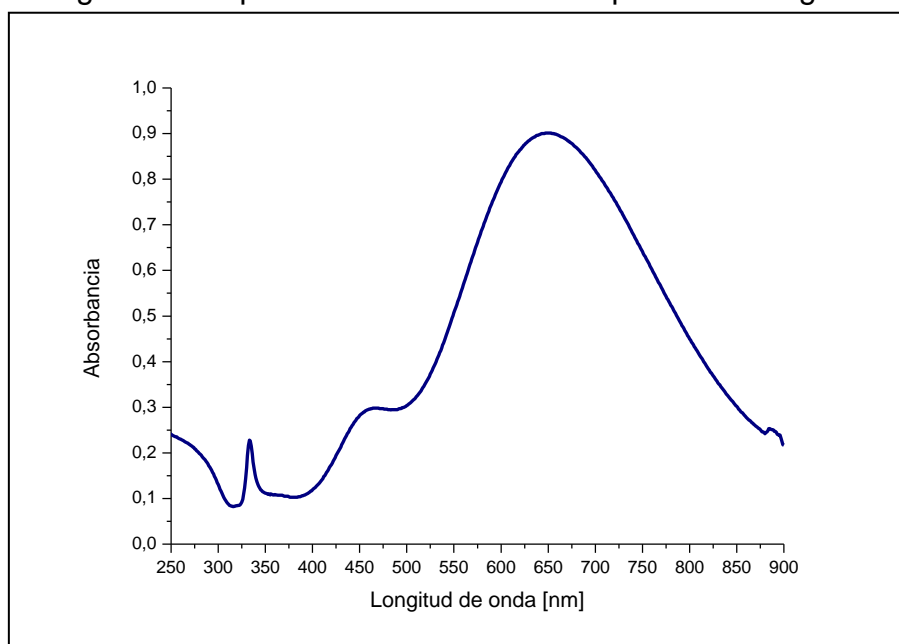


Para determinar la presencia de los nanoprismas de Ag se utilizó la espectroscopia UV-Vis. En la figura 11 se observa el espectro UV-Vis tomado a la solución resultante. En él se observa 3 bandas principales a 336, 423 y 602 nm.

Las nanopartículas anisotrópicas presentan dos modos de resonancia plasmónica superficial. La resonancia plasmónica superficial dipolar que se debe al movimiento de la nube electrónica en dirección paralela o antiparalela al campo electromagnético aplicado, y la resonancia plasmónica superficial cuadrupolar se debe al movimiento de media nube electrónica en sentido paralelo al campo aplicado y otra media nube electrónica en sentido antiparalelo [25].

De este modo, la banda a 602 nm se debe a la resonancia plasmónica dipolar en el plano, la banda a 423 nm es característica de la resonancia plasmónica cuadrupolar en el plano y la banda a 336 nm es atribuida a la resonancia plasmónica cuadrupolar fuera del plano. Estos resultados coincidieron con los reportados por Mirkin et al. [15] y Tang et al. [21].

Figura 11. Espectro UV-Vis de los nanoprismas de Ag.



Para determinar el efecto que ejerció la concentración de NaBH_4 se realizó la síntesis de los nanoprismas de Ag a diferentes concentraciones del agente reductor como se indica en la tabla 2.

Al finalizar la síntesis de los nanoprismas de Ag se obtuvieron soluciones con diferentes tonalidades de azul como se muestra en la figura 12. Para correlacionar las propiedades ópticas de las nanopartículas con su estructura se tomaron espectros UV-Vis y se analizaron los diferentes modos de resonancia plasmónica superficial. Los espectros se muestran en la figura 13.

Figura 12. Coloración de los nanoprismas de Ag sintetizados a diferentes concentraciones de NaBH_4 .

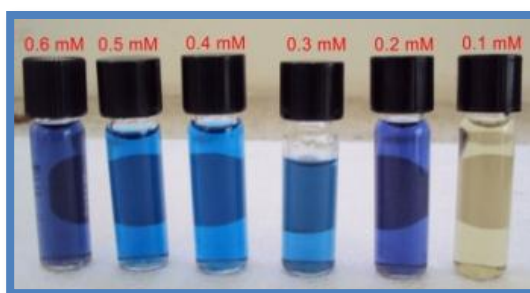
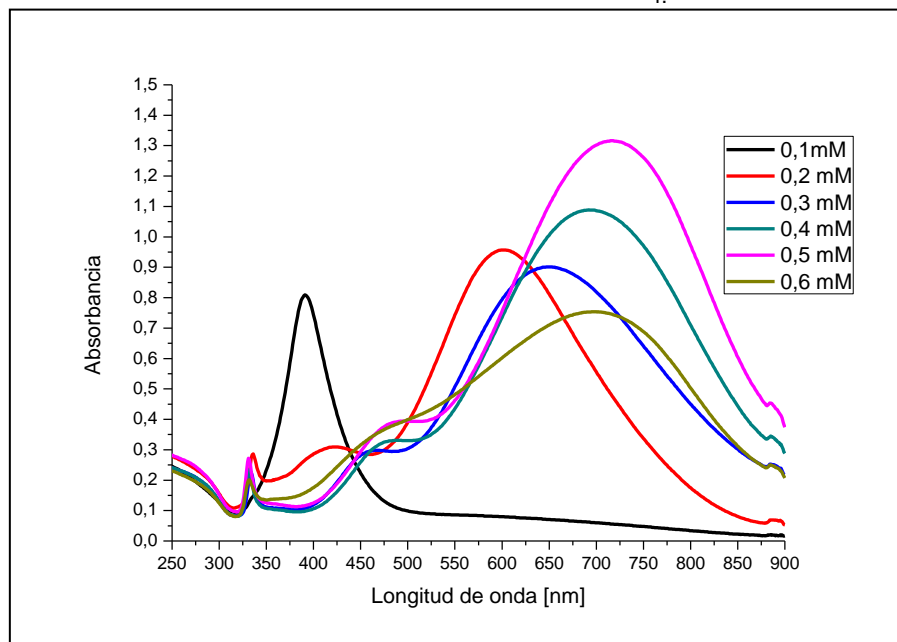


Tabla 2. Formulaciones de las concentraciones de NaBH_4 para el proceso a temperatura ambiente.

Muestra	$[\text{AgNO}_3]$	$[\text{TSC}]^*$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{NaBH}_4]$
1	0.1 mM	1.8 mM	25 mM	0.1 mM
2	0.1 mM	1.8 mM	25 mM	0.2 mM
3	0.1 mM	1.8 mM	25 mM	0.3 mM
4	0.1 mM	1.8 mM	25 mM	0.4 mM
5	0.1 mM	1.8 mM	25 mM	0.5 mM
6	0.1 mM	1.8 mM	25 mM	0.6 mM

*TSC=Citrato trisódico

Figura 13. Espectros UV-Vis de los nanoprismas de Ag a diferentes concentraciones de NaBH_4 .

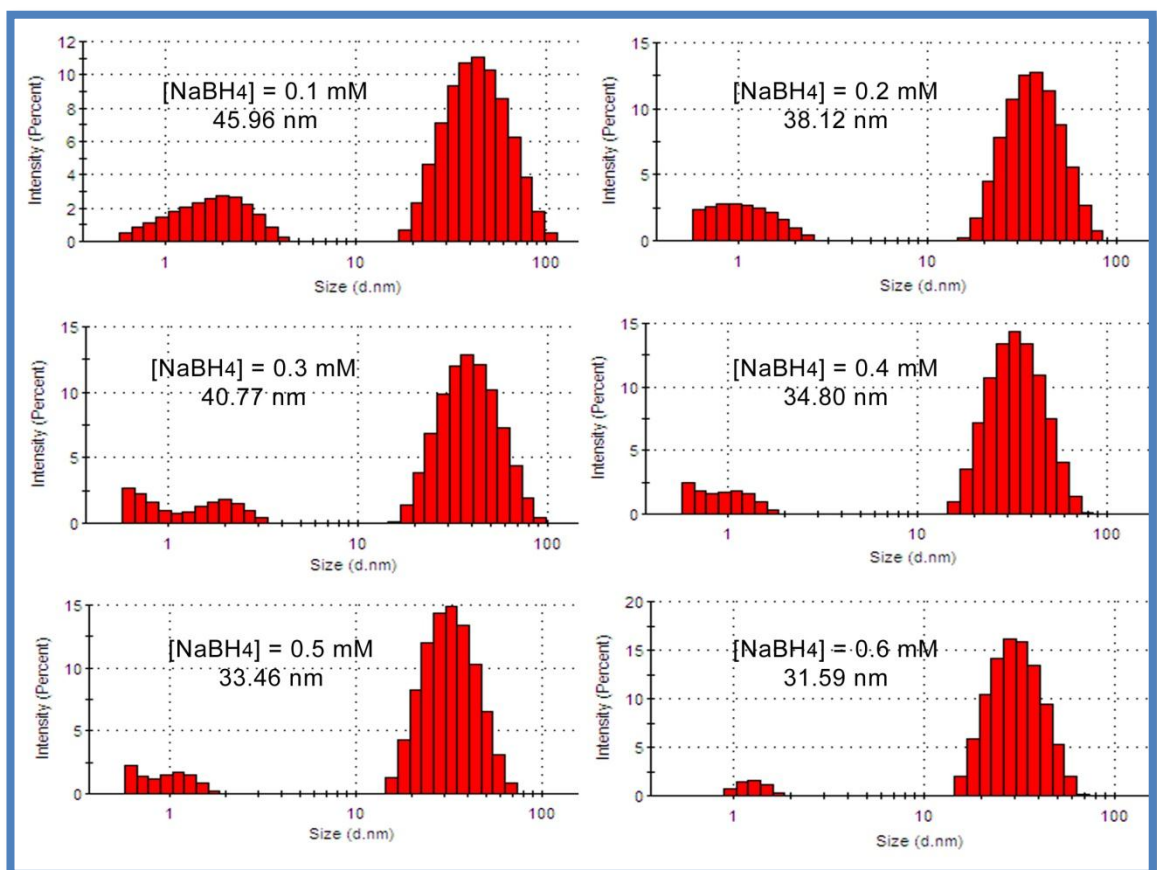


Cuando la concentración de NaBH_4 fue 0.1 mM se observó una única banda a 391 nm característica de la resonancia plasmónica dipolar de nanopartículas esféricas [26]. Cuando la concentración del agente reductor estuvo entre 0.2 y 0.6 mM se observaron las tres bandas de la resonancia plasmónica dipolar en el plano, cuadrupolar en el plano y cuadrupolar fuera del plano características de los nanoprismas de Ag. Adicionalmente la banda de la resonancia

plasmónica dipolar en el plano mostró leves corrimientos con el cambio en la concentración de NaBH_4 .

Se ha demostrado que la resonancia plasmónica dipolar en el plano es un indicador de la morfología general de los nanoprismas de Ag, puesto que está relacionada con la longitud del lado de los nanoprismas [15]. De esta manera, se atribuyó los corrimientos observados en el espectro UV-Vis a un cambio en el tamaño de la nanopartícula. Para comprobar esta hipótesis, se analizaron los nanoprismas de Ag mediante Dispersión Dinámica de Luz (DLS). Los resultados DLS se muestran en la figura 14.

Figura 14. Histogramas de los nanoprismas de Ag a diferentes concentraciones de NaBH_4 .



Los histogramas tomados por DLS mostraron que el tamaño de los nanoprismas de Ag no presentó un cambio significativo. El tamaño promedio estuvo entre 31.59 y 45.96 nm. A pesar de que los tamaños no variaron

drásticamente, estos pequeños cambios se ven reflejados en las diferentes tonalidades de color de las soluciones [15].

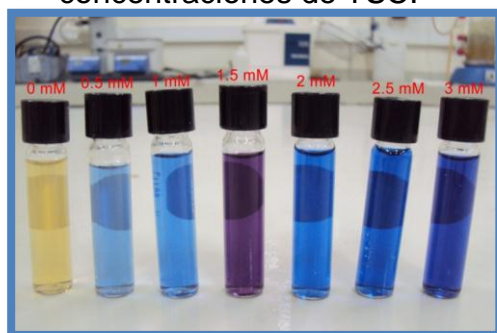
El segundo parámetro que se estudió la durante la síntesis de nanoprismas de Ag fue la concentración de citrato de sodio, para ello, se llevó a cabo la síntesis utilizando diferentes concentraciones de citrato de sodio como se indica en la tabla 3.

Los nanoprismas de Ag sintetizados a diferentes concentraciones de TSC también presentaron diferencias en las tonalidades de sus colores como se observa en la figura 15. Los espectros UV-Vis correspondientes se muestran en la figura 16.

Tabla 3. Formulaciones de las concentraciones de TSC para el proceso a temperatura ambiente.

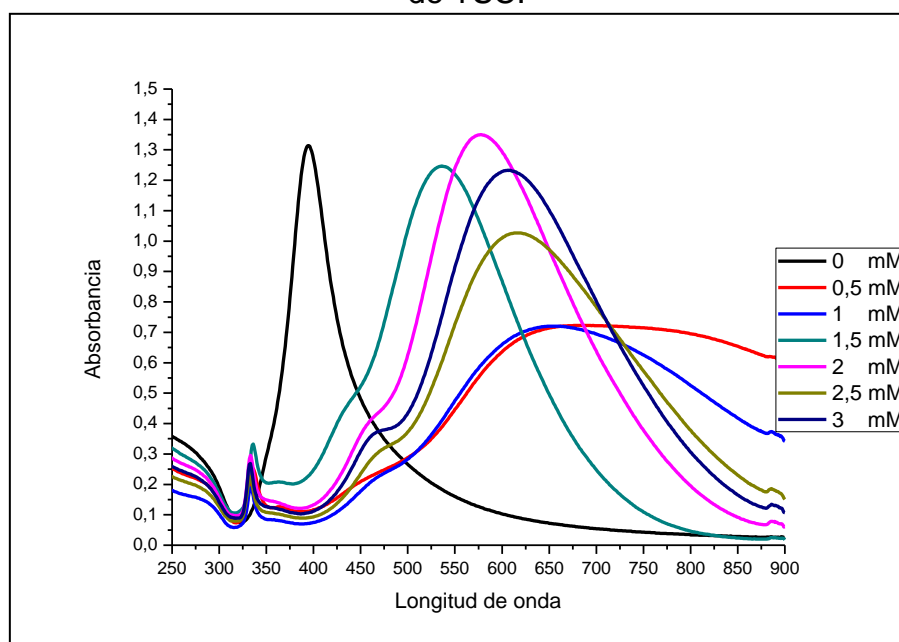
Muestra	[AgNO ₃]	[TSC]	[H ₂ O ₂]	[NaBH ₄]
1	0.1 mM	0.0 mM	25 mM	0.3 mM
2	0.1 mM	0.5 mM	25 mM	0.3 mM
3	0.1 mM	1.0 mM	25 mM	0.3 mM
4	0.1 mM	1.5 mM	25 mM	0.3 mM
5	0.1 mM	2.0 mM	25 mM	0.3 mM
6	0.1 mM	2.5 mM	25 mM	0.3 mM
7	0.1 mM	3.0 mM	25 mM	0.3 mM

Figura 15. Coloración de los nanoprismas de Ag sintetizados a diferentes concentraciones de TSC.



Cuando se llevó a cabo la síntesis en ausencia de TSC solo se observó una banda a 394 correspondiente a nanopartículas esféricas. Sin embargo, cuando la concentración de TSC estuvo entre 0.5 y 3 mM se observaron las tres bandas características de los nanoprismas de Ag. Además, se observó desplazamientos de la banda de resonancia plasmónica dipolar en el plano. Nuevamente se pensó que estos desplazamientos se deben a un cambio en el tamaño de las nanopartículas, por lo cual se analizaron mediante DLS. Los histogramas se muestran en la figura 17.

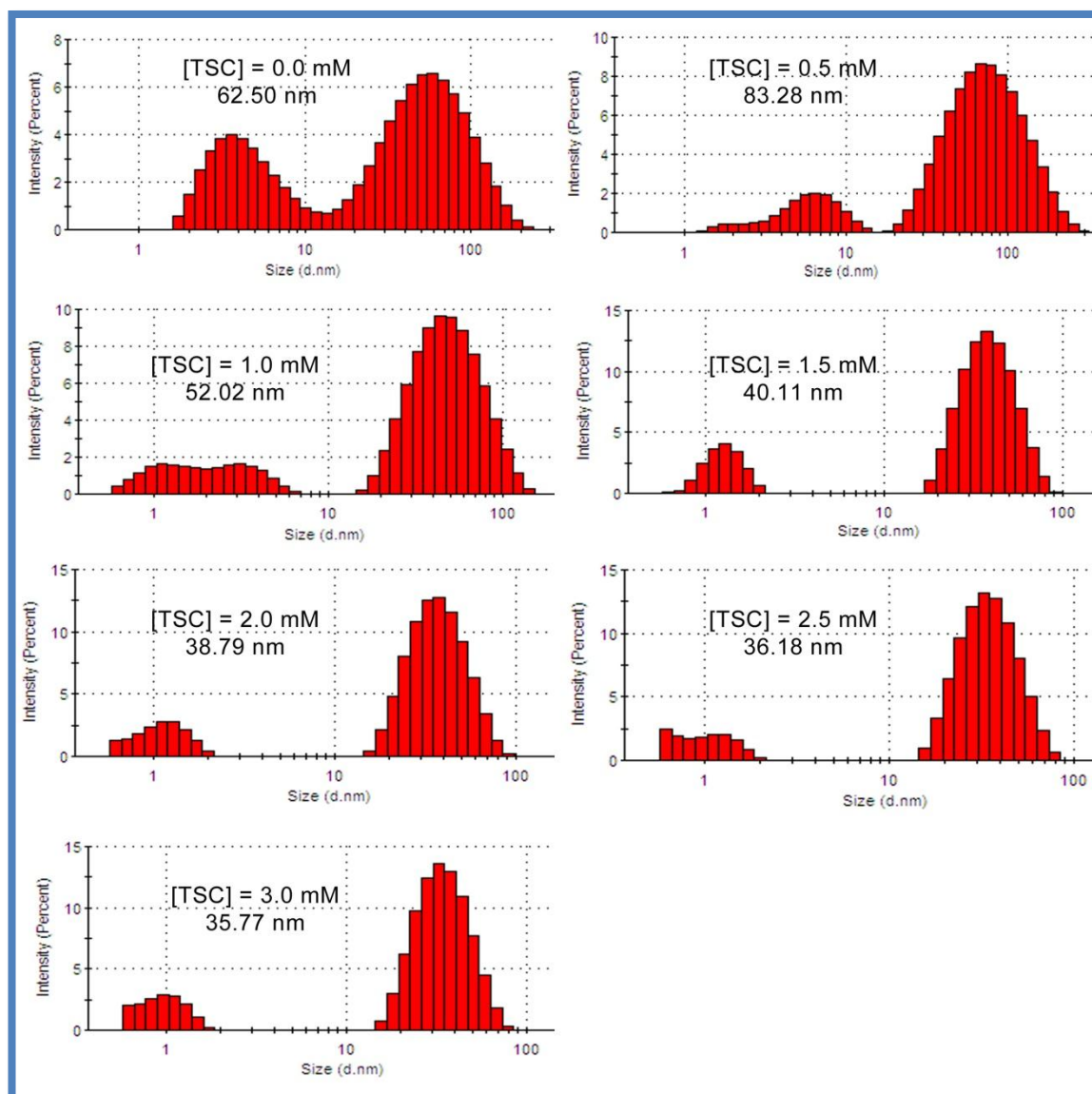
Figura 16. Espectros UV-Vis de Ag nanoprismas a diferentes concentraciones de TSC.



Cuando la concentración de TSC fue 0 y 0.5 mM las nanopartículas presentaron una población significativa en 62.50 nm y 83.28 nm, indicando que para estas dos concentraciones hubo aglomeraciones de nanopartículas debido a la falta del agente estabilizante TSC. El tamaño de las nanopartículas sintetizada a concentración de TSC entre 1 y 3 mM presentó poblaciones de tamaños más bajos. Sin embargo el tamaño promedio de las nanopartículas presentó pequeños cambios que se relacionan con los desplazamientos

observados en los espectros UV-Vis, y por ende con las diferencias en los colores exhibidos por las soluciones.

Figura 17. Histogramas de los nanoprismas de Ag a diferentes concentraciones de TSC.



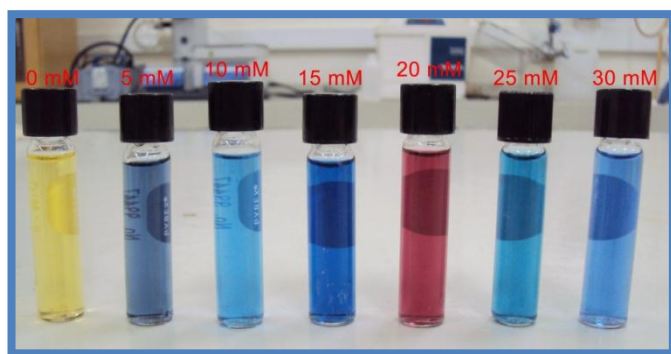
El último parámetro discutible durante la síntesis de nanoprismas de Ag fue la concentración de H_2O_2 . Se realizó la síntesis a diferentes concentraciones como se ilustra en la tabla 4.

Las soluciones resultantes mostraron diferentes colores como se ilustra en la figura 18.

Tabla 4. Formulaciones de las concentraciones de H_2O_2 para el proceso a temperatura ambiente.

Muestra	[$AgNO_3$]	[TSC]	[H_2O_2]	[$NaBH_4$]
1	0.1 mM	30 mM	0.0 mM	0.3 mM
2	0.1 mM	30 mM	5.0 mM	0.3 mM
3	0.1 mM	30 mM	10 mM	0.3 mM
4	0.1 mM	30 mM	15 mM	0.3 mM
5	0.1 mM	30 mM	20 mM	0.3 mM
6	0.1 mM	30 mM	25 mM	0.3 mM
7	0.1 mM	30 mM	30 mM	0.3 mM

Figura 18. Coloración de las soluciones sintetizadas a diferentes concentraciones de H_2O_2 .

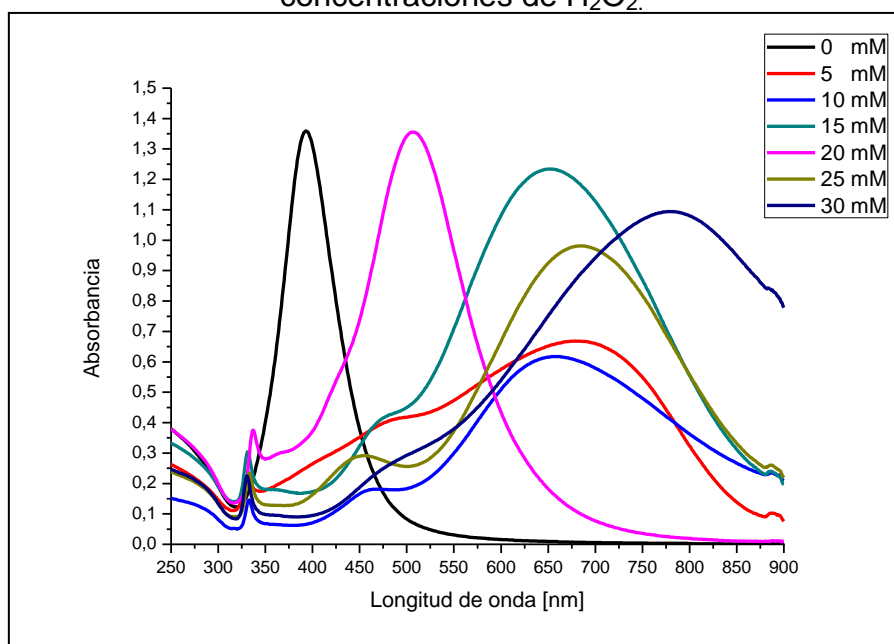


En este parámetro las soluciones presentaron una coloración más variada con respecto a los parámetros anteriores. Para interpretar estos resultados se obtuvieron los espectros UV-Vis de las nanopartículas sintetizadas. Los espectros UV-Vis se muestran en la figura 19.

Cuando se llevó a cabo la síntesis en ausencia de peróxido de hidrógeno solo nanopartículas esféricas se formaron, lo cual fue evidente por la banda de

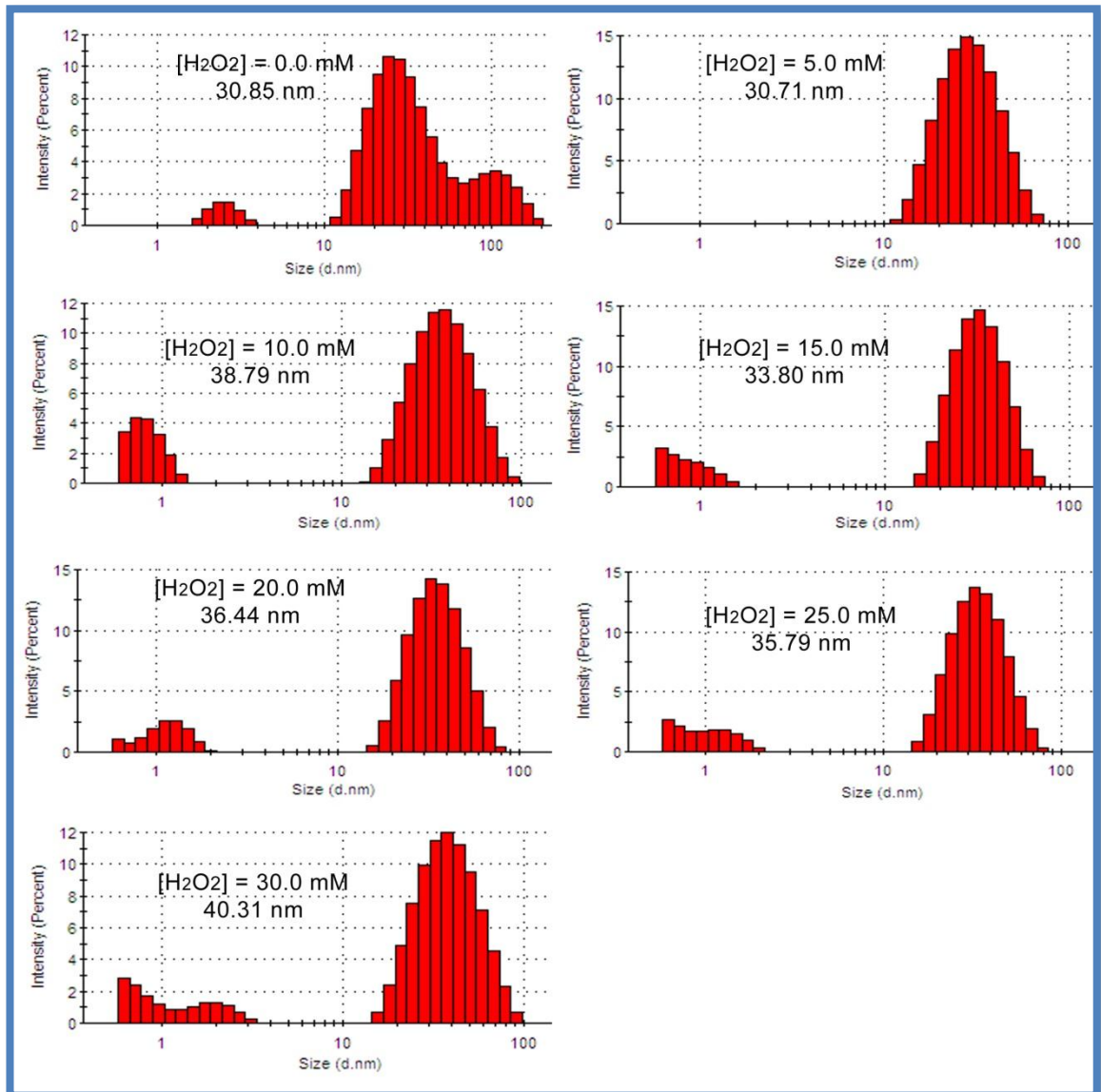
resonancia plasmónica dipolar en 393 nm. El perfil del espectro UV-Vis de las nanopartículas sintetizadas a concentraciones de 5, 10, 15, 25 y 30 mM de H_2O_2 fue consistente con las de nanoprismas de Ag, sin embargo se evidenciaron nuevamente corrimientos en la banda de resonancia plasmónica dipolar en el plano, lo que indica un cambio en el tamaño de los nanoprismas de Ag sintetizados. Adicionalmente, el hombro que se muestra a 475 nm cuando la concentración fue de 5 mM supone la formación de nanopartículas triangulares y la presencia de nanopartículas esféricas [17]. Por otra parte, cuando la concentración de H_2O_2 fue 20 mM la banda de resonancia plasmónica dipolar en el plano sufrió un gran corrimiento hacia el azul, lo cual indicó un cambio drástico en la forma o el tamaño. Se ha reportado que este tipo de corrimiento y el color obtenido durante la síntesis es característico de estructuras en forma de disco [18, 19, 27].

Figura 19. Espectros UV-Vis de las nanopartículas a diferentes concentraciones de H_2O_2 .



Para determinar el tamaño de las nanopartículas sintetizadas se realizaron análisis por DLS. Los resultados se muestran en la figura 20.

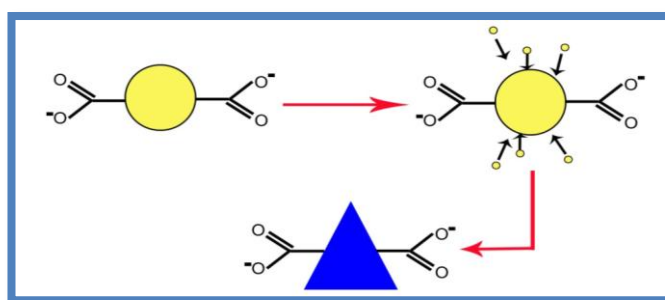
Figura 20. Histogramas de los nanoprismas de Ag a diferentes concentraciones de H₂O₂.



La ausencia de peróxido de hidrógeno condujo a la formación de nanopartículas aglomeradas, como se observa debido a la gran población de nanopartículas alrededor de 100 nm. Sin embargo cuando la concentración de peróxido de hidrógeno estuvo entre 5 y 30 mM se obtuvieron nanopartículas de tamaño promedio entre 30.71 y 40.3 nm. Además se observó una tendencia a aumentar el tamaño de las nanopartículas cuando la concentración de peróxido de hidrógeno aumenta.

Teniendo en cuenta los tres parámetros estudiados y los datos reportados en la literatura, se propuso una ruta por la cual se da la formación de nanoprismas de Ag. En la etapa de nucleación se formaron pequeñas nanopartículas esféricas, lo que se evidenció por la formación de un color amarillo después de la reducción por parte del NaBH_4 . Estas nanopartículas se encuentran estabilizadas por los iones citrato que se unen selectivamente a ciertas caras de la nanopartícula [15, 17]. Durante el crecimiento los átomos de plata se agregan a las nanopartículas, pero en las caras que no han sido ocupadas por los iones citrato, generando la forma anisotrópica de las nanopartículas. De esta manera los iones citrato juegan dos roles importantes durante la síntesis: actúan como agente estabilizante y generan la forma final de las nanopartículas mediante la absorción sobre la superficie de estas. Por otra parte, el efecto del peróxido de hidrógeno ha sido estudiado por Zhang et al. [17], sugiriendo que el H_2O_2 actúa como un agente oxidante desde el inicio de la reacción, para establecer un equilibrio entre la reducción por parte del NaBH_4 y la disolución oxidativa de la plata metálica por parte del peróxido de hidrógeno. El esquema de formación de Ag nanoprismas se ilustra en la figura 21.

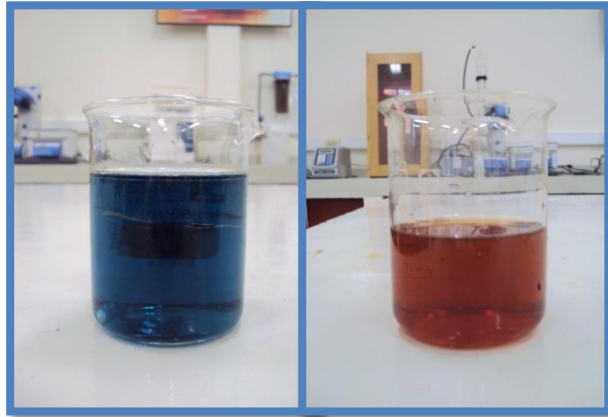
Figura 21. Esquema de formación de Ag nanoprismas.



6.2.1.2. Síntesis de nanodiscos de Ag

La formación de los nanodiscos de Ag se evidenció con el cambio en la coloración después de la adición de KCl a la solución de nanoprismas de Ag como se indica en la figura 22.

Figura 22. Cambio en la coloración durante la síntesis de nanodiscos de Ag.

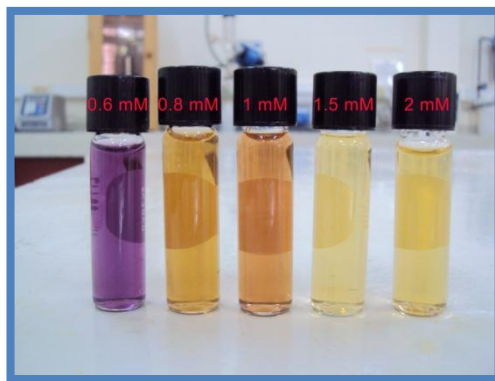


Igual que en la formación de nanoprismas de Ag, esta coloración se debe al fenómeno de resonancia plasmónica superficial y es propia de nanopartículas de plata con forma de discos [19]. El único parámetro estudiado durante la síntesis de nanodiscos de Ag fue la concentración de KCl, para ello se realizó la síntesis utilizando diferentes concentraciones como se indica en la tabla 5 y se obtuvo las soluciones que se ilustran en la figura 23.

Tabla 5. Formulaciones para la concentración de KCl en la síntesis de nanodiscos de Ag.

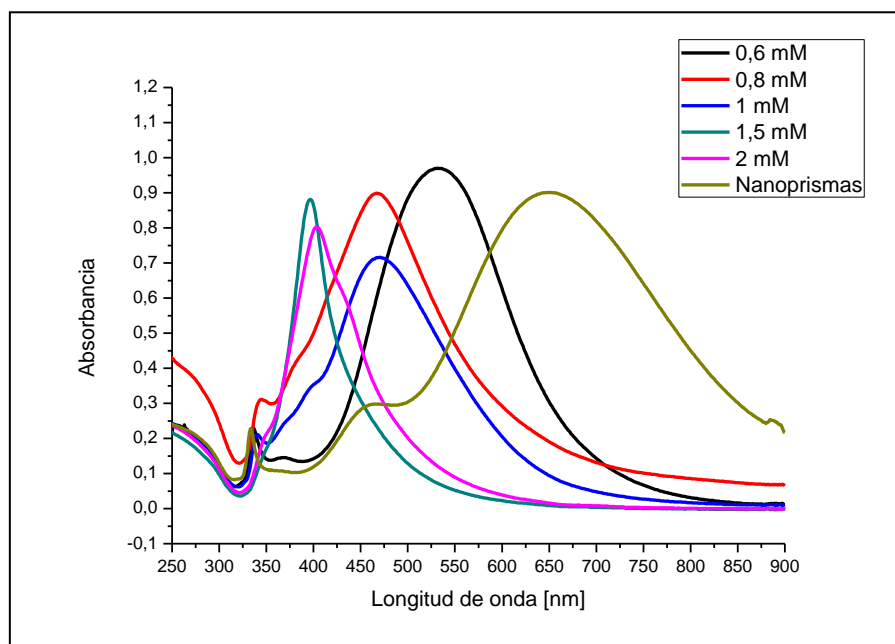
Muestra	1	2	3	4	5
[KCl]	0.6 mM	0.8 mM	1 mM	1.5 mM	2 mM

Figura 23. Nanodiscos de Ag sintetizados a diferentes concentraciones de KCl.



Para determinar las diferencias en las coloraciones se tomaron los espectros UV-Vis de las soluciones resultantes. Los espectros se muestran en la figura 24.

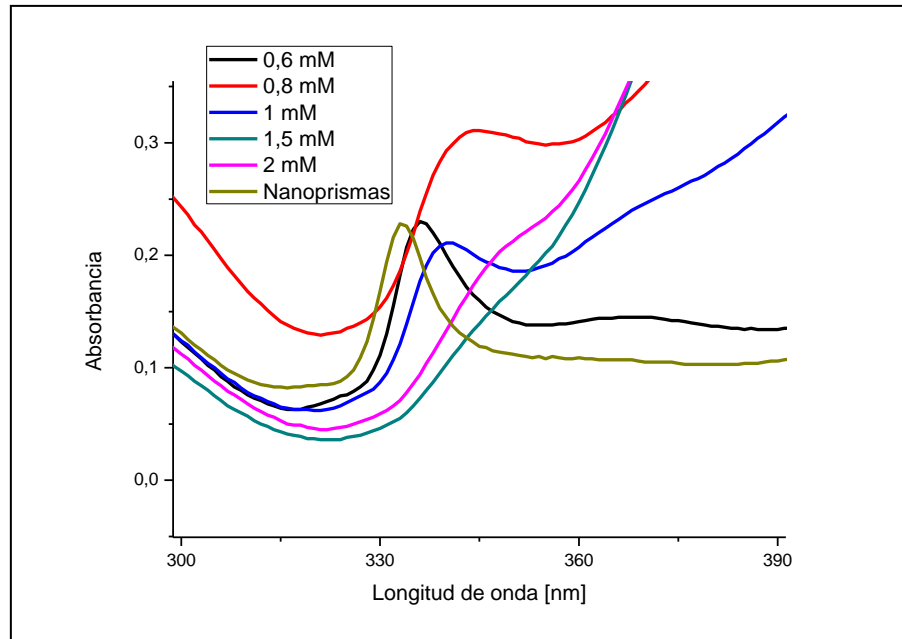
Figura 24. Espectros UV-Vis de los nanodiscos de Ag sintetizados.



Cuando la concentración de KCl fue aumentada se observó corrimientos al azul en la resonancia plasmónica dipolar en el plano, en comparación con los nanoprismas de Ag. Estos corrimientos se deben a un cambio en el tamaño o en la forma de la nanopartícula. Cuando la concentración de KCl fue 0,6 mM se evidenció un corrimiento no tan pronunciado, indicando un cambio en el tamaño de la nanopartícula [19]. Cuando la concentración de KCl estuvo entre 0,8 y 1 mM el corrimiento fue mayor, lo que indica que en esta oportunidad ocurrió un cambio de forma, desde nanoprismas hasta nanodiscos, esto también fue evidenciado en el cambio drástico de coloración. Al aumentar la concentración de KCl entre 1,5 y 2 mM la banda de resonancia plasmónica dipolar en el plano sufrió un fuerte corrimiento, sin embargo, a estas concentraciones la banda de la resonancia plasmónica superficial cuadrupolar fuera del plano a 336 nm desapareció como se indica en la figura 25. Esta

desaparición nos indicó que cuando la concentración de KCl fue 1.5 y 2 mM se formaron sólo nanopartículas esféricas.

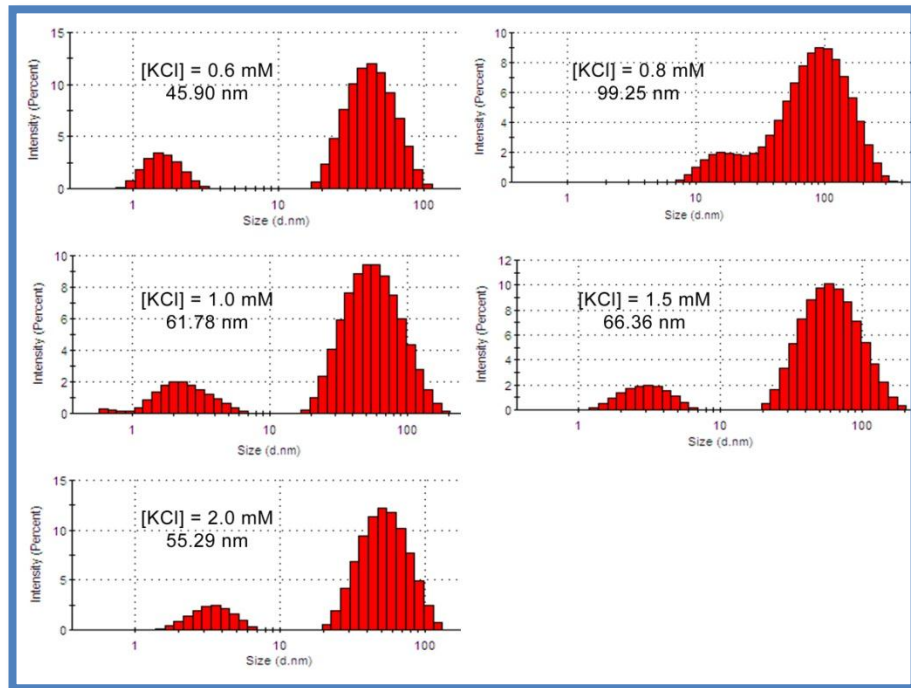
Figura 25. Desaparición de la banda de resonancia plasmónica superficial cuadrupolar fuera del plano.



Para determinar el tamaño de los nanodiscos de Ag sintetizados se hicieron análisis de DLS. Los histogramas se ilustran en la figura 26.

Como se puede observar, el tamaño promedio de las nanopartículas presenta un cambio variado entre 45.90 y 99.25 nm. Adicionalmente, tampoco se observó un aumento o disminución proporcional a la concentración de KCl.

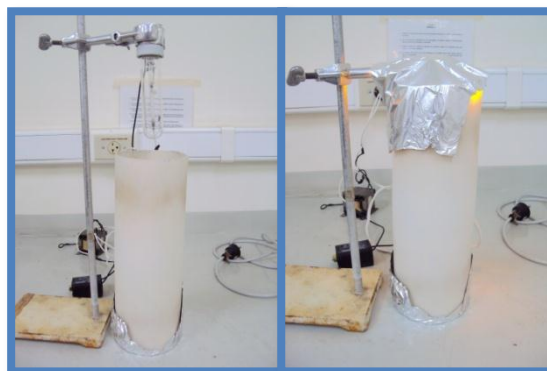
Figura 26. Histogramas de nanodiscos de Ag a diferentes concentraciones de KCl.



6.2.2. Proceso fotoinducido

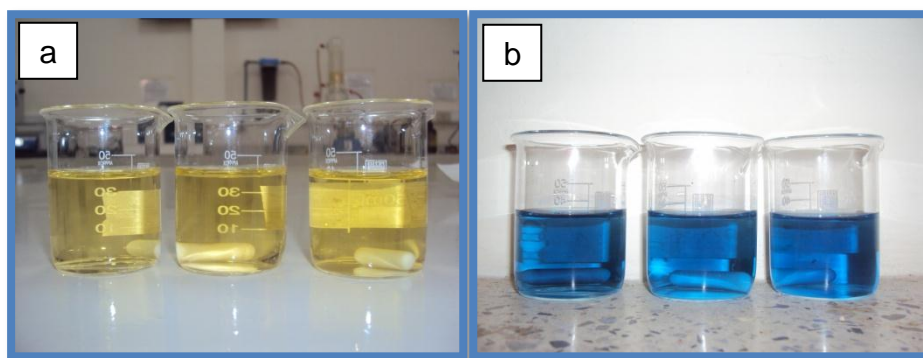
Otro método utilizado durante la síntesis de nanopartículas anisotrópicas de plata en fase acuosa fue un proceso fotoinducido, donde se utilizó una lámpara de sodio de 70 W, y un montaje experimental como el que se ilustra en la figura 27.

Figura 27. Montaje experimental utilizado durante el proceso fotoinducido.



Igual que en el proceso a temperatura ambiente, el primer indicio de la formación de nanopartículas anisotrópicas fue el cambio en la coloración, como se ilustra en la figura 28.

Figura 28. Nanopartículas a) antes de ser irradiadas y b) después de ser irradiadas con la lámpara de sodio.



Los parámetros que se tuvieron en cuenta durante la síntesis fueron la concentración de TSC y el tiempo de irradiación como se indica en la tabla 6.

Tabla 6. Formulaciones para la concentración de TSC y el tiempo de irradiación durante el proceso fotoinducido.

Muestra	[AgNO ₃]	[TSC]	[NaBH ₄]	Tiempo
1	0.1 mM	0.1 mM	0.072 mM	7 horas
2	0.1 mM	0.2 mM	0.072 mM	7 horas
3	0.1 mM	0.5 mM	0.072 mM	7 horas
4	0.1 mM	1 mM	0.072 mM	7 horas
5	0.1 mM	2 mM	0.072 mM	7 horas
6	0.1 mM	0.1 mM	0.072 mM	14 horas
7	0.1 mM	0.2 mM	0.072 mM	14 horas
8	0.1 mM	0.5 mM	0.072 mM	14 horas
9	0.1 mM	1 mM	0.072 mM	14 horas
10	0.1 mM	2 mM	0.072 mM	14 horas

Con el fin de corroborar la presencia de nanopartículas anisotrópicas se tomaron los espectros UV-Vis de cada una de las soluciones obtenidas. Los resultados se ilustran en las figuras 29 y 30.

Cuando las soluciones se irradiaron durante 7 horas se observaron tres bandas a 330, 414 y 766 nm con algunos corrimientos leves. La banda 330 nm se debe a la resonancia plasmónica cuadrupolar fuera del plano y la banda a 766 nm a la resonancia plasmónica dipolar en el plano. La banda a 414 nm puede ser confundida con la resonancia plasmónica cuadrupolar en el plano, sin embargo a medida que aumenta la concentración de TSC o el tiempo de irradiación esta tiende a desaparecer, indicando que esta banda se debe a la resonancia plasmónica dipolar de nanopartículas esféricas, que a medida que transcurre la reacción se consumen para formar nanopartículas anisotrópicas.

Figura 29. Espectros UV- Vis para las soluciones después de ser irradiadas durante 7 horas.

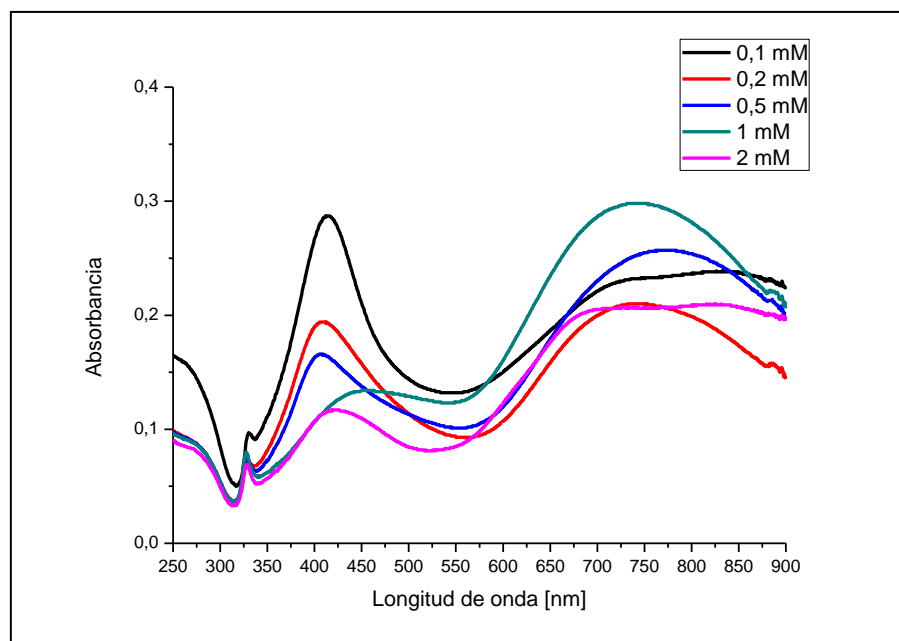
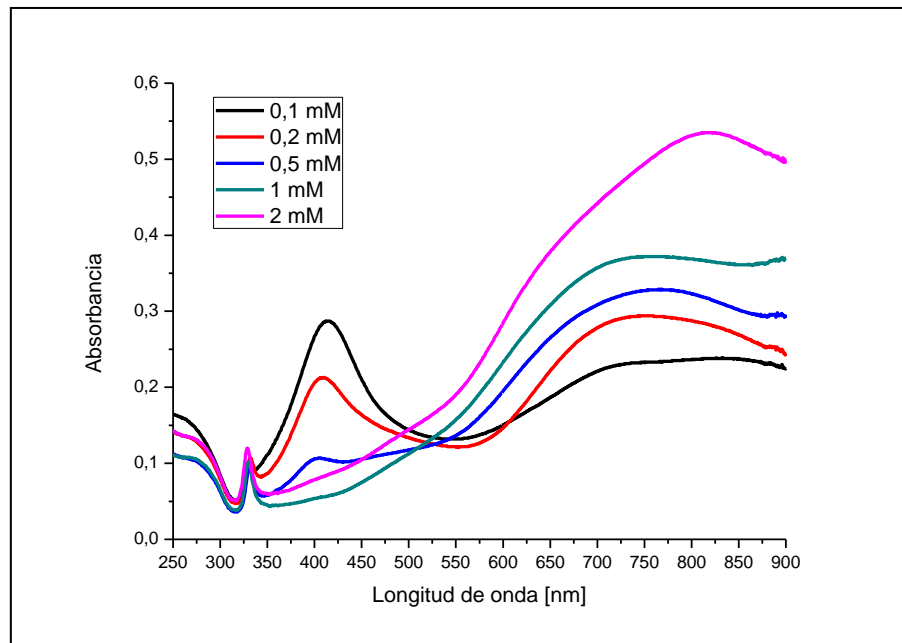


Figura 30. Espectros UV- Vis para las soluciones después de ser irradiadas durante 14 horas.



Cuando las soluciones se irradiaron durante 7 horas, para todas las concentraciones de TSC trabajadas se observó la presencia de nanopartículas triangulares y esféricas, sin embargo, a medida que la concentración de TSC aumentaba la presencia de nanopartículas esféricas disminuía, como lo demuestra la disminución de la banda a 414 nm. Adicionalmente, se observó que en el rango de concentraciones de TSC trabajado siempre hubo formación de nanopartículas esféricas.

Después de irradiar las soluciones durante 14 horas y con una concentración de TSC entre 0.1 y 0.5 mM se observó la presencia de nanopartículas triangulares y esféricas. Cuando se irradió durante el mismo tiempo y con una concentración de TSC entre 1 y 2 mM solamente nanopartículas triangulares se observaron. De esta manera, el tiempo y la concentración de TSC óptimos para la formación de nanoprismas de Ag fue 14 horas de irradiación y 1 mM de TSC.

En términos de coloración, cuando las soluciones fueron irradiadas durante 7 horas y una concentración de TSC de 0.1 mM, estas presentaron una

coloración verde, y cuando las soluciones se irradiaron durante 14 horas con una concentración de TSC de 1 mM, se observó una coloración azul sobre las soluciones. Las coloraciones son ilustradas en la figura 31.

Figura 31. Coloración de las nanopartículas sintetizadas.



6.3. SÍNTESIS *IN SITU* DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE PLATA SOBRE FIBRAS DE FIQUE

6.3.1. Proceso a temperatura ambiente

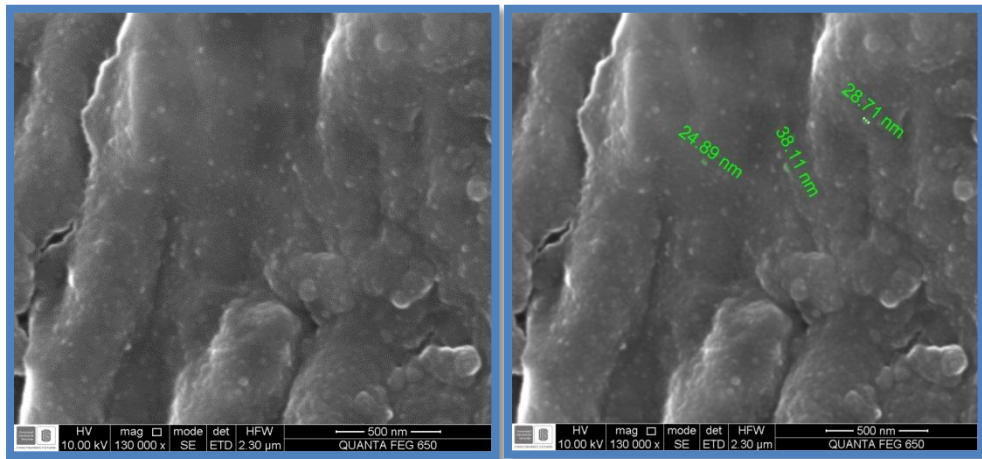
Al finalizar la síntesis *in situ* de nanopartículas anisotrópicas de plata por este método, las fibras no presentaron un cambio de coloración aparente como se muestra en la figura 32. De esta manera se pensó que no se formó nanopartículas anisotrópicas sobre la superficie de la fibra.

Figura 32. Fibras de fique después de la síntesis *in situ* de nanopartículas mediante el proceso a temperatura ambiente.



Para comprobar la hipótesis anteriormente descrita se analizó las fibras mediante microscopia electrónica de barrido. Los resultados se ilustran en la figura 33.

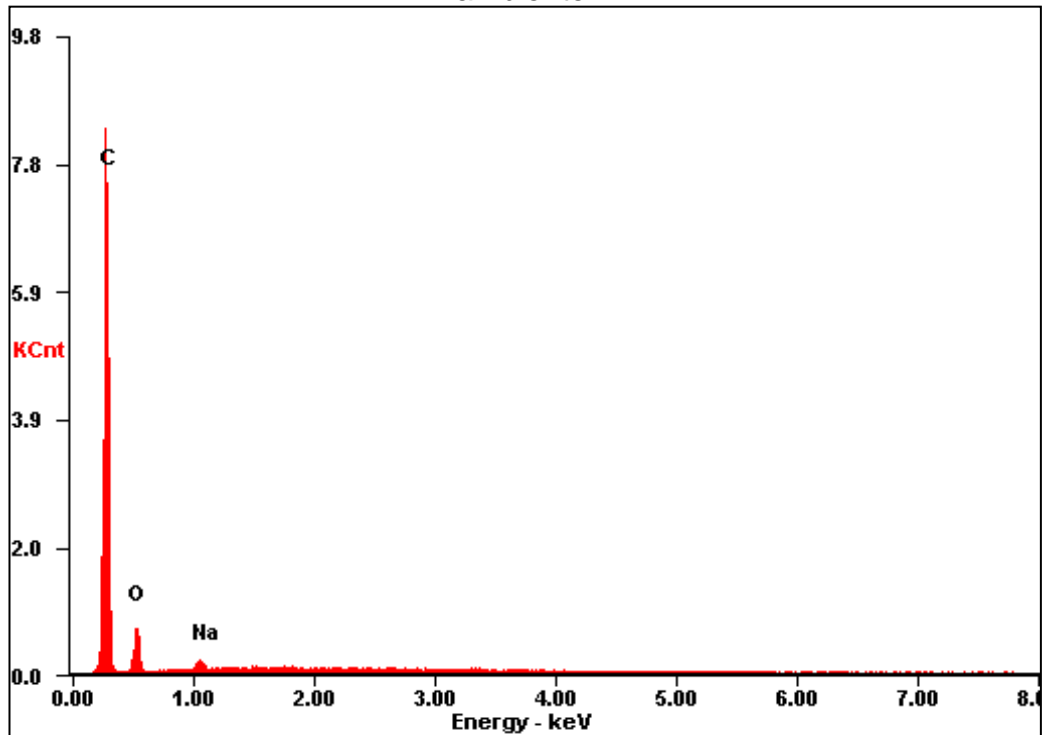
Figura 33. Microscopías electrónicas de las fibras de fique después de la síntesis *in situ* de nanopartículas mediante el proceso a temperatura ambiente.



El análisis de las imágenes microscópicas permitió deducir que solo nanopartículas de forma esféricas se depositaron sobre la superficie de las fibras. Las nanopartículas depositadas presentaron un tamaño entre 28.71 y 38.11 nm. Adicionalmente, se puede observar que las nanopartículas depositadas fueron pocas y se encontraban distribuidas sobre la superficie. Para determinar la cantidad de nanopartículas de Ag depositadas se analizaron las fibras mediante EDS como se observa en la figura 34.

Los análisis por EDS mostraron carbono y oxígeno que son los componentes presentes en las fibras de fique, debido a su alto contenido de celulosa [2]. Adicionalmente, se observó la presencia de sodio sobre la superficie de la fibra, debido a que el agente estabilizante de las nanopartículas fue citrato de sodio. Como se puede observar la presencia de nanopartículas de plata no fue detectable por este método, esto se debe principalmente a la poca cantidad de nanopartículas depositadas, que hizo que estas no fueran detectables.

Figura 34. Espectro de análisis elemental EDS de las fibras de fique después de la síntesis *in situ* de nanopartículas mediante el proceso a temperatura ambiente.



6.3.2. Proceso fotoinducido

Cuando se utilizó el proceso fotoinducido para la síntesis *in situ* de nanopartículas anisotrópicas de plata, las fibras de fique tampoco presentaron cambio de coloración aparente. Las fibras resultantes se muestran en la figura 35.

Figura 35. Fibras obtenidas después de la síntesis *in situ* de nanopartículas anisotrópicas de plata por el proceso fotoinducido.



Para determinar la morfología de las nanopartículas depositadas sobre la superficie de la fibra se analizaron por SEM. Los resultados se muestran en la figura 36.

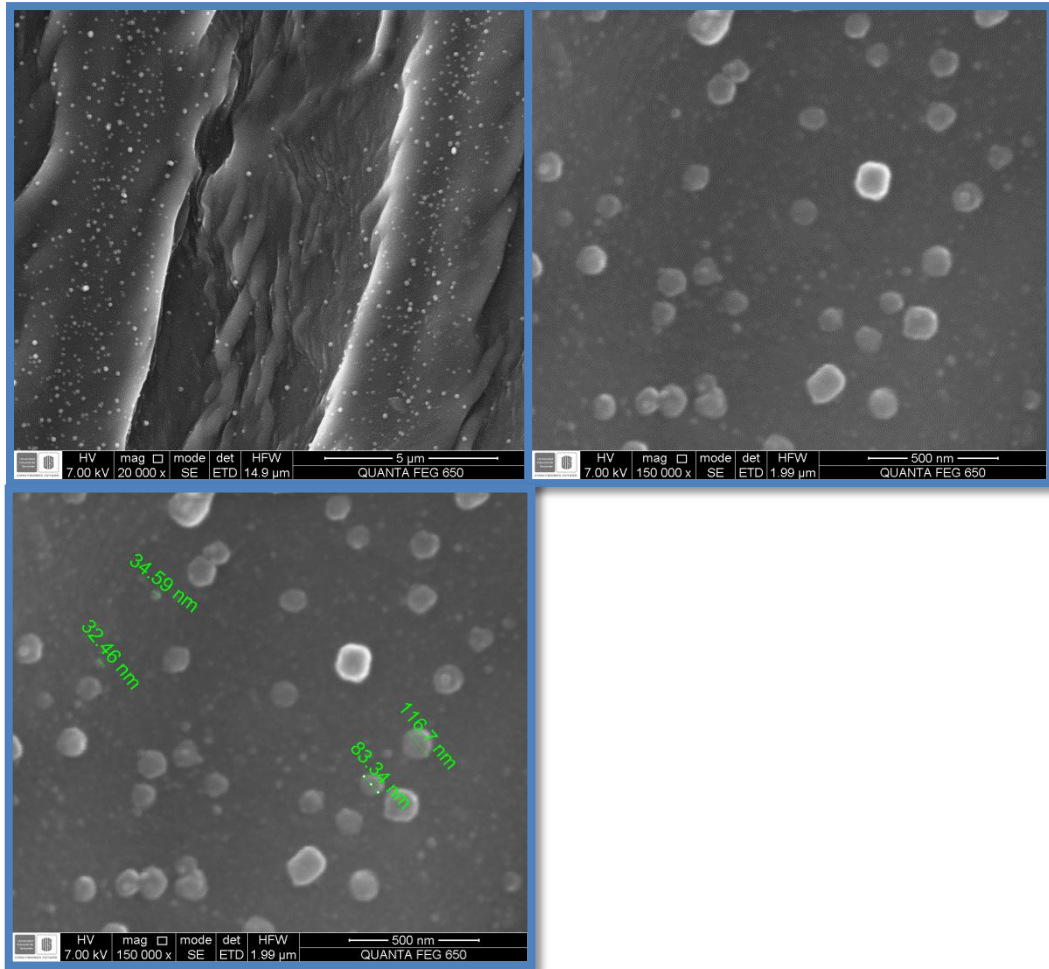
Los análisis por SEM permitieron demostrar que las nanopartículas depositadas sobre las fibras de fique presentaron morfología esférica, presentando un tamaño entre 32.46 y 116.7 nm. A diferencia de las nanopartículas sintetizadas por el proceso a temperatura ambiente, estas se encuentran más dispersas por la superficie de la fibra. Adicionalmente se puede observar que las nanopartículas sintetizadas por medio del proceso fotoinducido presentan un mayor tamaño que las sintetizadas a temperatura ambiente. Jia et al. [28] encontraron que cuando las *seeds* de plata presentaron un tamaño superior a 10 nm el proceso de fotoreducción solo conducía a un incremento en el tamaño de la nanopartícula, y no a un cambio en su forma. De la misma manera, encontraron que cuando las *seeds* de plata tenían un tamaño inferior a 10 nm la fotoreducción condujo a una formación de nanopartículas triangulares.

Los resultados obtenidos para la síntesis *in situ* por medio del proceso fotoinducido pueden ser similares a los reportados por Jia et al. [28], debido a que las nanopartículas presentaron un tamaño superior comparado con las obtenidas durante la síntesis *in situ* a temperatura ambiente.

Para corroborar la presencia de nanopartículas de plata sobre la superficie se realizaron análisis por EDS SEM. Los resultados se ilustran en la figura 37. De la misma manera que en el proceso a temperatura ambiente, los análisis por EDS arrojaron la presencia de carbono y oxígeno propios de la estructura de las fibras de fique. Además, se evidenció la presencia de sodio que se debe a las condiciones del experimento. Adicionalmente, se observó la presencia de cloro que puede pertenecer a un contaminante durante el proceso de síntesis,

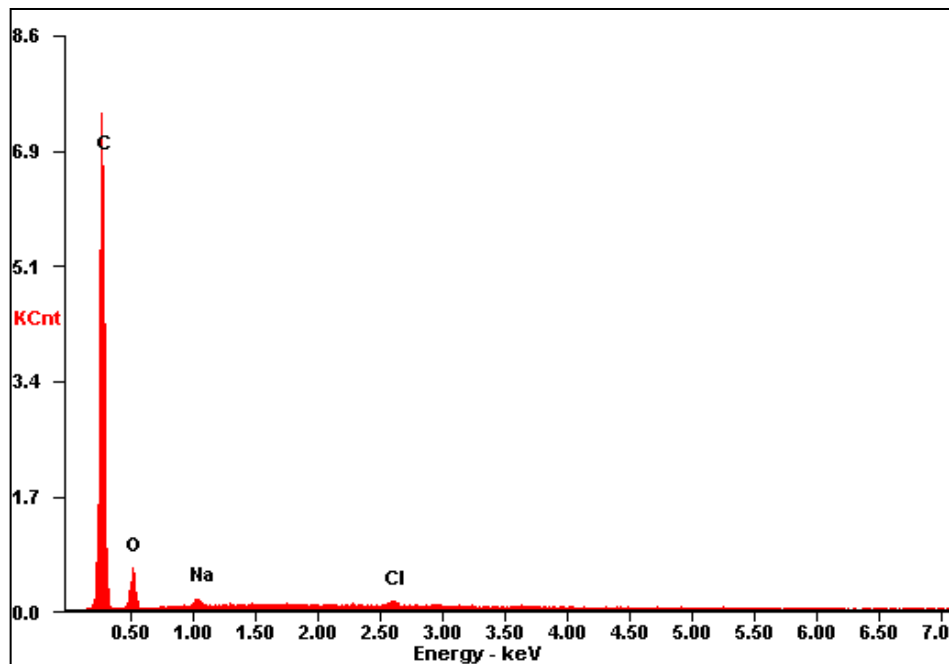
puesto que las condiciones experimentales no involucran compuestos con este tipo de elementos.

Figura 36. Imágenes microscópicas de las fibras de fique después de la síntesis *in situ* de nanopartículas anisotrópicas de plata por el proceso fotoinducido.



Como se puede observar, la presencia de plata tampoco fue observable durante la síntesis, esto es debido a las bajas concentraciones de nitrato de plata utilizadas durante la parte experimental (0.1 mM).

Figura 37. Espectro de análisis elemental EDS de las fibras de fique después de la síntesis *in situ* de nanopartículas mediante el proceso fotoinducido.



6.4. ADHESIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS SOBRE LAS FIBRAS DE FIQUE

6.4.1. Cationización de las fibras de fique

La cationización de la superficie de las fibras de fique se inició con la formación *in situ* de un intermediario epóxico, que se forma de la reacción entre el 3-cloro-2-hidroxipropil trimetil amonio (CHTAC) y el NaOH [29]. La segunda etapa en la cationización de las fibras de fique consiste en la formación de un grupo éter entre los grupos –OH de la celulosa y el intermediario epóxico, y así formar un grupo amonio cuaternario en el extremo de la fibra [29]. La reacción total se muestra en la figura 38.

Para la caracterización estructural de las fibras de fique cationizadas se utilizó espectroscopia infrarroja. El espectro resultante se observa en la figura 39.

Las fibras sin modificar muestran una banda alrededor de 3400 cm^{-1} asignada a la vibración de tensión de los grupos –OH de la celulosa. Las bandas

alrededor de 2900, 1375 y 1062 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de tensión del enlace C-H de los grupos $-\text{CH}_2$ de la celulosa [29]. Cuando las fibras se modificaron presentaron las mismas bandas que las fibras sin modificar, sin embargo, aparece una nueva banda alrededor de 1250 cm^{-1} que se debe a la vibración de tensión del enlace C-N, y otra banda alrededor de 1700 cm^{-1} característica de los grupos metilos del amonio [30, 31]. Adicionalmente, la banda alrededor de 1062 cm^{-1} sufrió un incremento debido a la incorporación de mas grupos $-\text{CH}_2$ sobre la superficie de la fibra. De esta manera se ha evidenciado la formación de grupos catiónicos sobre la superficie de las fibras.

Figura 38. Proceso de cationización de las fibras de fique.

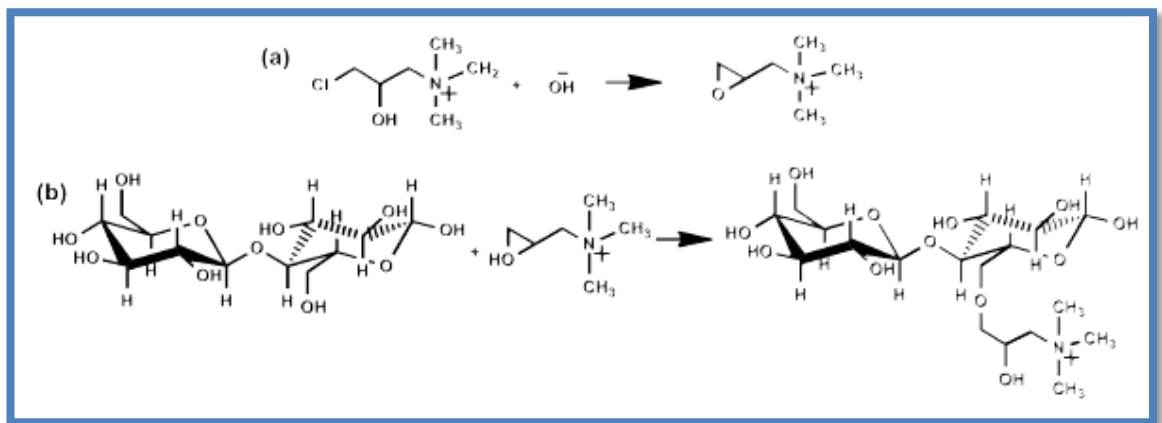
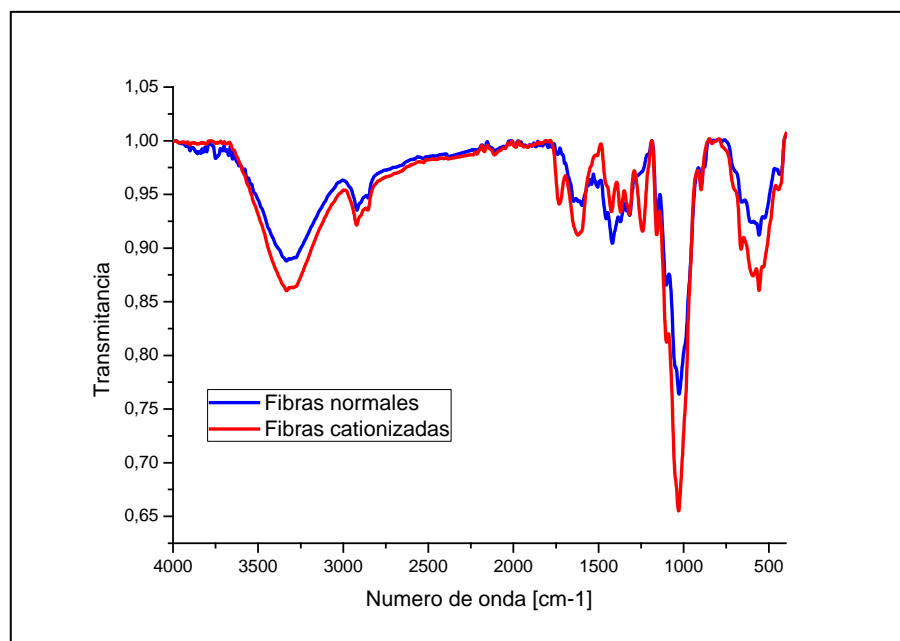


Figura 39. Espectro infrarrojo de las fibras cationizadas

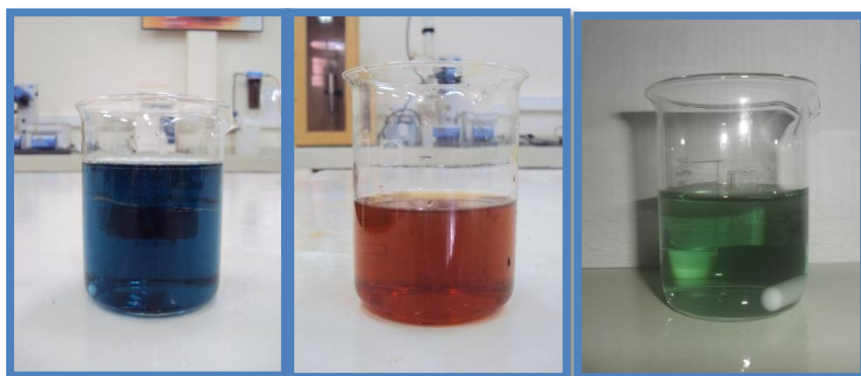


6.4.2. Ensamble de las nanopartículas sobre las fibras de fique

Para la adhesión de las nanopartículas anisotrópicas de plata sobre las fibras de fique se utilizaron las soluciones que se ilustran en la figura 40. La solución azul corresponde a nanoprismas de plata, la solución roja pertenece a nanodiscos de Ag, ambos sintetizados a temperatura ambiente, y la solución verde corresponde a una mezcla de nanoprismas y nanoesferas de Ag sintetizados mediante el método fotoinducido.

Para el ensamble de los nanoprismas de Ag se dispuso un gramo de fibra cationizada en diferentes cantidades de solución y a diferentes tiempos de inmersión como se ilustra en la tabla 7.

Figura 40. Nanopartículas sintetizadas para el ensamble sobre las fibras de fique.

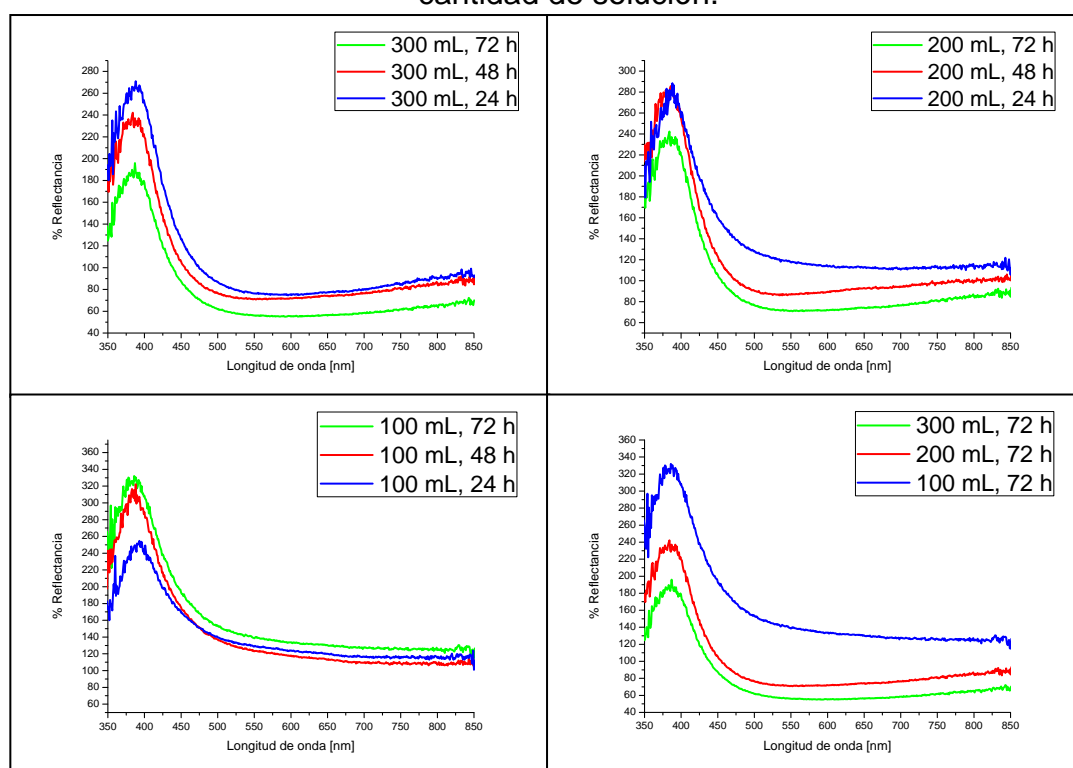


Para determinar la cantidad de solución y el tiempo óptimo de ensamble se tomaron los espectros de reflectancia difusa y se compararon. Los espectros se muestran en la figura 41.

Tabla 7. Formulaciones para el ensamble de nanoprismas de Ag sobre las fibras de fique.

Muestra	Cantidad de solución	Tiempo de inmersión
1	100 mL	24 horas
2	100 mL	48 horas
3	100 mL	72 horas
4	200 mL	24 horas
5	200 mL	48 horas
6	200 mL	72 horas
7	300 mL	24 horas
8	300 mL	48 horas
9	300 mL	72 horas

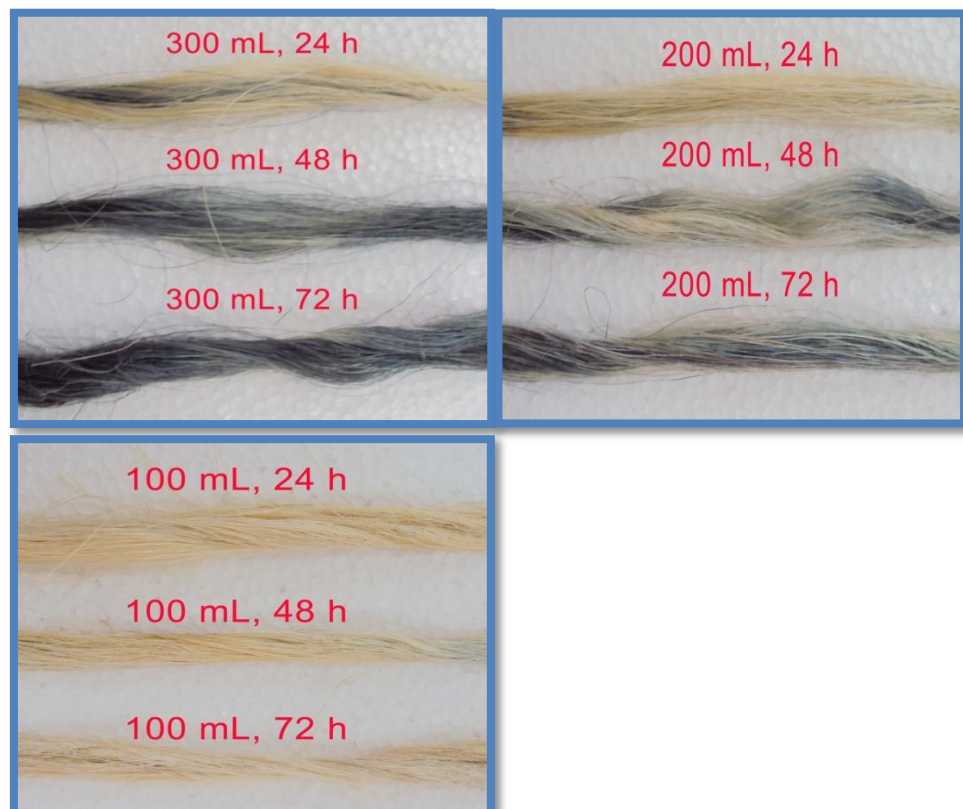
Figura 41. Espectros de reflectancia difusa a diferentes tiempos de inmersión y cantidad de solución.



Como se puede observar por los análisis de reflectancia difusa, cuando se mantuvo las fibras durante 72 horas en las soluciones se apreció un mínimo de reflectancia, lo que indica que se ha depositado una mayor cantidad de material absorbente, en este caso nanoprismas de Ag. De esta manera se pudo determinar que el tiempo óptimo para el ensamble de nanoprismas de Ag fue 72 horas. Así mismo, se pudo observar que la cantidad apropiada de solución de nanoprismas de Ag fue 300 mL.

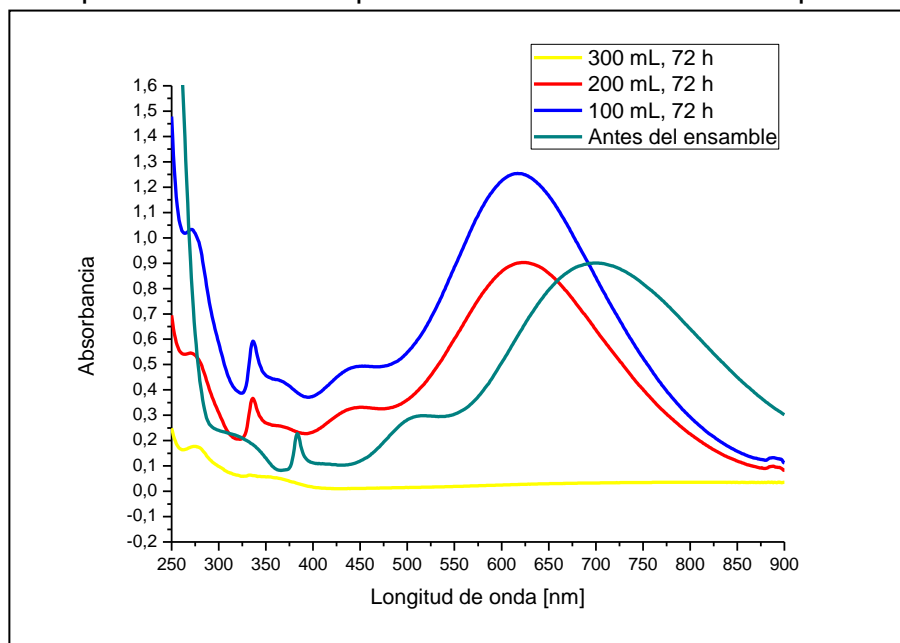
Por otra parte, cuando las fibras fueron sumergidas sobre las soluciones de nanoprismas de plata, estas adquirieron la coloración que exhibían las soluciones. Las fotografías de las fibras después del ensamble de las nanopartículas se muestran en la figura 42.

Figura 42. Fibras de fique después de la adhesión de nanoprismas de Ag.



Adicionalmente, se tomaron los espectros UV-Vis de las soluciones de nanoprismas de plata después del ensamble de las nanopartículas. Los espectros se ilustran en la figura 43. Como se puede observar después de mantener las fibras de fique durante 72 horas en una solución de 300 mL las bandas características de los nanoprismas de Ag desaparecen, lo que indicó que todas las nanopartículas sintetizadas se adhirieron sobre la superficie de la fibra [32].

Figura 43. Espectros UV-Vis después del ensamble de los nanoprismas de Ag.



Finalmente, para comprobar la morfología y el tamaño de las nanopartículas sobre la superficie de las fibras se analizaron por microscopía electrónica de barrido. Los resultados se observan en la figura 44. Como se observa en las micrografías, las nanopartículas absorbidas por las fibras de fique presentan una morfología triangular con tamaños entre los 30 y 40 nm. Lo que evidencia que las nanopartículas no presentaron cambio en su forma durante el proceso de absorción [32].

Para determinar la presencia de nanopartículas de plata, se realizaron análisis por EDS SEM como se ilustra en la figura 45. Estos análisis permitieron determinar la presencia de plata sobre la superficie. El pico correspondiente a la plata se ve muy disminuido debido a la baja concentración de nitrato de plata utilizado durante la síntesis. Adicionalmente, el pico correspondiente al elemento plata también se ve disminuido debido a su relación con la señal del carbono, es decir, si la señal del carbono fuese menos intensa, la señal de la plata sería más detectable.

Figura 44. Imágenes microscópicas de las fibras de fique después del ensamble de nanoprismas de Ag.

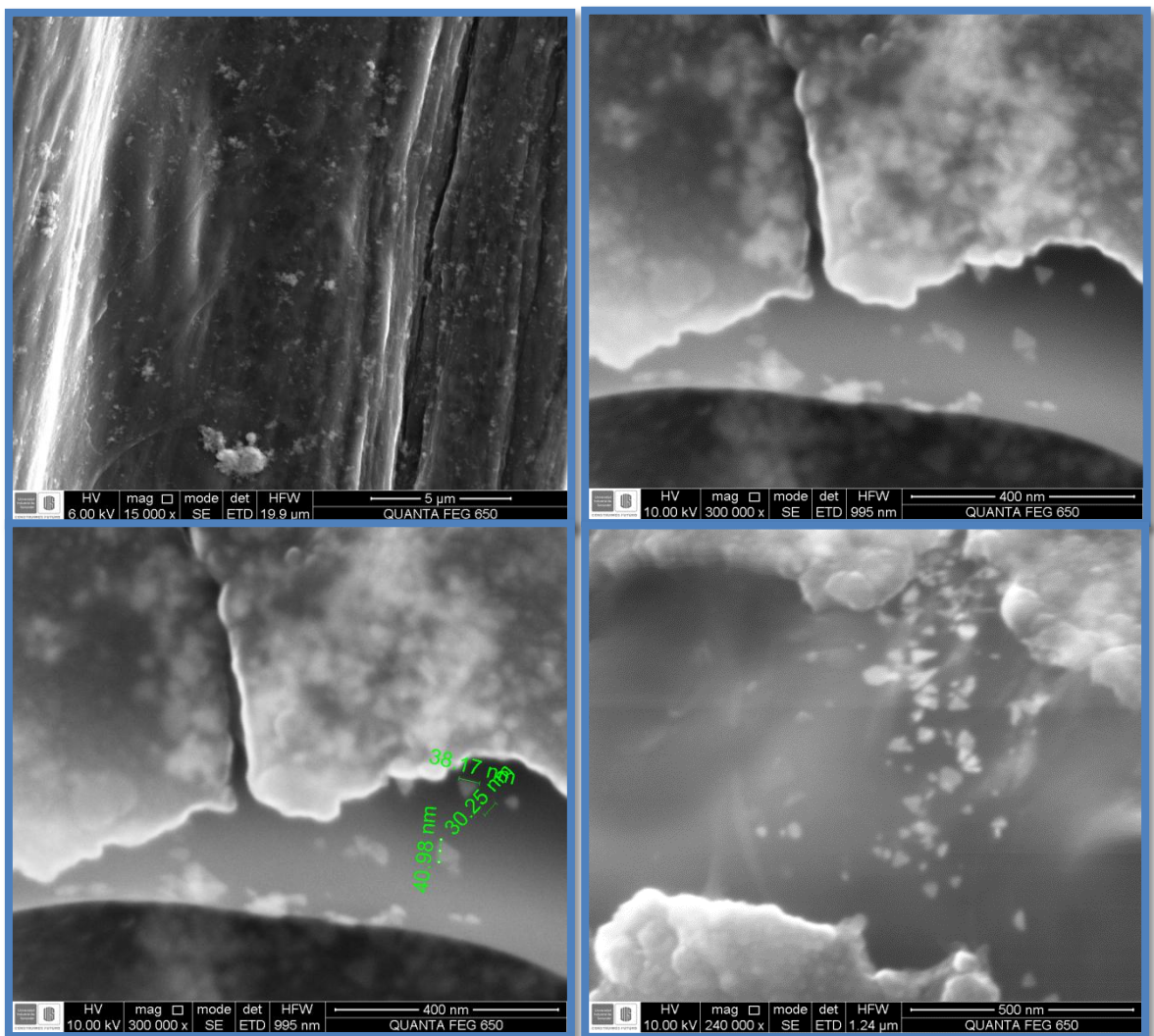
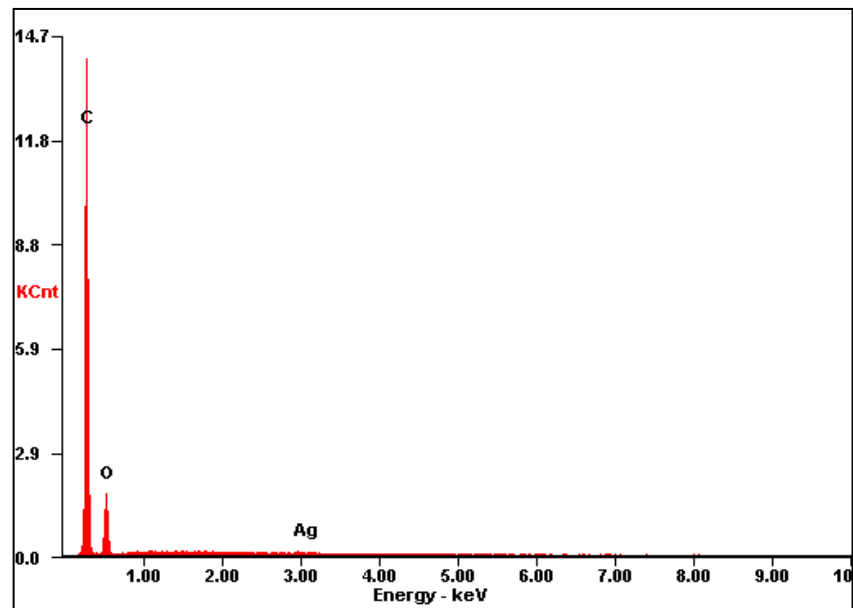


Figura 45. Análisis EDS de la superficie de las fibras después del ensamble de nanoprismas de Ag.



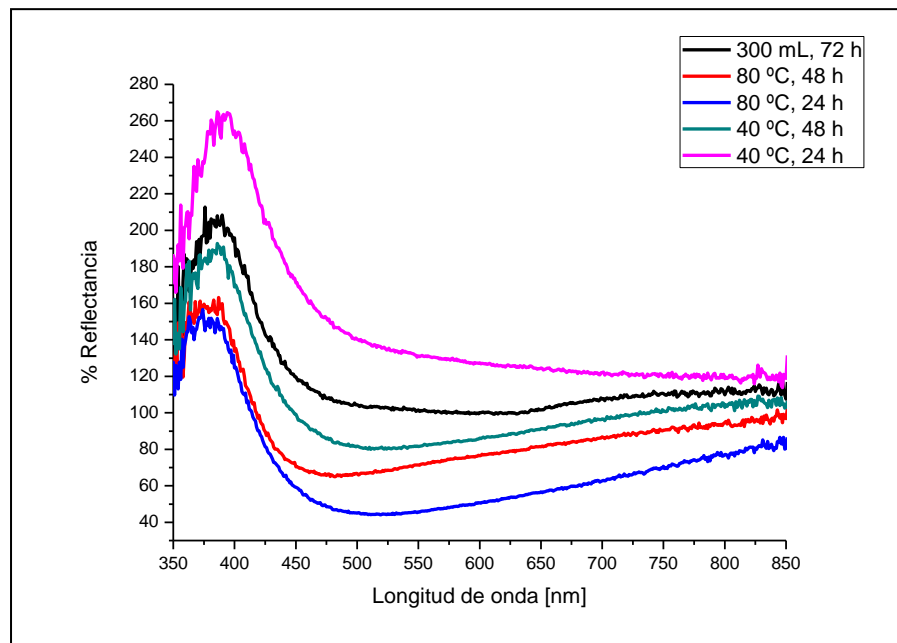
Para el ensamble de los nanodiscos de Ag se utilizó un método a dos temperaturas diferentes, puesto que a temperatura ambiente las fibras no cambiaron su coloración, incluso cuando se dejaron en 300 mL de solución por 72 horas. En esta ocasión, se dispuso un gramo de fibras cationizadas en 300 mL de solución, variándose la temperatura y el tiempo de inmersión como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Formulaciones para el ensamble de nanodiscos de Ag sobre las fibras de fique.

Muestra	Temperatura	Tiempo
1	40 °C	24 horas
2	40 °C	48 horas
3	80 °C	24 horas
4	80 °C	48 horas

La temperatura y el tiempo óptimo de ensamble se determinaron mediante los espectros de reflectancia difusa. Los resultados se indican en la figura 46.

Figura 46. Espectros de reflectancia difusa de las fibras de fique después del ensamble de nanodiscos de Ag.



Los análisis por reflectancia difusa permitieron concluir que la mayor cantidad de nanodiscos de Ag depositados sobre la superficie de las fibras sucedió cuando la temperatura fue 80 °C durante 24 horas de inmersión. Esto se vio reflejado en el mínimo de reflectancia que presenta estas condiciones. Cuando la temperatura estuvo en 80 °C durante 48 horas el mínimo de reflectancia fue mayor que durante 24 horas, esto posiblemente se deba a que al estar la solución durante tanto tiempo a esta temperatura esta se evapora y no alcanza a darse la interacción entre la superficie de la fibra y las nanopartículas.

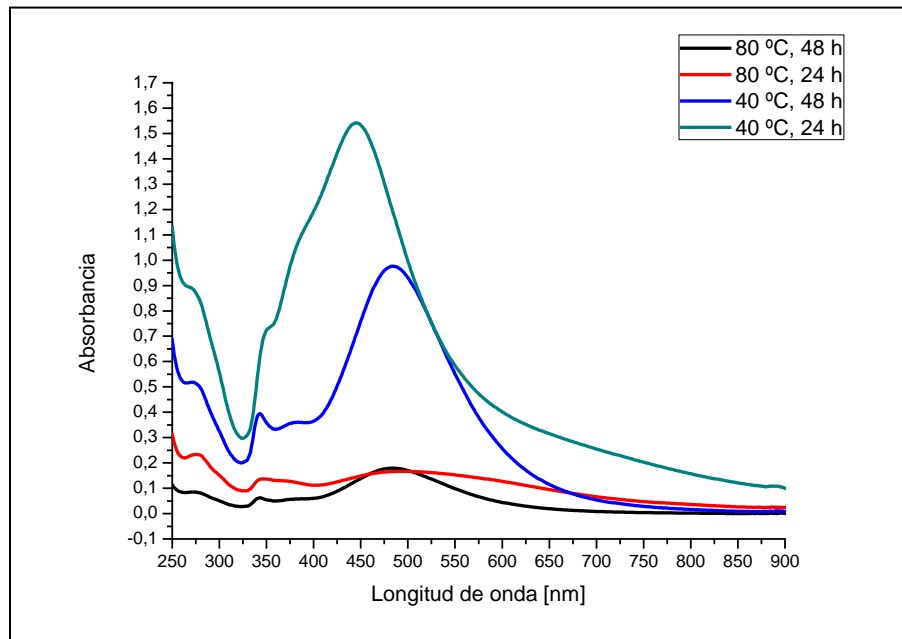
De la misma manera que en el ensamble de nanoprismas de Ag, las fibras adquirieron las propiedades ópticas de la solución. En la figura 47 se observa las imágenes de las fibras después del ensamble.

Así mismo, se tomaron los espectros UV-Vis de las soluciones de nanodiscos de plata después del ensamble sobre las fibras de fique. Los espectros se muestran en la figura 48.

Figura 47. Fibras de fique después del ensamble de nanodiscos de Ag.



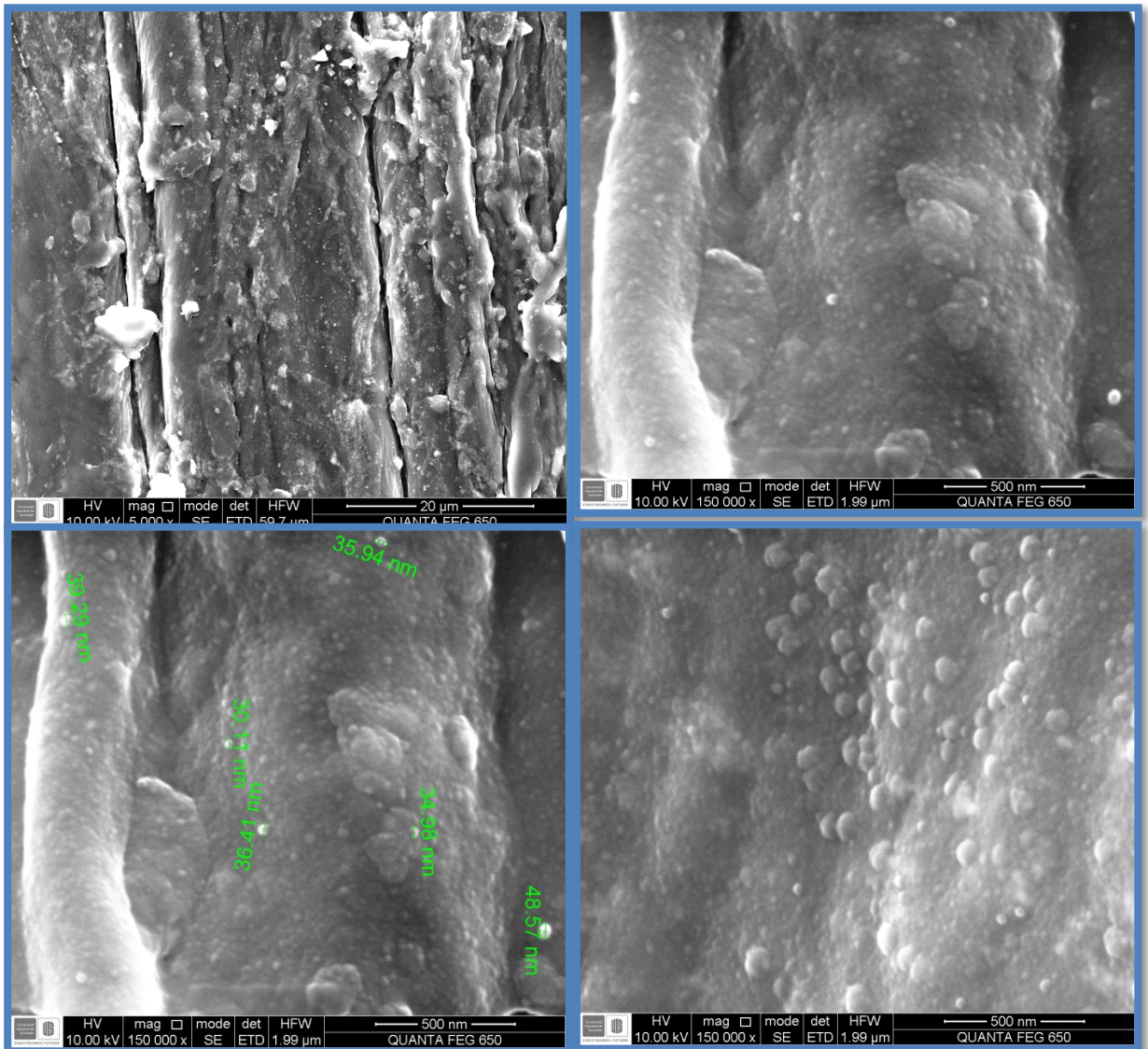
Figura 48. Espectros UV-Vis de los nanodiscos de Ag después del ensamble.



Estos resultados mostraron que efectivamente la mayor cantidad de nanopartículas depositadas sobre las fibras de fique sucedió cuando la temperatura fue 80 °C y el tiempo 24 h, puesto que a estas condiciones no se observaron nanopartículas residuales en la solución final.

La forma y el tamaño de las nanopartículas sobre la superficie de la fibra se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido SEM. Los resultados se muestran en la figura 49.

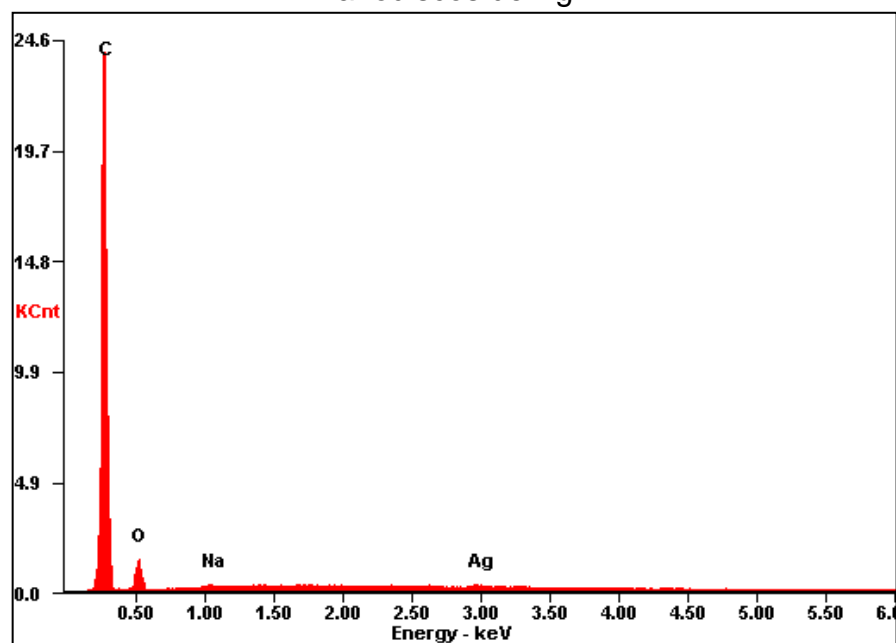
Figura 49. Imágenes microscópicas de la superficie de las fibras después de la absorción de nanodiscos de Ag.



Por medio de estos análisis, se pudo comprobar que las nanopartículas presentaron formas de esferas y discos, que hacen que las fibras presenten coloración naranjada. Adicionalmente, el tamaño de las nanopartículas se determinó entre 30 y 48 nm.

Finalmente, se comprobó la presencia de nanopartículas de plata por medio de EDS SEM. El espectro se ilustra en la figura 50.

Figura 50. Espectro EDS de la superficie de la fibra después del ensamble de nanodiscos de Ag.

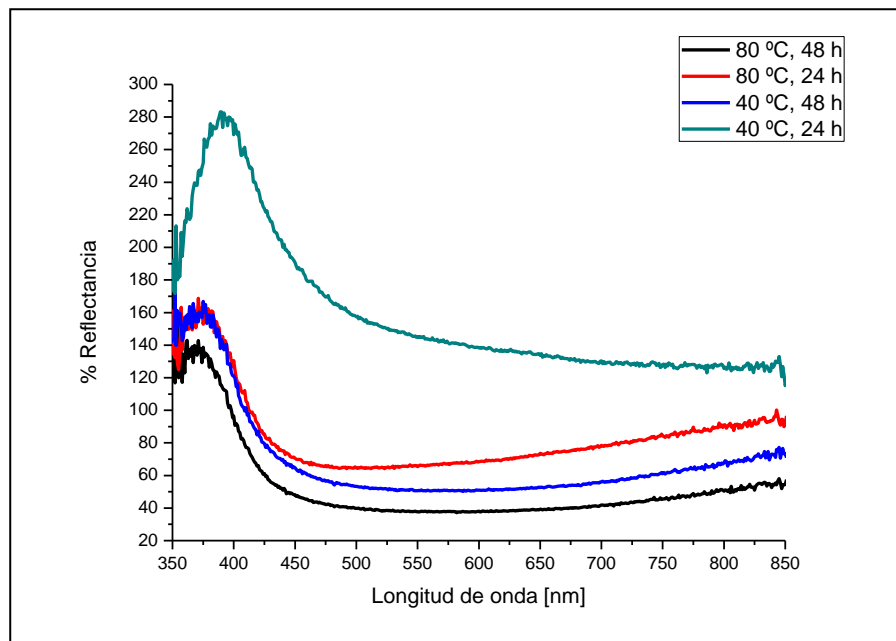


En el espectro se observó el pico correspondiente a los componentes de la fibra de fique, adicionalmente apareció sodio que se debe a las condiciones del experimento. También se pudo determinar que la presencia de nanopartículas de plata sobre las fibras.

La última solución que se ensambló sobre la superficie de las fibras, fueron las soluciones que presentaron una mezcla de nanoprismas y nanoesféras de plata. Para ello se utilizó las mismas formulaciones utilizadas durante el ensamble de nanodiscos de plata (tabla 8).

Para determinar la temperatura y el tiempo óptimo de ensamble se analizaron las fibras mediante espectroscopia de reflectancia difusa. Los espectros se observan en la figura 51.

Figura 51. Espectros de reflectancia difusa de las fibras de fique después del ensamble de las nanopartículas de Ag.



Los resultados arrojaron que la temperatura y tiempo de inmersión óptimos fue 80 °C y 48 horas respectivamente. Sin embargo, la diferencia entre el mínimo de reflectancia entre las fibras expuestas a 80 °C durante 24 y 48 h es poca, pero cuando las fibras fueron expuestas a 40 °C y 24 horas se observó poca deposición de nanopartículas sobre la superficie de la fibra.

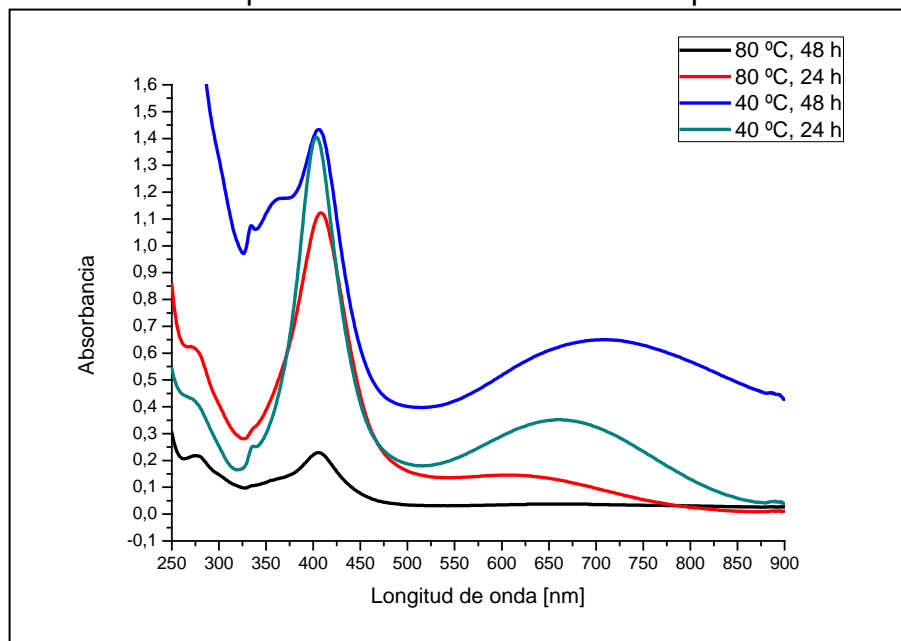
Las imágenes de las fibras de fique después de la adhesión de las nanopartículas se muestran en la figura 52, y los espectros UV-Vis de las soluciones después de la adhesión se ilustran en la figura 53.

Estos resultados confirmaron que cuando las fibras de fique se sumergieron en la solución de nanopartículas durante 80 °C y 48 horas se dio la mayor cantidad de nanopartículas absorbidas por la superficie de la fibra.

Figura 52. Fibras de fique después del ensamble de las nanopartículas.



Figura 53. Espectros UV-Vis de la soluciones después de la adhesión de las nanopartículas sobre las fibras de fique.



Finalmente, se determinó la forma y el tamaño de las nanopartículas depositadas mediante SEM, y se determinó la presencia de nanopartículas de plata utilizando EDS SEM. Los resultados se muestran en las figuras 54 y 55.

Figura 54. Microscopias de la superficie de las fibras después de la absorción de nanopartículas de plata.

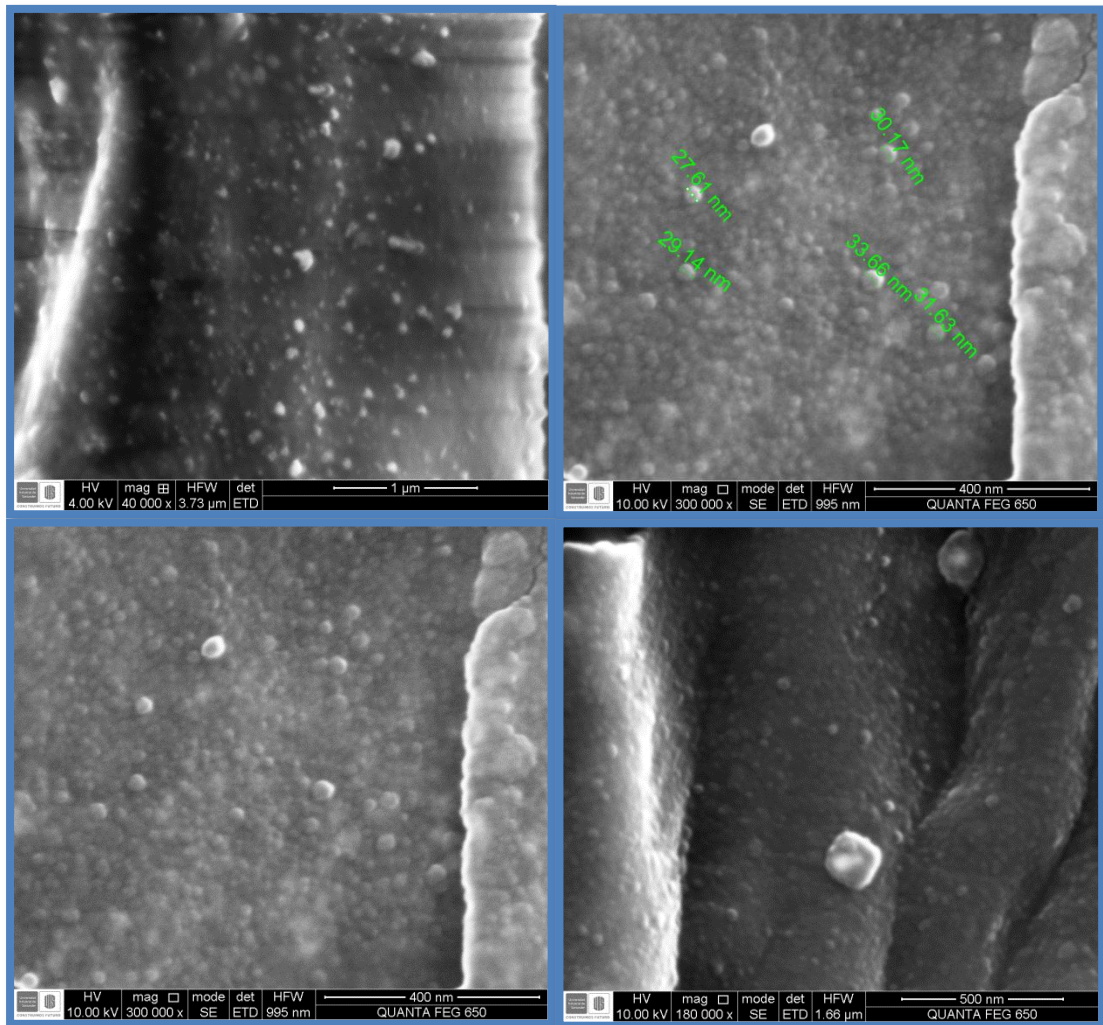
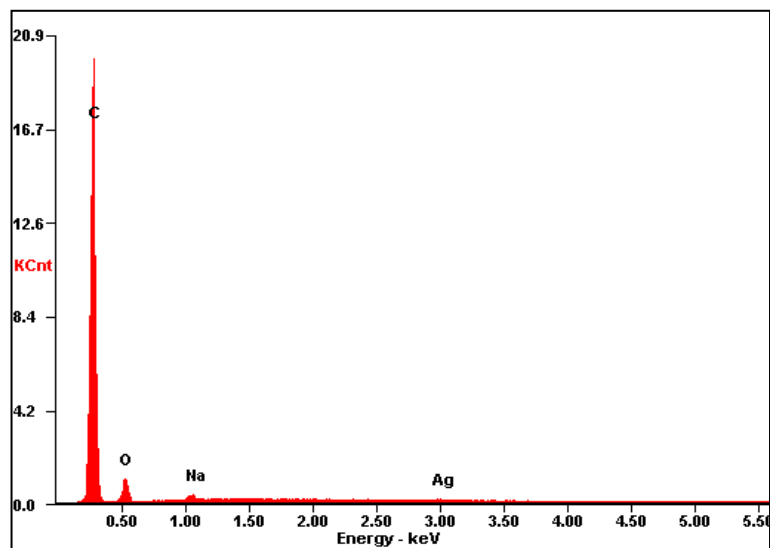


Figura 55. Espectro EDS de las fibras después de la adhesión de



Los resultados de SEM mostraron que la mayoría de las nanopartículas depositadas sobre la superficie presentaron forma esférica con tamaños entre 27 y 33 nm, sin embargo, se pueden precisar pequeñas cantidades de nanopartículas con geometría triangular. Adicionalmente, el espectro EDS mostro la presencia de nanopartículas de plata sobre la superficie de las fibras.

7. CONCLUSIONES

Es posible sintetizar nanopartículas anisotrópicas de plata en fase acuosa, variando parámetros experimentales que conllevan a un cambio de tamaño o morfología sobre las nanopartículas.

El cambio en la morfología o tamaño de las nanopartículas sintetizadas en fase acuosa se ve reflejado con las propiedades ópticas que estas presentan. Así, es posible obtener soluciones de nanopartículas con diferentes coloraciones.

La síntesis *in situ* de nanopartículas anisotrópicas de plata sobre las fibras de fique no fue exitosa mediante la metodología que se empleó.

Las fibras de fique funcionan como un efectivo sustrato para la introducción de grupos positivos sobre su superficie, siendo posible la obtención de fibras de fique cationizadas.

Las fibras de fique cationizadas actúan como una efectiva matriz para la adhesión de nanopartículas anisotrópicas de plata. Esta adhesión se da mediante interacciones electrostáticas entre la superficie positiva de las fibras y los grupos citratos que estabilizan las nanopartículas sintetizadas en solución.

Las nanopartículas depositadas sobre las fibras de fique conservaron el tamaño y forma que presentaban durante la síntesis en fase acuosa. De esta manera, el proceso de absorción no altera las características de las nanopartículas.

La cantidad de solución, el tiempo de inmersión y la temperatura son factores que afectan considerablemente el proceso de absorción de nanopartículas sobre las fibras de fique.

Luego del proceso de absorción de las nanopartículas, las fibras de fique presentan las mismas propiedades ópticas que presentan las nanopartículas en fase acuosa. Así, es posible obtener fibras coloreadas al modificar su superficie con nanopartículas anisotrópicas de plata.

Finalmente se comprobó que el material depositado sobre la superficie de las fibras si corresponde a nanopartículas de plata, aunque en baja proporción.

8. RECOMENDACIONES

Se recomienda una investigación más profunda en la síntesis *in situ* de nanopartículas anisotrópicas de plata sobre las fibras de fique, con el fin de obtener procesos de coloración más efectivos y duraderos.

Se recomienda una investigación acerca de las propiedades antibacteriales de las fibras de fique en función de la forma de las nanopartículas depositadas sobre su superficie.

Se recomienda realizar las pruebas mecánicas a las fibras de fique obtenidas con el fin de estudiar su resistencia y elasticidad.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Las fibras naturales – Año Internacional de las Fibras Naturales 2009. <<http://www.naturalfibres2009.org/es/fibras/index.html>> [Consultado: 10 de noviembre del 2012].
- [2] GUÍA AMBIENTAL DEL SECTOR FIQUERO. Ministerio de Ambiente, Viviendo y Desarrollo Territorial. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Departamento Nacional de Planeación. Segunda Edición, 2006, Bogotá D.C.
- [3] Experimento Fique. Biodiversity Reporting Awards 2. <<http://www.biodiversityreporting.org/article.sub?docId=8235&c=Colombia&cRef=Colombia&year=2004>> [Consultado: 20 de enero de 2012].
- [4] ALEMAN, L. Tesis de maestría. Evaluación de la esterificación sobre la cascarilla de arroz como estrategia para experimentar la capacidad de remoción de colorante rojo básico 46. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. 17-18, 2012.
- [5] TANG, B.; WANG, J.; XU, S.; AFRIN, T.; XU, W.; SUN, L.; WANG, X. Application of anisotropic silver nanoparticles: Multifunctionalization of wool fabric. Journal of Colloid and Interface Science 2011, Vol. 356, p. 513-518.
- [6] DUJARDIN, E. Plasmonic Nanoparticle Networks. Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots, p. 27-2 – 27-4.
- [7] WEI, A. Metal Nanoparticle Ensembles: Collective Optical Properties. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 2004.
- [8] CASTELLANOS, L. Tesis de pregrado. Síntesis in-situ de nanopartículas de oro en fibras de fique y efecto de la cationización superficial en la deposición de las nanopartículas. Universidad Industrial de Santander. 2011.

- [9] LANCE, K.; CORONADO, E.; ZHAO, L.; SCHATZ, G. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* 2003, Vol. 107, p. 668-677.
- [10] DONG, H.; HINESTROZA, J. Metal Nanoparticles on Natural Cellulose Fibers: Electrostatic Assembly and In Situ Synthesis. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2009, Vol. 1, No. 4, p. 797-803.
- [11] POOLE, J.; OWENS, F. *Introducción a la nanotecnología*. Editorial Reverté 2007, p. 79-80.
- [12] KHOLOUD, M.; EL-NOUR, A.; EFTAIHA, A.; AL-WARTHAM, A.; AMMAR, R. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry* 2010, Vol. 3, p. 135–140.
- [13] AHMED, N.; EL-SHISHTAWY R. The use of new technologies in coloration of textile fibers. *J Mater Sci* 2010, Vol. 45, p. 1143–1153.
- [14] MONJE, M. Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. *An. Quím* 2009, Vol. 105(1), p. 33–41.
- [15] MÉTRAUX, G.; MIRKIN, C. Rapid thermal synthesis of silver nanoprisms with chemically tailorable thickness. *Adv. Mater.* 2005, Vol. 17, No. 4, p. 412-414.
- [16] WU, X.; REDMOND, P.; LIU, H.; CHEN, Y.; STEIGERWALD, M.; BRUS, L. Photovoltage Mechanism for Room Light Conversion of Citrate Stabilized Silver Nanocrystal Seeds to Large Nanoprisms. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, Vol. 130, p. 9500–9506.

[17] ZHANG, Q.; LI, L.; GOEBL, J.; LU, Z.; YIN, Y. A Systematic Study of the Synthesis of Silver Nanoplates: Is Citrate a “Magic” Reagent?. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, Vol. 133, p. 18931–18939.

[18] LEE, B.; HSU, M.; HSU, Y.; LO, C.; HUANG, C. A Facile Method To Obtain Highly Stable Silver Nanoplate Colloids with Desired Surface Plasmon Resonance Wavelengths. *J. Phys. Chem. C* 2010, Vol. 114, p. 6222–6227.

[19] AN, J.; TANG, B.; ZHENG, Z.; ZHOU, J.; DONG, F.; XU, S.; WANG, Y.; ZHAO, B.; XU, W. Sculpturing Effect of Chloride Ions in Shape Transformation from Triangular to Discal Silver Nanoplates. *J. Phys. Chem. C* 2008, Vol. 112, p. 15176–15182.

[20] JIA, H.; XU, W.; AN, J.; LI, D.; ZHAO, B. A simple method to synthesize triangular silver nanoparticles by light irradiation. *Spectrochimica Acta Part A* 2006, Vol. 64, p. 956–960.

[21] TANG, B.; XU, S.; AN, J.; ZHAO, B.; XU, W. Photoinduced Shape Conversion and Reconstruction of Silver Nanoprisms. *J. Phys. Chem. C* 2009, Vol. 113, p. 7025–7030.

[22] TANG, B.; TAO, J.; XU, S.; WANG, J.; HURREN, C.; XU, W.; SUN, L.; WANG X. Using hydroxy carboxylate to synthesize gold nanoparticles in heating and photochemical reactions and their application in textile colouration. *Chemical Engineering Journal* 2011. Vol. 172, p. 601– 607.

[23] TANG, B.; ZHANG, M.; HOU, X.; LI, J.; SUN, L.; WANG, X. Coloration of Cotton Fibers with Anisotropic Silver Nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, Vol. 51, p. 12807–12813.

- [24] ROH, J.; PARK, E.; PARK, K.; YI, J.; KIM, Y. Fast preparation of citrate-stabilized silver nanoplates and its nanotoxicity. *Korean J. Chem. Eng.* 2010, Vol. 27, p. 1897-1900.
- [25] MILLSTONE, J.; HURST, S.; MÉTRAUX, G.; CUTLER, J.; MIRKIN, C. Colloidal Gold and Silver Triangular Nanoprisms. *small* 2009, Vol. 5, No. 6, p. 646–664.
- [26] DONG, X.; JI, X.; WU, H.; ZHAO, L.; LI, J.; YANG, W. Shape Control of Silver Nanoparticles by Stepwise Citrate Reduction. *J. Phys. Chem. C* 2009, Vol. 113, p. 6573–6576.
- [27] TANG, B.; AN, J.; ZHENG, X.; XU, S.; LI, D.; ZHOUG, J.; ZHAO, B.; XU, W. Silver Nanodisks with Tunable Size by Heat Aging. *J. Phys. Chem. C* 2008, Vol. 112, p. 18361–18367.
- [28] JIA, H.; ZENG, J.; AN, J.; SONG, W.; XU, W.; ZHAO, B. Preparation of triangular and hexagonal silver nanoplates on the surface of quartz substrate. *Thin Solid Films* 2008, Vol. 516, p. 5004–5009.
- [29] SKOOG, D.; HOLLER, F.; NIEMAN, T. *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill. Ed. 5. Madrid. p. 440-444.
- [30] SONG, Y.; SUN, Y.; ZHANG, X.; ZHOU, J.; ZHANG, L. Homogeneous Quaternization of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solutions as Gene Carriers. *Biomacromolecules* 2008, Vol. 9, p. 2259–2264
- [31] KHALIL-ABAD, M.; YAZDANSHENAS, M.; NATEGHI, M. Effect of cationization on adsorption of silver nanoparticles on cotton surfaces and its antibacterial activity. *Cellulose* 2009, Vol. 16, p. 1147–1157.

[32] TANG, B.; WANG, J.; XU, S.; AFRIN, T.; TAO, J.; XU, W.; SUN, L.; WANG, X. Function improvement of wool fabric based on surface assembly of silica and silver nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 2012, Vol.185–186, p. 366–373.

ANEXO A: MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

Tabla 1. Reactivos usados durante la investigación.

Reactivo	Pureza	Fuente
AgNO₃	99.0 %	Carlo Erba
Citrato Trisódico	99.0 %	Merck
NaBH₄	99.0 %	Merck
KCl	99.0 %	Merck
CHTAC	60.0 %	Sigma Aldrich
NaOH	99.0 %	Merck

Tabla 2. Equipos de laboratorio usados durante la investigación.

Equipo	Marca	Fuente
Baño de ultrasonido (40 kHz, 10 W)	Bransonics	UIS
Espectrofotómetro UV-Vis con aditamento de reflectancia difusa	Shimadzu modelo 2401 PC	UIS
Espectrofotómetro IR con aditamento de reflectancia total atenuada	Bruker modelo Tensor 27	UIS
Equipo de dispersión de luz dinámica	Zetasizer Nano ZS90	UIS
Microscopio de barrido de electrones	QUANTA FEG 650	UIS