



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EMPLEANDO  
COPOLÍMEROS DE BLOQUE (F127 Y P103)

Tesis para obtener el título de

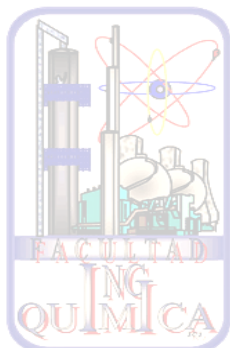
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JOSÉ ANTONIO VÉLEZ MARTÍNEZ

DIRECTOR DE TESIS: DRA. NANCY TEPALE OCHOA

CO-DIRECTOR DE TESIS: DRA. VALERIA JORDANA GONZALEZ CORONEL



PUEBLA, PUE.

ABRIL DE 2015



Oficio No. FIQ/AC/180/2015  
Asunto: Prórroga aprobación  
del Registro de Tema de Tesis

C. JOSÉ ANTONIO VÉLEZ MARTÍNEZ  
PASANTE DE LA LICENCIATURA  
EN INGENIERÍA QUÍMICA  
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle de la Prórroga del Registro de Tema de Tesis Profesional de la Licenciatura en Ingeniería en Química cuyo Título es el siguiente:

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EMPLEANDO COPOLÍMEROS TRIBLOQUE (F127 Y P103)”

#### INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	MARCO TEÓRICO
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSION  
BIBLIOGRAFÍA

Directora de Tesis: Dra. Nancy Tepale Ochoa

Lo cuál me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será ÚNICAMENTE POR TRES MESES A PARTIR DEL 7 DE FEBRERO DE 2015 AL 7 DE MAYO DE 2015

Atentamente  
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”  
H. Puebla de Z., 10 de febrero del 2015

M.I.C MA. GPE. TITAYAZO SEZ E. DE LOS MONTE  
SECRETARIA ACADÉMICA



C.c.p. Directora de Tesis: Dra. Nancy Tepale Ochoa.  
Archivo.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Eric Flores, del laboratorio de Nanocatálisis Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, por su contribución para el análisis de TEM. A los técnicos que hicieron posible las mediciones: Francisco Ruiz y Jaime Mendoza.

Este trabajo fue desarrollado gracias al apoyo de la **Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado** (VIEP) de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP). Programa Institucional de Fomento a la Investigación y a la Consolidación de Cuerpos Académicos.

A la **Secretaría de Educación Pública** (SEP), **Programa de Mejoramiento del Profesorado** (PROMEP) junto con la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla clave: PROMEP/103.5/13/9351, nombre de la red: Fluidos Complejos y el cuerpo académico BUAP-CA-232 Desarrollo de Materiales y Procesos Químicos.

**EL PRESENTE TRABAJO FUE PRESENTADO EN LOS SIGUIENTES CONGRESOS**

Participación en el XXXV encuentro nacional y IV congreso internacional de la AMIDIQ, que se realizó del 5 al 9 de mayo de 2014 en Puerto Vallarta, Jalisco, México, con el trabajo titulado “*SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EMPLEANDO COPOLIMEROS DE BLOQUE (F127 Y P103)*” Nancy Tepale Ochoa, **Jose Antonio Vélez Martínez**, Lino Javier Soto Martínez.

Participación en el XXIII Congreso Internacional IMRC, que se realizó del 17 al 2 de agosto de 2014 en Cancún, Quintana Roo, México, con el trabajo titulado “*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER NANOPARTICLES USING THE BLOCK COPOLYMER P103 BELOW THE CRITICAL MICELLE CONCENTRATION*” Nancy Tepale Ochoa, **Jose Antonio Vélez Martínez**, Lino Javier Soto Martínez, Karla Begoña Cervantes Díaz, Daniel Cruz González, Valeria Jordana González Coronel, Shirley Carro Sánchez, Eric Aquino Flores.

## ÍNDICE

RESUMEN.....	7
1. INTRODUCCIÓN.....	8
2. ANTECEDENTES.....	10
2.1 NANOTECNOLOGÍA.....	10
2.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	10
2.2.1 Nanopartículas de plata.....	11
2.3 PLASMONES DE SUPERFICIE.....	13
2.4 MÉTODOS PARA LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS.....	14
2.4.1 Métodos biológicos.....	14
2.4.2 Métodos físicos.....	15
2.4.3 Métodos químicos.....	16
2.5 ESTABILIDAD DE NANOPARTÍCULAS EN SISTEMAS COLOIDALES.....	17
2.6 FACTORES QUE AFECTAN EL TAMAÑO Y FORMA DE NANOPARTÍCULAS.....	18
2.7 TENSOACTIVOS.....	19
2.8 MICELAS.....	21
2.9 COPOLÍMEROS.....	23
2.9.1 Copolímeros tribloque o Pluronic/PEO-PPO-PEO.....	25
2.9.2 Pluronic F127.....	27
2.9.3 Pluronic P103.....	28
2.10 ESTADO DEL ARTE.....	28
3 METODOLOGÍA.....	33
3.1 PROCEDIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA.....	33
3.1.1 Reactivos.....	33
3.1.2 Preparación de disoluciones.....	33
3.1.3 Síntesis.....	33
3.2 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS.....	35
3.2.1 Espectroscopía UV-vis.....	35

3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	35
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	36
4.1 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA UV-vis EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EMPLEANDO COPOLIMERO TRIBLOQUE F127. ....	36
4.2 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA UV-vis EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EMPLEANDO COPOLIMERO TRIBLOQUE P103. ....	39
4.2.1 Efecto de la Concentración a 25 °C.....	42
4.2.2 Efecto de la Temperatura; 1 % en peso de P103. ....	50
4.3 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM) EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EMPLEANDO PLURONICS P103. .....	58
4.3.1 Nanopartículas de plata a 25 °C; a 1% en peso de P103. ....	58
4.3.2 Nanopartículas de plata a 1% en peso de P103 a; 30, 35, 40 y 70°C. ....	61
5 CONCLUSIONES .....	66
6 BIBLIOGRAFÍA.....	67
7 ANEXOS.....	75
7.1 Espectroscopía UV-vis .....	75
7.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	76
7.3 Espectroscopía UV-vis F127 a 25 y 30 °C.....	77

## RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas de plata por reducción química a partir de una solución precursora de plata (1mM), borohidruro de sodio como agente reductor (7mM) y variando la concentración del agente estabilizante: F127 (PEO<sub>100</sub>-PPO<sub>65</sub>-PEO<sub>100</sub>) y P103 (PEO<sub>17</sub>-PPO<sub>60</sub>-PEO<sub>17</sub>) por debajo y por encima de la concentración micelar crítica **CMC** (es la concentración a la cual las micelas pueden ser detectadas experimentalmente). Estas soluciones micelares fueron empleadas para sintetizar nanopartículas de plata a diferentes temperaturas de reacción. Todas las reacciones se monitorearon con respecto al tiempo utilizando espectroscopía **UV-vis** para conocer las cinéticas de formación y la influencia de los diferentes estados micelares en la síntesis de nanopartículas de plata. El tamaño, la forma y la localización de las nanopartículas en los aglomerados micelares se determinaron con la ayuda del microscopio electrónico de transmisión **TEM** (por sus siglas en inglés "*Transmission Electron Microscopy*"). Las nanopartículas sintetizadas a 25 °C y 0.01 % en peso de P103 (concentración por debajo de la **CMC**), presentan formas esféricas con distribución uniforme y tamaño promedio de 9 nm. Por otra parte, si se incrementa la temperatura de reacción hasta 40 °C y a concentraciones por encima de la **CMC** (1% en peso de P103) se obtienen nanopartículas de plata formadas sobre estructuras complejas con distribución uniforme y tamaño promedio de 3.5 nm. El copolímero P103 de naturaleza hidrofóbica, a bajas concentraciones estabilizó a las nanopartículas de plata en la etapa de aglomeración. Por otra parte, un aumento en la temperatura promovió la presencia de micelas, así como la deshidratación de sus cavidades en la corona hidrofílica (**PEO**) lo cual permitió controlar la aglomeración y el tamaño de partícula.

## 1. INTRODUCCIÓN

El interés sobre especies químicas de tamaño nanométrico es una de las áreas de trabajo más importantes de la investigación en química debido a la gran variedad de nuevas propiedades y potenciales aplicaciones que se pueden explotar en diversos campos [Müller, 2004; 2007]. Esta escala de tamaño corresponde, por ejemplo, a macromoléculas orgánicas como polímeros o dendrímeros; proteínas; micelas o vesículas formadas por moléculas pequeñas que se auto-organizan; nanopartículas inorgánicas, etc. Dentro de estas últimas, las nanopartículas metálicas, óxidos metálicos o de compuestos basados en metales muestran excelentes propiedades biológicas, ópticas, magnéticas, electrónicas, catalíticas etc., las cuales se explotan a favor de las tecnologías de la información, biológica, de sensores, medicina, energía etc. [Burda *et al.*, 2005]. Los metales nobles así llamados por su baja reactividad, generalmente se presentan en la naturaleza en estado libre (sin combinar), los metales nobles más importantes son el oro (Au), la plata (Ag) y el platino (Pt). Y con menor importancia el cobre (Cu), iridio (Ir), el osmio (Os), el paladio (Pd) el rodio (Rh) y el renio (Re) [Leyensetter, 2006; Macy, 1992].

Los efectos de confinamiento cuántico del movimiento electrónico de las nanopartículas, la alta relación de superficie: volumen, y la resonancia de plasmones superficiales se usan con frecuencia como punto de partida para estudiar la nanociencia [Klassen, 2000]. Debido a su distinguida actividad biológica y antibacterial, las nanopartículas de plata se han aplicado en la industria textil, medicina, etc. Por ejemplo, el agua es comúnmente donde se encuentran patógenos y la presencia de bacterias implica su contaminación, es por ello que se han empleado nanopartículas de plata para la purificación y desinfección del agua [Revina y Egorova, 1998]. También se han removido pesticidas del agua potable, su importancia radica en la alta reactividad que poseen debido a la alta superficie de contacto [Nair y Pradeep, 2004; Prashant y Pradeep, 2005].

La interacción de nanopartículas metálicas con biomoléculas, microorganismos y virus es otro campo de investigación. Se ha observado que las nanopartículas de plata bajo cierto tamaño (1 a 10 nm) interactúan con el virus del VIH, esa interacción específica inhibe el crecimiento del virus a otras células, estudios *in vitro* lo han demostrado. Por lo tanto, las nanopartículas de plata podrían prevenir como controlar la infección del VIH [Elechiguerra *et al.*, 2005].

Las nanopartículas de plata también son empleadas en ungüentos, cremas para prevenir la infección de quemaduras en heridas abiertas [Ren *et al.*, 2005].

También es utilizada en dispositivos médicos e implantes preparados con polímeros impregnados con nanopartículas de plata y algunos productos contienen gel de plata coloidal en equipo deportivo [Silver, 2003; Hong *et al.*, 2012].

Actualmente la fabricación más común de las nanopartículas de plata implica la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag} (0)$  por agentes disueltos en medio acuoso. La reducción se lleva a cabo en una disolución acuosa de borohidruro de sodio y polímero estabilizante [Mendoza *et al.*, 2009].

Por lo tanto, en este trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas de plata empleando un precursor de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), un agente reductor ( $\text{NaBH}_4$ ) y un estabilizador (copolímeros tribloque F127 y P103). La concentración de iones  $\text{Ag}^+$  es constante en todo el proceso, las variantes son las concentraciones de los Pluronicos (F127 y P103) y las temperaturas de reacción por lo que de estas dependen las propiedades de las nanopartículas de plata.

## 2. ANTECEDENTES

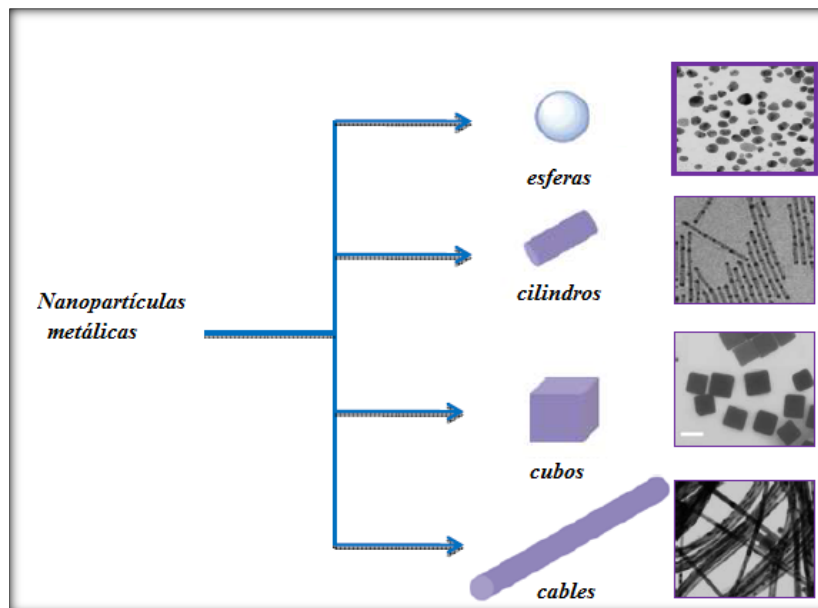
### 2.1 NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología se refiere a la investigación y desarrollo de tecnología en la escala atómica y molecular que lleva a la manipulación controlada y el estudio de estructuras y dispositivos en el rango de 1 a 100 nm. Los materiales en esta escala, como las nanopartículas, sufren modificaciones en su luminiscencia, estructura electrónica, la conductividad, la reactividad, la temperatura de fusión y las propiedades mecánicas. Por otra parte, la nanociencia se ocupa de la comprensión de estos efectos y su influencia en las propiedades del material (térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, químicas, etc.). [McNeil, 2005; Poole, 2007; Nanoscience 2004].

### 2.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Una nanopartícula es una agrupación de tamaño nanométrico de átomos. Mientras que las moléculas tienen un tamaño bien definido, una nanopartícula puede aumentar o disminuir de tamaño mediante la incorporación o eliminación de átomos. Las nanopartículas poseen diferentes propiedades gracias al control del tamaño y forma, pueden presentarse como un fino polvo, depositadas sobre una superficie, formando patrones ordenados o desordenados, embebidos en el interior de otro material sólido o dispersas en un líquido formando lo que se llama una suspensión coloidal [Mansoori, 2005].

Las nanopartículas se pueden obtener a partir de diferentes materiales y en formas diversas como esferas, alambres, barras (**Figura 2.1**). De igual manera es posible controlar las condiciones de reacción y el método de síntesis que permita la obtención de diversas estructuras. Las nanopartículas metálicas del grupo 11 (Cu, Ag y Au) poseen gran interés debido a que además de sus propiedades características de metal noble, es decir, estabilidad química, elevada conductividad eléctrica, etc., también presentan otras específicas como propiedades ópticas, en el caso del oro la capacidad de ensamblarse con biomoléculas y en el de la plata el comportamiento óptico no lineal o el efecto bactericida.



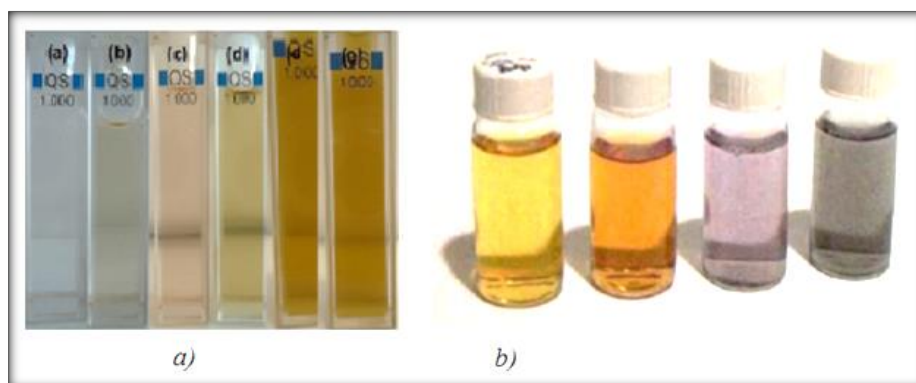
**Figura 2.1** Diferentes formas de nanopartículas metálicas.\*García et al., 2011.

Las propiedades ópticas que presentan las nanopartículas metálicas, se basan en la oscilación colectiva de los electrones de la banda de conducción al interactuar con un campo electromagnético incidente, denominado resonancia de plasmón superficial *SPR* (de sus siglas en inglés “*Superficial Plasmon Resonance*”). Así, en el caso del cobre, plata y oro sus disoluciones coloidales presentan colores intensos cuyas frecuencias de resonancia de plasmón aparecen en el rango del visible, y que depende del tamaño y la forma de las partículas. En los coloides o nanopartículas metálicas no se presenta un enlace, metal-metal bien definido con una determinada nuclearidad, sino que son aglomerados de átomos rodeados de una corteza protectora o estabilizadora que evita la aglomeración [Roucoux et al., 2002].

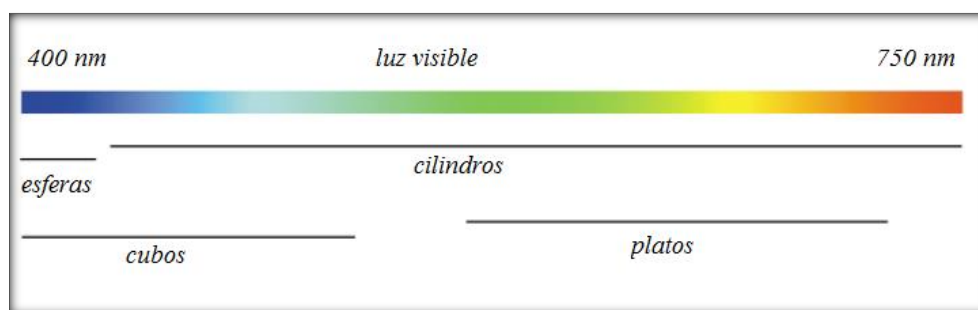
### 2.2.1 Nanopartículas de plata

La plata ha sido empleada durante miles de años como metal precioso por el ser humano en aplicaciones tan diversas como la joyería, utensilios, monedas, fotografía o explosivos [García et al., 2011]. De entre los metales nobles, la plata ha sobresalido por sus propiedades únicas. Además de presentar propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas, las nanopartículas de plata poseen también propiedades biocidas o antimicrobianas. Estas últimas han encontrado aplicaciones diversas en áreas como la farmacología, medicina, industria alimentaria, purificación de agua, etc. [Luo et al., 2006].

Las nanopartículas son fascinantes por sus propiedades ópticas cuando se dispersan en medios líquidos, ya que muestran colores muy intensos debido al *SPR* y una característica que también se atribuye es al campo electromagnético, como se puede observar en la **Figura 2.2**. La solución de nanopartículas de plata generalmente presenta un color amarillo brillante. El *SPR* de nanopartículas metálicas es diferente y depende de su tamaño, forma, aglomeración y estructura (sólidos vs huecos), así como de sus propiedades dieléctricas y el medio circundante (**Figura 2.3**) [Sun *et al.*, 2003; Gallegos, 2010].



**Figura 2.2** Cambio en el color de la muestra durante: a) el cambio de pH de la muestra, b) la evolución del tiempo de reacción. \*Gallegos, 2010.



**Figura 2.3** Un esquema de nanopartículas de plata con diversas morfologías, composiciones, y estructuras, ubicados con sus respectivas bandas de resonancia del plasmón de superficie en el régimen visible. \*Sun *et al.*, 2003.

Las nanopartículas de plata han sido ampliamente estudiadas debido a que poseen diversas propiedades interesantes, estas propiedades son producto en gran medida a la gran área superficial que poseen. El procedimiento y las condiciones de síntesis de las nanopartículas influyen directamente en su forma y tamaño.

## 2.3 PLASMONES DE SUPERFICIE

El fenómeno de la banda de absorción es característico de las disoluciones acuosas de nanopartículas metálicas. Cuando un gas está fuertemente ionizado, en estado de plasma, los portadores de carga libres pueden interactuar fácilmente con la radiación electromagnética de baja frecuencia oscilando en resonancia con ésta, produciéndose así un fenómeno vibratorio típico de los plasmas, conocido como “plasmón”.

Debido a la naturaleza característica de los metales en estado masivo o “*bulk*”, el interior de estos viene a ser en muchos casos con gran aproximación un “plasma sólido” en el que los átomos pueden ser considerados como puntos masivos fijos con carga positiva neta mientras una “sopa de electrones libres” lo baña todo. Estrictamente hablando los plasmones masivos son ondas cuantizadas de una colección de electrones móviles que son producidas cuando una gran cantidad de estos son perturbados respecto de sus posiciones de equilibrio y vibran a una frecuencia característica dada [Murray y Barnes, 2007].

Los plasmones masivos implican oscilaciones longitudinales del plasma cuya frecuencia de resonancia proviene de la fuerza restauradora que nace de la separación de cargas, provocada al separar de sus posiciones de equilibrio a los electrones móviles. Cuando la frecuencia de la radiación es menor que la frecuencia del plasmón, los electrones tienen tiempo de seguir perfectamente las oscilaciones del campo eléctrico oscilante de la radiación y la onda es reflejada totalmente. Cuando la frecuencia de la radiación es mayor que la del plasmón, las cargas son incapaces de seguir la oscilación del campo eléctrico y entonces la onda es transmitida. Este comportamiento sucede con la plata y el oro, por lo cual producen una respuesta en el UV, por lo tanto estos metales deben de reflejar muy bien a longitudes de onda mayores como el visible. Por ello su amplio uso en espejos.

Los plasmones de superficie son un tipo especial de plasmones asociados a la superficie de los metales. Sus frecuencias y energías son bastante menores que los plasmones masivos y, bajo ciertas condiciones, pueden interactuar con la radiación electromagnética en un fenómeno conocido como resonancia de plasmón de superficie. Los plasmones de superficie son especialmente útiles a los químicos puesto que su campo eléctrico oscilante amplifica mucho algunos fenómenos ópticos como por ejemplo la dispersión Raman. Se conocen como plasmones de superficie localizados a las oscilaciones colectivas de electrones restringidos en pequeños volúmenes metálicos. Para que este fenómeno ocurra, la partícula tiene que ser mucho menor que

la longitud de onda de la luz incidente. El campo eléctrico oscilante de la luz incidente induce un dipolo eléctrico en la partícula desplazando a una parte de los electrones móviles libres en una dirección lejos del resto de la partícula metálica, generando así una carga neta negativa en un lado de la partícula. Como el resto de los núcleos y sus electrones internos no se han desplazado, constituyen una carga opuesta positiva (red catiónica). Esta separación de cargas actuará como una fuerza restauradora del equilibrio. En partículas pequeñas se produce un dipolo, pero en partículas grandes (a partir de 30 nm) se produce un cuádruplo y en general multipolos, lo que determina una situación bastante compleja. [Cruz *et al.*, 2012].

Para las nanopartículas de plata y oro tal resonancia suele tener lugar en el rango visible, aunque puede ser desplazado cerca de los rayos- IR para determinadas geometrías como las celdas cúbicas o los nanoalambres [Guerrero *et al.*, 2009].

A continuación se describen algunos métodos de síntesis y algunas de las principales técnicas de caracterización de nanopartículas metálicas.

## 2.4 MÉTODOS PARA LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Una gran variedad de métodos han sido desarrollados para sintetizar nanopartículas metálicas de distintas morfologías: nanotubos, nanodiscos, nanofibras y otras [Yan *et al.*, 2003]. De manera general, estos procedimientos se pueden clasificar en tres grupos: métodos químicos, físicos y biológicos.

### 2.4.1 Métodos biológicos

La síntesis biológica ha surgido como una nueva opción para la obtención de nanomateriales a escala nanométrica, debido principalmente a la creciente necesidad de utilizar métodos de síntesis más amigables con el medio ambiente. La biosíntesis involucra el empleo de microorganismos (bacterias, levaduras y hongos) o extractos de plantas para lograr la reducción de varios tipos de iones metálicos [Sastry *et al.*, 2003].

Los organismos vivos pueden producir nanopartículas ya sea intracelular o extracelularmente, siendo esta última la técnica más utilizada por los investigadores debido a que es más adaptable y menos costosa [Basavaraja *et al.*, 2008]. Vigneshgwaran *et al.* (2007) sintetizaron nanopartículas de plata alrededor de 10 nm, empleando el hongo *Aspergillus flavus*. Por su parte He *et al.* (2007), utilizaron la bacteria *Rhodopseudomonas capsulata* para producir nanopartículas de oro de diferentes formas y tamaños. Los tiempos de reacción empleando

microorganismos son bastantes largos, pudiendo variar desde 24 hasta 120 horas [Saifuddin *et al.*, 2009].

En comparación con los microorganismos, el empleo de extractos de plantas como agentes reductores puede ser una vía más rápida para la preparación de nanopartículas. De acuerdo con Narayan y Sakthivel (2008), es posible obtener nanopartículas de oro en un tiempo de 12 horas, empleando extractos de hojas de cilantro.

La síntesis biológica presenta todavía desventajas importantes como largos tiempos de reacción y bajas escalas de producción [Saifuddin *et al.*, 2009].

#### 2.4.2 Métodos físicos

Entre los métodos físicos se encuentran los métodos electroquímicos, ablación láser, termólisis, irradiación con microondas y la síntesis sonoquímica [Bell y Myrick, 2001; Darroudi *et al.*, 2011; Ponce *et al.*, 1994].

La síntesis de nanopartículas metálicas mediante termólisis involucra la descomposición de sólidos a altas temperaturas, teniendo como resultado cationes metálicos y aniones moleculares o compuestos orgánicos metálicos. Mediante este proceso es posible obtener partículas menores a 5 nm [Poole y Owens, 2003]. De acuerdo con Kashiwagi *et al.* (2006), la termólisis presenta ventajas sobre otros métodos ya que es una técnica que se puede adaptar a gran escala y a un bajo costo.

Un método físico novedoso que permite seleccionar y controlar el tamaño de nanopartículas en sistemas coloidales es la ablación láser [Tsuji *et al.*, 2003]. La síntesis mediante este sistema ocurre cuando un láser de alta potencia es dirigido a un blanco sólido en forma de disco que se encuentra sumergido en un líquido junto con los precursores. La incidencia del láser provoca que el blanco se caliente en el punto focal y este a su vez promueve la reacción entre los precursores, generando diminutas partículas. El tamaño de las nanopartículas es controlado por la energía láser y la velocidad de rotación del disco. Mediante esta técnica se pueden producir 2-3 g/min de nanopartículas de plata [Poole y Owens, 2003; Phuoc *et al.*, 2008].

El método sonoquímico ha sido propuesto como una vía útil para la preparación de materiales a escala nanométrica. El efecto químico de la radiación ultrasónica recae sobre el fenómeno de cavitación, el cual crea “puntos calientes” en el microambiente, elevando la temperatura y presión de una manera importante (5000 °K y 1800 atm, respectivamente). Estas

condiciones extremas pueden ser aprovechadas para la fabricación de materiales con estructuras y propiedades diferentes [Zhu *et al.*, 2008].

En la síntesis electroquímica una hoja metálica es disuelta anódicamente en un solvente aprótico. De acuerdo con Rodríguez-Sánchez *et al.* (2000), este procedimiento permite obtener nanopartículas de alta pureza menores a 10 nm así como controlar su tamaño mediante el ajuste de la densidad de corriente.

La técnica de microondas resulta ser también un procedimiento ventajoso y atractivo para la preparación de nanopartículas, ya que el calentamiento homogéneo favorece la nucleación de las partículas metálicas y, por lo tanto, reduce en gran medida el tiempo de reacción. La irradiación con microondas conlleva a obtener nanoestructuras estables, de tamaño pequeño y distribución uniforme [Chen *et al.*, 2008; Hu *et al.*, 2009; 2009; Wu *et al.*, 2009].

### 2.4.3 Métodos químicos

Los métodos químicos que han aparecido recientemente son la reducción radiolítica y fotoquímica.

La radiólisis involucra exposición de muestras acuosas a rayos gamma de alta energía, lo que resulta en la formación de electrones solvatados, radicales  $\cdot\text{OH}$  y átomos de  $\text{H}^+$ . Los radicales  $\cdot\text{OH}$  (altamente oxidantes) pueden ser convertidos en radicales reductores mediante la adición de 2-propanol a la solución [Sarkany *et al.*, 2003]. Una de las ventajas de la síntesis de nanopartículas coloidales por métodos radiolíticos es la producción homogénea e instantánea de un gran número de núcleos metálicos, lo que favorece la formación de partículas altamente dispersas [Bradley y Schmid, 2004].

La reducción fotoquímica o fotólisis es también un técnica relativamente simple, efectiva y limpia para la generación de partículas metálicas coloidales [Bradley y Schmid, 2004; Ozkaraoglu *et al.*, 2009]. En soluciones acuosas, el empleo de radiación UV induce la fotooxidación del agua por la excitación de los iones metálicos presentes resultando en la formación de átomos metálicos y finalmente es la generación de nanopartículas coloidales. Kéki *et al.* (2000) obtuvieron nanopartículas de plata de tamaño de 7 nm empleando la reducción fotoquímica. Por su parte Baker *et al.* (2004), observaron una disminución del tamaño promedio de nanopartículas de plata al incrementarse el tiempo de exposición a la radiación UV.

Los métodos químicos son posiblemente los métodos de síntesis de nanopartículas más utilizados debido a su potencial para ser escalados [Poole y Owens, 2003]. La reducción química

de sales metálicas en solución, destaca como el método químico más empleado. De acuerdo con Slistan-Grijalva *et al.* (2008), la reducción química permite controlar adecuadamente el tamaño, la distribución de tamaño y la forma de las nanopartículas.

En sistemas acuosos, el agente reductor es adicionado o generado *in situ*, mientras que en sistemas no acuosos, el solvente puede actuar también como agente reductor [Bradley y Schmid, 2004]. Entre los agentes reductores más utilizados se encuentran el borohidruro de sodio, hidracina, citrato de sodio, glucosa o polioles [Raveendran *et al.*, 2006; Pal *et al.*, 2007]. En sistemas no acuosos, alcoholes han sido utilizados en la fabricación de nanopartículas coloidales [Luo *et al.*, 2005]. La ventaja de estos sistemas es que no se requiere la adición de agentes reductores, aun sintetizando a temperatura ambiente [Slistan-Grijalva *et al.*, 2008].

## 2.5 ESTABILIDAD DE NANOPARTÍCULAS EN SISTEMAS COLOIDALES

En solución coloidal, las partículas metálicas tienden a aglomerarse debido a las fuerzas de Van der Waals y a la ausencia de fuerzas repulsivas [Bradley y Schmid, 2004]. En nanopartículas de plata, la oxidación de sus superficies provoca también inestabilidad lo que conlleva a la aglomeración [Panigrahi *et al.*, 2006]. Una de las estrategias para evitar la aglomeración es proteger las partículas coloidales con una agente estabilizante, el cual puede asociarse en la superficie de las partículas para mantenerlas suspendidas y, por lo tanto, prevenir su aglomeración [Sun y Luo *et al.*, 2005]. Además de funcionar como estabilizantes, estos agentes protectores también influyen en la solubilidad, reactividad, el tamaño y la forma de las nanopartículas [Sarkany *et al.*, 2005; Balan *et al.*, 2007].

Entre los agentes protectores empleados para estabilizar sistemas coloidales se encuentran los polielectrólitos [Sun y Luo *et al.*, 2005]. Estos compuestos son moléculas que presentan varias cargas eléctricas descompensadas, es decir, presentan simultáneamente ambos signos de carga: positivo y negativo. Estas cargas se encuentran fijas en distintas posiciones moleculares, por lo que no pueden anularse mutuamente. Normalmente se trata de grandes moléculas orgánicas de tipo polimérico como las proteínas y las partículas coloidales pueden ser estabilizadas electrostáticamente y estéricamente [Petica *et al.*, 2008].

Entre las sustancias utilizadas para pasivar la superficie de nanopartículas se encuentran la polivinilpirrolidona (PVP), el quitosano, almidón, celulosa y gelatina [Bakar *et al.*, 2007, An *et al.*, 2008, Slistan-Grijalva *et al.*, 2008]. De acuerdo con Wang *et al.* (2005), la utilización de PVP mejora en gran medida la dispersabilidad de nanopartículas de plata. Sin embargo, Petica *et*

*al.* (2008), reportan que concentraciones de más de 6 g/L de PVP promueven la aglomeración de las partículas debido a un incremento en la viscosidad del sistema.

La gelatina puede ser otra opción efectiva e viable para estabilizar sistemas coloidales de nanopartículas. De acuerdo con Kapoor (1998), es posible obtener nanopartículas de plata de forma esférica y de tamaño relativamente pequeño (6-20 nm), empleando gelatina como agente protector. Por su parte, Wang *et al.* (2006) reportaron que la gelatina puede actuar como un excelente estabilizante en la fabricación de nanopartículas de selenio de 10-100 nm embebidas en una matriz proteica (gelatina), observando además, una mejora en las propiedades de fotoluminiscencia de las nanopartículas, con la incorporación de dicha proteína.

Otro factor importante que influye en la estabilidad de materiales nanoestructurados, es el tipo de solvente empleado durante la síntesis. De acuerdo con Ullah *et al.* (2006), la estabilidad de nanopartículas de plata sintetizadas en glicerol, es mucho mayor que en etilenglicol o en agua, debido a su mayor viscosidad.

## 2.6 FACTORES QUE AFECTAN EL TAMAÑO Y FORMA DE NANOPARTÍCULAS

El tamaño, la distribución de tamaño y la forma de nanopartículas metálicas, dependen de algunos parámetros importantes, tales como el método de síntesis, agente estabilizante, tipo de solvente, concentración del precursor, pH y la temperatura de síntesis [Choi *et al.*, 2008; Slistan-Grijalva *et al.*, 2008].

Por ejemplo se ha reportado que a medida que aumentan la concentración del agente estabilizante, el diámetro promedio de nanopartículas de plata, y la distribución de tamaño se incrementa de igual manera [Akamatsu *et al.*, 2000, Bakar *et al.*, 2007, Chen *et al.*, 2008].

De acuerdo con Sarkany *et al.* (2003), el tamaño de nanopartículas de Pd fue menor al emplear 2-propanol como solvente en comparación con etanol y metanol.

Shervani *et al.* (2007) reportaron que agentes reductores fuertes como el NaOH generan partículas con un mayor tamaño en comparación con agentes reductores suaves o moderados. Estos autores obtuvieron nanopartículas de plata con diámetro promedio de 43 y 15 nm, empleando NaOH y D-glucosa respectivamente.

De acuerdo con Sun y Luo (2005), al aumentar la relación molar estabilizante/plata se puede conseguir una disminución del tamaño de partícula. Sin embargo, Wang *et al.* (2005) no observaron cambios significativos en el tamaño de nanopartículas de plata al incrementar la

concentración del pasivante. Por su parte, Petica *et al.* (2008) señala que al aumentar la concentración del polímero más allá del valor óptimo, conlleva a un incremento de la viscosidad de la solución, obstaculizando la difusión y disminuyendo las repulsiones electrostáticas, por lo tanto promoviendo la aglomeración de las partículas.

La velocidad a la que se mezclan los reactivos también puede ser un factor que determina el tamaño de partículas. Wang *et al.* (2005) observaron que al mezclar los reactivos a razón de 1 gota/segundo se generaron nanopartículas de plata bien dispersas de un tamaño de 20-80 nm. Por lo contrario empleando velocidades de mezclado mayores o menores a 1 gota/segundo, ellos obtuvieron partículas de un mayor tamaño.

El pH de la reacción es un factor importante en el ensamblaje de nanopartículas de plata [Panigrahi *et al.*, 2008].

De acuerdo con Luo *et al.* (2005), la temperatura de síntesis juega una papel preponderante en la dimensión y morfología de las partículas. Estos autores reportaron que el diámetro promedio de nanopartículas de plata se incrementó de 10 a 20 nm cuando la temperatura de síntesis aumento de 80 a 100 °C. De igual manera, la forma de las nanopartículas cambio de esférica a nanoprismas poligonal al incrementar la temperatura de síntesis a 120 °C.

## 2.7 TENSOACTIVOS

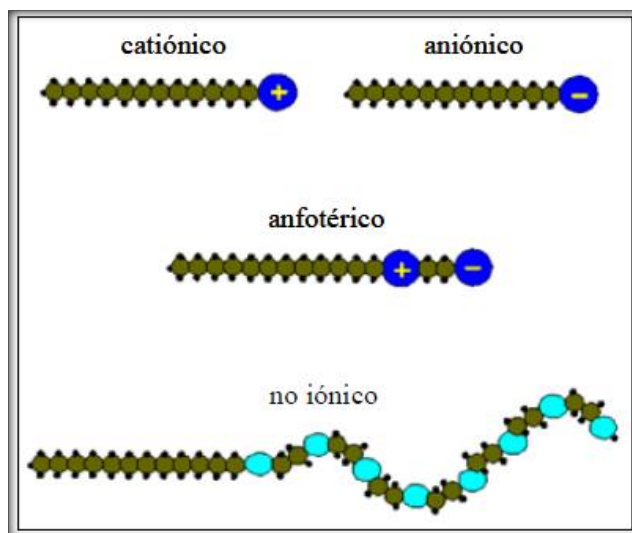
Recientemente, se ha informado que los tensoactivos no iónicos, como los tensoactivos copoliméricos no iónicos (del tipo tribloque poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno)) han sido utilizados en agua como agentes estructurantes en la síntesis de materiales nanoestructurados de plata [Bagshaw *et al.*, 1995; Zhao *et al.*, 1998].

Un tensoactivo (del inglés “*surfactant: Surface active agent*”) es una sustancia que a baja concentración tiene la propiedad de adsorberse sobre las superficies o entre las fases del sistema, alterando las energías libres superficiales. De hecho, los tensoactivos disminuyen la tensión interfacial entre las fases. Langmuir demostró que una monocapa de moléculas tensoactivas se adsorbe entre las fases de aire y agua. Contribuciones posteriores han demostrado la misma adsorción entre las fases aceite/agua y agua/sólido. Las moléculas de los tensoactivos son anfífilicas, es decir, están constituidas por una porción hidrocarbonada (apolar) y otra porción polar o iónica [Hunter, 1993].

El balance entre las partes hidrofóbicas e hidrofílicas de la molécula (o ion) establece las propiedades de los tensoactivos.

Los tensoactivos se clasifican por la carga que porta el grupo polar en aniónicos, catiónicos, no iónico y anfotérico/zwitteriónicos [Moroi, 1992].

- ❖ Tensoactivos aniónicos. El grupo polar de la molécula porta una carga negativa.
- ❖ Tensoactivos catiónicos. El grupo polar de la molécula porta una carga positiva.
- ❖ Tensoactivos no iónicos. El grupo polar de la molécula no porta una carga.
- ❖ Tensoactivos anfotéricos. Las moléculas tienen grupos con cargas positivas y negativas.



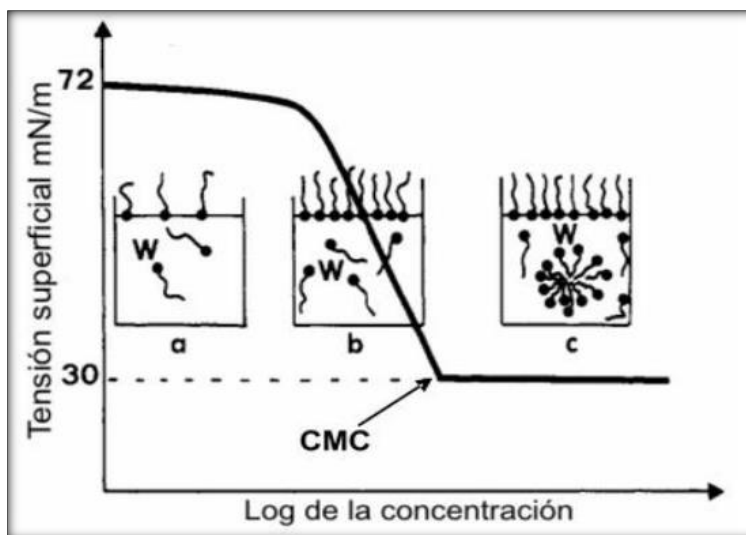
*Figura 2.4 Representación esquemática de los tipos de tensoactivos según la carga eléctrica que porta el grupo polar. \*Hunter, 1993.*

Las moléculas anfífilas minimizan las interacciones solvofóbicas desfavorables formando agregados espontáneamente y generando una variedad de nanoestructuras, siendo la micela la más simple de estas. Tres características generales de las capacidades auto-organizativas de las moléculas anfífilas son:

- 1) La agregación espontánea.
- 2) La limitación del número de moléculas del agregado.
- 3) Las propiedades definidas del sistema.

Estos tensoactivos tienden a localizarse favorablemente en la interfase, formando una capa monomolecular adsorbida en la superficie entre las fases hidrófila e hidrófoba, esta ubicación impide el tráfico de moléculas que van a la superficie al interior del líquido en busca de un estado de menor energía, disminuyendo así, el fenómeno de tensión superficial y formando así aglomerados mejor conocidos como micelas a determinadas concentraciones. Cuando la

concentración del tensoactivo en solución se incrementa, la cantidad que se adsorbe en la interfase aire-solución aumenta hasta un punto donde la interfase se satura por la adsorción del tensoactivo, este comportamiento se conoce y se observa en la **Figura 2.5** [Drew, 2006].



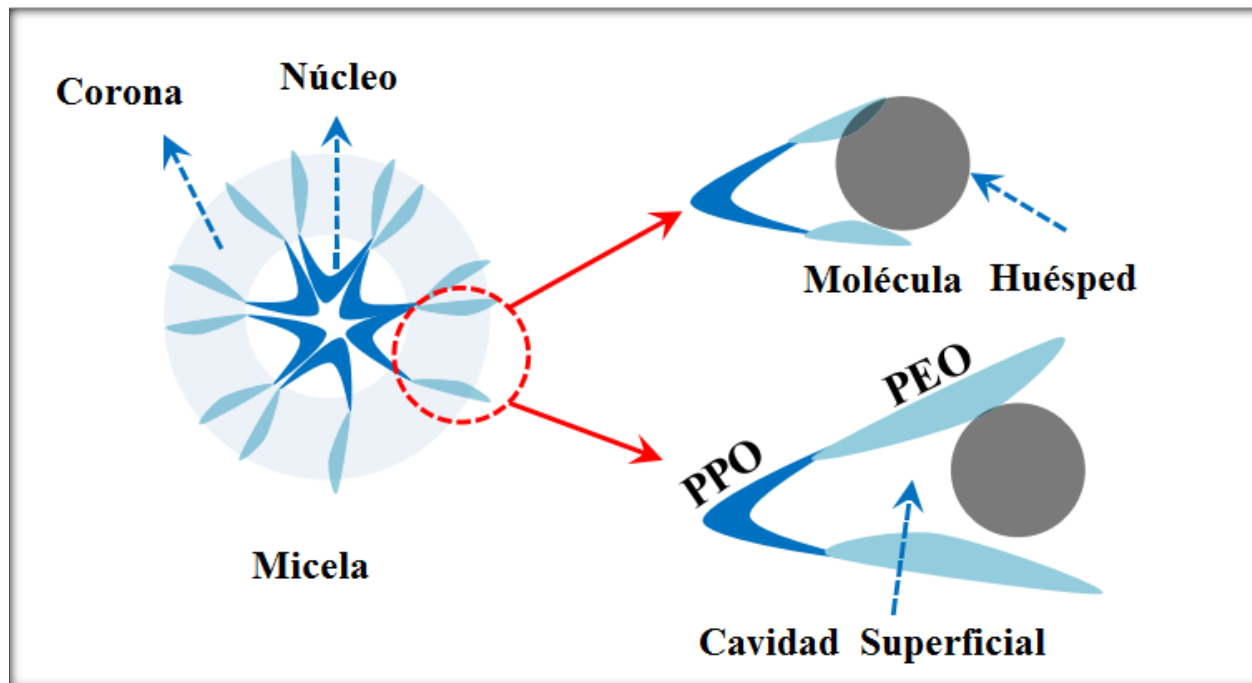
*Figura 2.5* Disolución de un tensoactivo. \*Drew, 2006.

La asociación de las moléculas anfífilas es física, la forma y el tamaño del agregado cambian en función de la variación de las condiciones de la solución (temperatura, pH, contenido de sal, etc.) [Evans *et al.*, 1994].

## 2.8 MICELAS

Las moléculas anfífilas poseen en su estructura química grupos hidrófobos e hidrófilos. Estas moléculas disueltas en agua pueden agregarse de un modo reversible, conocidas como micelas. Independientemente de la forma de las micelas, estas consisten en un núcleo formado por los grupos hidrófobos, conteniendo una pequeña cantidad de agua y rodeado de una corteza constituida por los grupos hidrófilos que se extienden en el medio acuoso. Estas micelas están llenas de varias cavidades superficiales, las cuales se forman por la disposición de la superficie (unidades PEO) y el contacto directo con la fase acuosa para constituir la interface solución-micela. La deshidratación de la micela inducida por la temperatura permite la disposición compacta de las cavidades superficiales, estas cavidades superficiales pueden participar en las reacciones redox (reducción- oxidación) (ver **Figura 2.6**) [Sakai y Alexandridis, 2005; Khullar *et al.*, 2010; Khullar *et al.*, 2011]. Las micelas más comunes corresponden a las que tienen forma

esférica y un número de asociación generalmente comprendido entre 50 y 100 moléculas de tensoactivo, este tipo de micelas suele tener una distribución de tamaños estrecha [Katime *et al.*, 2003].



**Figura 2.6** Representación esquemática de una micela mostrando el núcleo y la corona. El núcleo está conformado principalmente por bloques PPO y la corona por bloques PEO. La disposición de los bloques PEO dirigen la formación de cavidades superficiales \*Khullar *et al.*, 2011.

En el caso de asociaciones cerradas, existe una concentración en la cual determinadas propiedades físicas del sistema (tensión superficial, intensidad de la luz dispersada, viscosidad, conductividad, turbiedad, resonancia magnética nuclear y la variación de la presión osmótica) sufren un cambio brusco. Esta concentración, denominada concentración micelar crítica **CMC** (de sus siglas en inglés “*Critical Micellar Concentration*”), es la concentración a la cual las micelas pueden ser detectadas experimentalmente [Elías, 1973].

La temperatura micelar crítica **CMT** (de sus siglas en inglés “*Critical Micellar Temperature*”), es aquella en la que las micelas comienzan a ser detectables experimentalmente para una determinada concentración. Price *et al.* (1989) ha demostrado en termodinámica de micelización de copolímeros en bloque en disolventes orgánicos, resulta más apropiado llevar a

cabo estudios cuando la concentración se mantiene constante, midiéndose la propiedad elegida en función de la temperatura y obteniéndose así la *CMT* [Price *et al.*, 1989; 1983].

El proceso de micelización consiste en un proceso de asociación que es el resultado de la unión, a través de algún enlace físico, de varias moléculas para formar una partícula de mayor peso molecular. Si la asociación se produce entre moléculas semejantes hablaremos de multimerización, fenómeno que puede ser de equilibrio o de no equilibrio.

La micelización es un tipo de asociación de equilibrio en la que unímeros se unen para formar partículas polimoleculares de tamaño y número de asociación estable. La micelización representa el fenómeno de auto-formación iniciado por el desequilibrio hidrofílico-hidrofóbico de una fase de transición a nanoescala. La parte hidrofóbica del tensoactivo tiende a evitar contacto con el agua, mientras que la parte hidrofílica tiende a hidratarse fuertemente. Para que se formen micelas polimoleculares es necesario que los unímeros posean una baja polidispersidad tanto en peso como en composición química [Katime *et al.*, 2003].

En general, el tamaño y número de asociación de las micelas aumentan con la masa molar del copolímero [Oranli *et al.*, 1984]. Estos parámetros estructurales también dependen de la longitud relativa de los bloques del copolímero. El tamaño micelar crece sensiblemente a medida que aumenta la longitud de bloque del copolímero únicamente cuando este forma la corteza de la micela. Por otra parte, el número de asociación de las micelas depende de la posición del bloque mayor del copolímero en la estructura micelar [Quintana *et al.*, 1993].

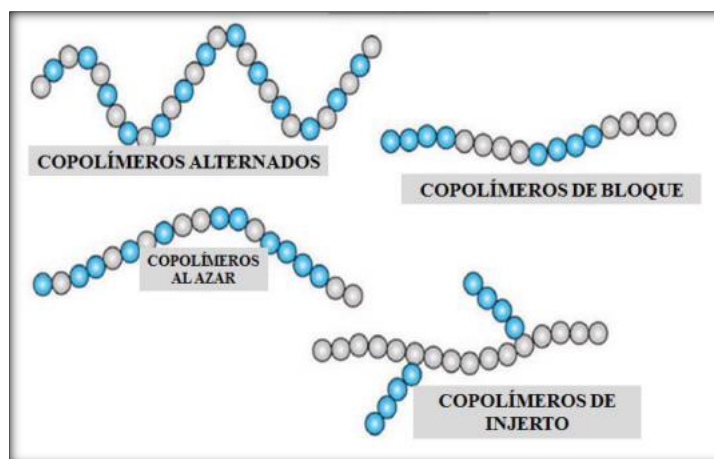
Las micelas de copolímero muestran generalmente forma esférica. Sin embargo, existen disoluciones micelares con forma de gusano [Katime *et al.*, 2003]. Este tipo de micelas presentan una distribución ancha en cuanto a su longitud pero estrecha en cuanto a su grosor.

## 2.9 COPOLÍMEROS

Los polímeros se definen como macromoléculas compuestas por una o varias unidades químicas (monómeros) que se repiten a lo largo de una cadena; dependiendo del proceso de polimerización y de las fracciones de unidades monoméricas, es posible obtener tipos de secuencias en las cadenas de copolímeros (ver **Figura 2.7**), como;

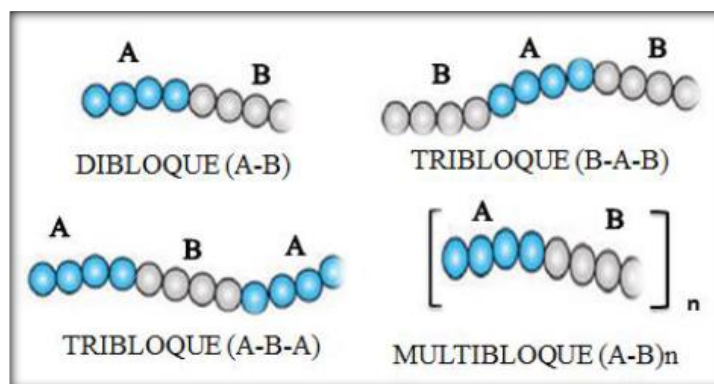
- **Copolímeros al azar:** Las dos unidades monoméricas están distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena.

- **Copolímeros alternados:** Las dos unidades monoméricas se van alternando en las posiciones de la cadena.
- **Copolímeros de bloque:** Las unidades monoméricas se encuentran separadas en largas secciones de cadena polimérica principal.
- **Copolímeros de injerto:** La cadena principal está formada por un solo tipo de unidad monomérica y todas las cadenas laterales están constituidas por otro tipo de unidad monomérica.



*Figura 2.7 Clasificación de copolímeros. \*Bercero, 2008.*

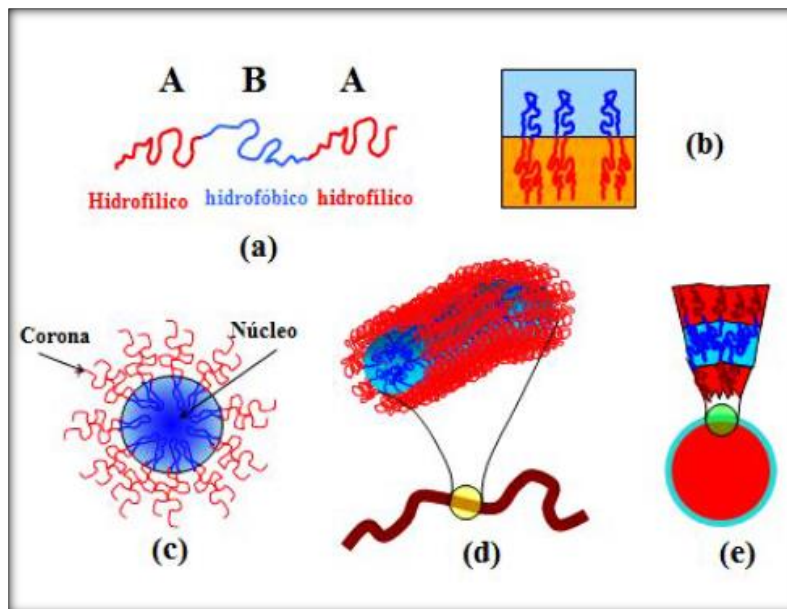
Un copolímero de bloque es un arreglo lineal (o radial) en donde dos bloques, frecuentemente incompatibles se obtienen de diferentes monómeros que son unidos covalentemente. Es posible preparar polímeros dibloque (A-B), tribloque (A-B-A y B-A-B) y un multi-bloque como se muestra en la **Figura 2.8** [Bercero, 2008].



*Figura 2.8 Representación sistemática de los diferentes tipos de bloque de copolímero. \*Bercero, 2008.*

### 2.9.1 Copolímeros tribloque o Pluronic/PEO-PPO-PEO

Los copolímeros tribloque (PEO- PPO-PEO) son moléculas tensoactivos compuestos de un bloque hidrófilo (A) e hidrófobo (B) (**Figura 2.9 a**). Estos copolímeros exhiben una concentración micelar crítica (CMC), la CMC disminuye con un aumento de la temperatura ya que el bloque hidrofóbico deja de ser soluble y se agrega para formar micelas. (**Figura 2.9 b**), el núcleo de estas micelas está formado por el bloque hidrofóbico y la corona por el bloque hidrofílico (**Figura 2.9 c**).



**Figura 2.9** Polímeros tribloque y tipo de micelas que pueden formar en un solvente polar como el agua. Soltero, 2013\*

Dependiendo de la relación entre las longitudes de los bloques hidrófobo/hidrofílico y el tipo de solvente, estos copolímeros pueden formar una variedad de microestructuras tales como: micelas esféricas (**Figura 2.9c**), micelas cilíndricas o tipo gusano (**Figura 2.9 d**) o micelas lamelares (**Figura 2.9 e**) [Hamley, 2005; Alexandridis, 2000; Jorgensen *et al.*, 1997, Mortense *et al.*, 1993; Álvarez *et al.*, 2009].

Los copolímeros tribloque pertenecen a una categoría especial de tensoactivos no iónicos con aplicaciones industriales potenciales. Ya que poseen una única arquitectura que consta de tres bloques y repiten sus unidades, óxidos de polietileno (**PEO**) y propileno (**PPO**). Un copolímero tribloque llega a ser predominantemente hidrofílico cuando el número de unidades **PEO** excede el número de unidades **PPO** pero adquiere una naturaleza predominantemente hidrofóbica cuando ocurre lo contrario. En fase acuosa, existen en forma de micelas polidispersas con un

amplio rango de tamaño de unos cuantos cientos de nanómetros los cuales dependen de la masa molar y concentración. También poseen la única propiedad de autoensamblarse, con respecto a la temperatura. Ocurre una deshidratación más grande en los grupos **PPO** en comparación a los grupos **PEO**. La temperatura a la que ocurre esto, se conoce como la temperatura micelar crítica (**CMT**), Calentando por encima de la **CMT** se reduce drásticamente la hidratación de las micelas, resultando en la separación de la fase predominante hidrofóbica. La temperatura a la que ocurre esto se conoce como el punto de enturbiamiento **CP** (por sus siglas en inglés “*Cloud Point*”). La **CMT** y **CP** ambas son a la vez específicas a una concentración en particular de los copolímeros tribloque en fase acuosa, no son muy destacados de los tensoactivos convencionales no iónicos porque su naturaleza monomérica proporciona una solubilidad más grande que en la forma polimérica, en la fase acuosa [Khullar *et al.*, 2010]

Estos copolímeros tribloque comúnmente son conocidos por los nombres de Pluronic, Poloxamers o Synperonics. Los copolímeros se designan con letras y números. La letra “L” (liquid) se utiliza para los líquidos, “P” (paste) para los que se presentan como pastas y “F” (flake) para sólidos. [Alexandridis, 1994]. Además de la disponibilidad son económicos y no tóxicos. [Sakai y Alexandridis, 2004].

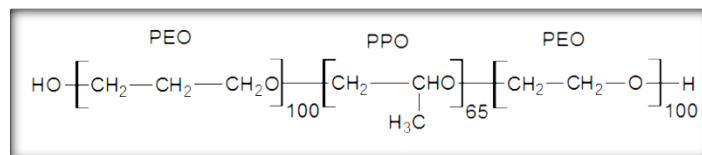
En la **Tabla. 1** se muestra la tabla reportada por Alexandridis *et al.* (1994) indicando los valores de la **CMC** para el Pluronic P103 y F127 a una temperatura de solución determinada.

**Tabla. 1** Concentración Micelar Crítica del Pluronic P103 en soluciones acuosas como una función de la Temperatura. \*Alexandridis, 1994.

Temperatura (°C)	CMC (% en peso)	
	F127	P103
20	4	0.7
25	0.7	0.07
30	0.1	0.01
35	0.025	0.002
40	0.008	-
50	-	-
70	-	-

### 2.9.2 Pluronic F127

El copolímero de bloque o Pluronic F127 también conocido como Polaxamero 407, tiene la fórmula química PEO<sub>100</sub>-PPO<sub>65</sub>-PEO<sub>100</sub>, la estructura química se representa en la **Figura 2.10**.

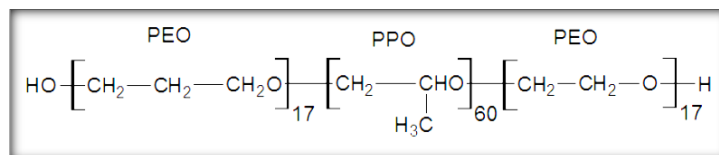


**Figura 2.10** Estructura química del Pluronic F127, Bloque PPO (Hidrófobo)/ Bloque PEO (Hidrófilo).

El Pluronic F127 tiene una buena capacidad de solubilización, baja toxicidad y por lo tanto es considerado como un buen medio para los sistemas de administración de fármacos, además es un producto comercial. El Pluronic F127 es un gel termorreversible el cual se mantiene en solución líquida a temperaturas inferiores a 25 °C, mientras que a temperaturas cercanas a 35 °C aumenta su viscosidad, con una dosis letal (DL) 50 > 5000 mg/Kg (BASF, 2013), a su vez es un tensoactivo no iónico compuesto de polióxido de etileno y polióxido de propileno, el cual a bajas concentraciones forma micelas monomoleculares, pero a altas concentraciones da como resultado agregados multimoleculares que consisten en un núcleo central hidrófobo con cadenas hidrófilas de polióxido de etileno hacia el medio externo. La micelización se produce en soluciones diluidas de copolímeros de bloque en determinados solventes por encima de la **CMC**. A concentraciones más altas, por encima de una concentración crítica de gel, las micelas se pueden ordenar en una red [Liem, 2008].

### 2.9.3 Pluronic P103

El copolímero de bloque P103 se presenta en forma de pasta, con un olor suave a poliol, tiene un color característico ligeramente lechoso turbio con un pH de 5-5.7, se considera un material no tóxico realizando pruebas en ratas y obteniendo los siguientes valores (DL) > 5000 mg/Kg (BASF, 2013). Su estructura química se muestra en la **Figura 2.11**.



**Figura 2.11** Estructura química del Pluronic P103, Bloque PPO (Hidrófobo)/ Bloque PEO (Hidrófilo).

Debido al carácter anfifilo del copolímero de bloque con estructura química PEO<sub>17</sub>-PPO<sub>60</sub>-PEO<sub>17</sub>, es capaz de formar micelas en agua. La dependencia de la **CMC** con la temperatura es muy fuerte en los tensoactivos no iónicos, es alta a bajas temperaturas y disminuye al incrementarse la temperatura. A temperaturas menores que la **CMT** se tiene la presencia de unímeros (polímero sin formar micelas), por arriba de la **CMT** se forman micelas esféricas mas unímeros, y a temperaturas mayores que 30 °C las micelas son cilíndricas [Álvarez *et al.*, 2009].

Es por ello que se pretende estudiar el efecto de la concentración del Pluronic P103, por debajo y por encima de la **CMC**, en la síntesis de nanopartículas de plata a 25 °C, y también el efecto de la temperatura (25, 30, 35, 40 y 70 °C) a 1 % en peso de copolímero tribloque P103.

## 2.10 ESTADO DEL ARTE

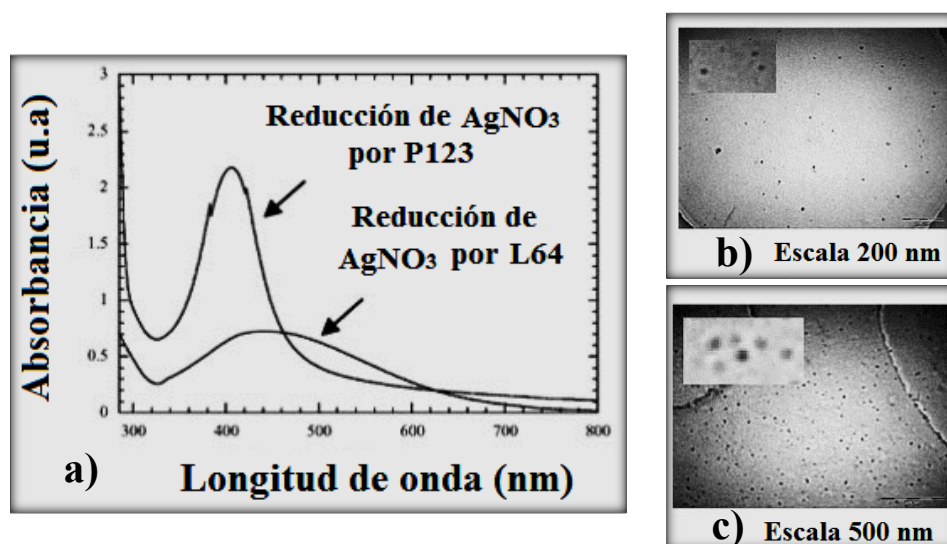
Las nanopartículas metálicas son inestables con respecto a la agregación masiva. La aglomeración conduce en la mayoría de los casos a la pérdida de las propiedades asociadas con estado coloidal de las nanopartículas metálicas. La estabilización de los coloides metálicos y los medios para preservar su estado disperso es un aspecto crucial a considerar durante su síntesis.

Una dispersión estable de partículas sólidas en un líquido resulta cuando las partículas no se aglomeran a un ritmo significativo. Estos sistemas no son termodinámicamente estables como verdaderas soluciones, pero son cinéticamente estables por un lapso de tiempo dado. Su estabilidad depende del grado de dispersión de la fase discreta, afinidad entre ambas fases, viscosidad del solvente, carga eléctrica sobre las partículas discretas y temperatura. [Rounoux *et al.*, 2002].

Shervani *et al.*, (2008), reportaron la preparación de nanopartículas de plata [Ag (0)] enfatizando el efecto de los agentes reductores/estabilizadores sobre el tamaño y morfología.

En esta investigación utilizaron los Pluronic P123 (PEO<sub>13</sub>-PPO<sub>30</sub>-PEO<sub>13</sub>) y L64 (PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub>) como agentes reductores/estabilizadores y la fuente de plata, nitrato de plata AgNO<sub>3</sub> a 0.1 mM. Las nanopartículas que obtuvieron se caracterizaron mediante espectroscopia UV-vis y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la **Figura 2.12 a)** se presenta el espectro de absorción en la síntesis de nanopartículas de plata, para el copolímero tribloque P123 se presenta una banda estrecha con una alta intensidad localizada a  $\lambda_{\text{max}} = 407$  nm y para el copolímero tribloque L64 se observa una banda ancha con baja intensidad asociada con un desplazamiento “*redshift*” localizada a  $\lambda_{\text{max}} = 440$  nm. Estos resultados son corroborados con la micrografía de la **Figura 2.12 b)** mostrando tamaños de partícula promedio de 8 y 24 nm para P123 y L64, respectivamente.



**Figura 2.12 a)** Espectro de absorción de nanopartículas de plata sintetizadas con los Pluronic P123 y L64 y las micrografías del TEM, **b)** P123 y **c)** L64.

Durante la etapa inicial de reducción de los iones plata Ag<sup>+</sup> a Ag (0) se forman los centros de nucleación (el cual es un número mínimo de átomos para formar un sólido estable), los unímeros estabilizan los centros de nucleación y evitan la aglomeración de partículas metálicas de mayor tamaño.

El tamaño de partícula es más pequeño para el Pluronic P123 ya que es un polímero menos voluminoso; y por lo tanto, actúa como un agente reductor más débil que el Pluronic L64.

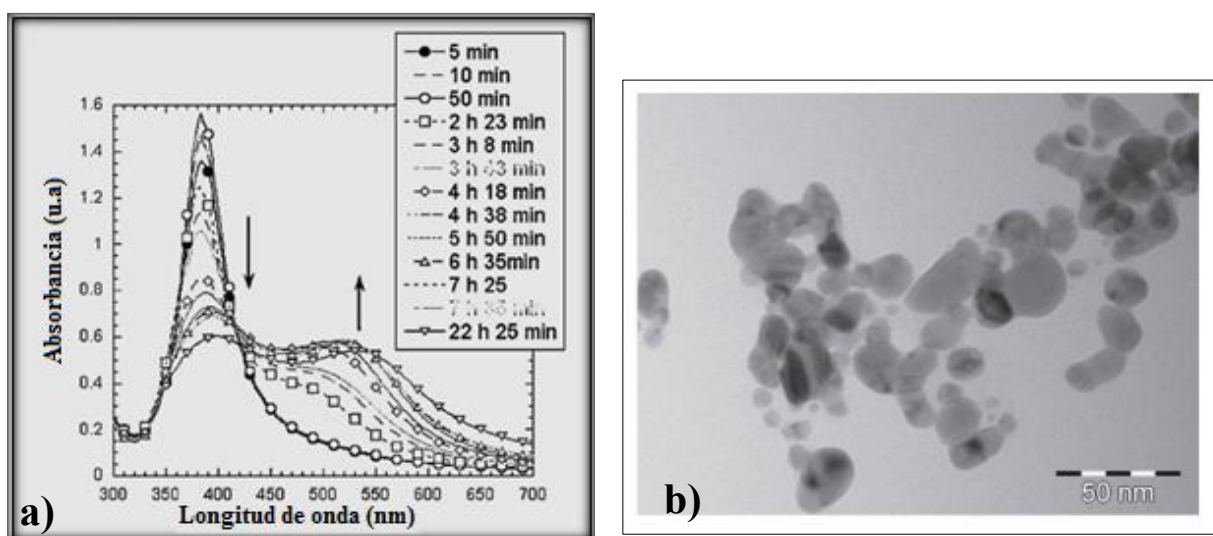
Alexandridis y Tsianou (2011), emplearon en la síntesis de nanopartículas de plata la incorporación de formamida como agente reductor, nitrato de plata como la fuente de plata y un agente estabilizador (Pluronic P105). Reportaron que la composición del copolímero tribloque PEO-PPO-PEO afectó la morfología de las nanopartículas de plata, por ejemplo el Pluronic P105 (PEO<sub>37</sub>-PPO<sub>56</sub>-PEO<sub>37</sub>) favoreció la formación de nanoalambres. Esta morfología surge por la competencia entre (i) la reducción de los iones metálicos y sobre la superficie de las partículas o entre partículas agregados, y (ii) la estabilización coloidal modulada por el carácter anfífilico de los copolímeros tribloque [Sakai y Alexandridis, 2006].

Además estos copolímeros tribloque pueden exhibir múltiples funciones con base en su organización a nivel “*intramolecular*” (reducción de los iones metálicos en las cavidades) y “*supramolecular*” (micelas), o en mayor alcance plantillas. Las plantillas se generan por el auto-ensamblamiento de los copolímeros tribloque, estos son de gran importancia debido a su reproducibilidad de formación (termodinámicamente), versatilidad morfológica, características de la nanoescala y su capacidad de procesamiento.

Los copolímeros tribloque pueden actuar como reductores/estabilizadores en la síntesis de un solo paso y como plantillas poliméricas que han sido utilizadas como soporte en la síntesis de materiales inorgánicos y semiconductores.

Angelescu *et al.*, (2012), reportaron en la síntesis de nanopartículas de plata la incorporación de un agente estabilizador el Pluronic F127 (PEO<sub>100</sub>-PPO<sub>65</sub>-PEO<sub>100</sub>) a diferentes concentraciones, desde 0.13 hasta 13 % en peso, también emplearon borohidruro de sodio NaBH<sub>4</sub> como agente reductor a 7 mM, y la fuente de plata, nitrato de plata AgNO<sub>3</sub> a 1 mM. Las nanopartículas que obtuvieron se caracterizaron mediante espectroscopia UV-vis y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la **Figura 2.13 a)** se presenta una banda estrecha localizada a  $\lambda_{\text{max}} \sim 385$  nm denotando la formación de nanopartículas de plata con un radio menor de 20 nm. Las características de la banda cambiaron con el tiempo, así como la disminución de la absorbancia  $I_{\text{max}}$ , asociado con un desplazamiento “*redshift*” y un ensanchamiento de la banda. Estos resultados son corroborados con la micrografía de la **Figura 2.13 b)** mostrando una distribución de tamaño de partículas heterogénea con tamaños de partícula promedio de 10 nm.

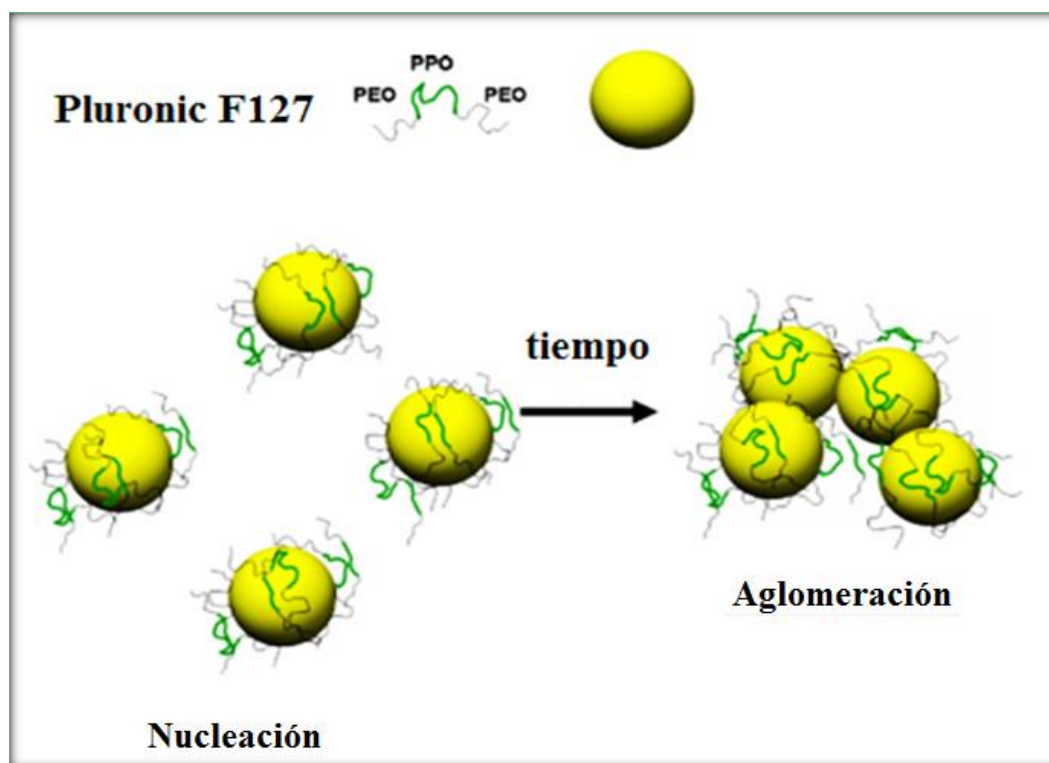


**Figura 2.13 a)** Espectro de absorción de nanopartículas de plata sintetizadas a 13% en peso de F127 (las flechas indican la presencia de dos bandas de absorción) y **b)** Micrografías (TEM) distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas sintetizadas en a).

La velocidad de nucleación y el tiempo de crecimiento fueron dependientes de la concentración del Pluronic F127 ya que actuó inicialmente como estabilizador en la etapa de nucleación y después en la etapa de aglomeración ayudó al crecimiento de las semillas de nucleación. Las cinéticas de la banda de absorción sugieren que la adsorción del Pluronic en la superficie de las nanopartículas de plata (la concentración por encima de la **CMC**) fue

responsable de la aglomeración de las nanopartículas de plata (**Figura 2.14**). Esta estabilidad coloidal y características de las nanopartículas de plata fueron ajustadas por el balance hidrofóbico-hidrofílico del Pluronic.

Por una parte, el F127 a bajas concentraciones demostró su utilidad para estabilizar las semillas de nucleación (por medio de unímeros). Y por otra parte, a elevadas concentraciones de F127 se redujeron los iones  $\text{Ag}^+$  en la solución acuosa, asegurando al mismo tiempo la estabilidad de la partícula. Nanopartículas de forma esférica se reportaron para ambos casos, y además a altas concentraciones estos nanomateriales se aglomeraron.



**Figura 2.14** Esquema de la formación del Pluronic F127-Ag (0). Las nanopartículas de plata fueron inicialmente estabilizadas por la adsorción de unímeros de F127; estos unímeros son parcialmente solubilizados en micelas libres de F127 (no ilustrado), y el complejo de nanopartículas de Ag (0)-F127 se formó.

## 3 METODOLOGÍA

### 3.1 PROCEDIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

#### 3.1.1 Reactivos

La fuente de plata, nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) proviene de Aldrich con una pureza de 99.99%, el agua tridestilada es proveniente de Hycel de México S.A. de C.V., los copolímeros tribloque F127 ( $\text{PEO}_{100}\text{PPO}_{65}\text{PEO}_{100}$ ) y P103 ( $\text{PEO}_{17}\text{PPO}_{60}\text{PEO}_{17}$ ) son de BASF Corp. El borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) suministrado por Aldrich, con una pureza de 98%.

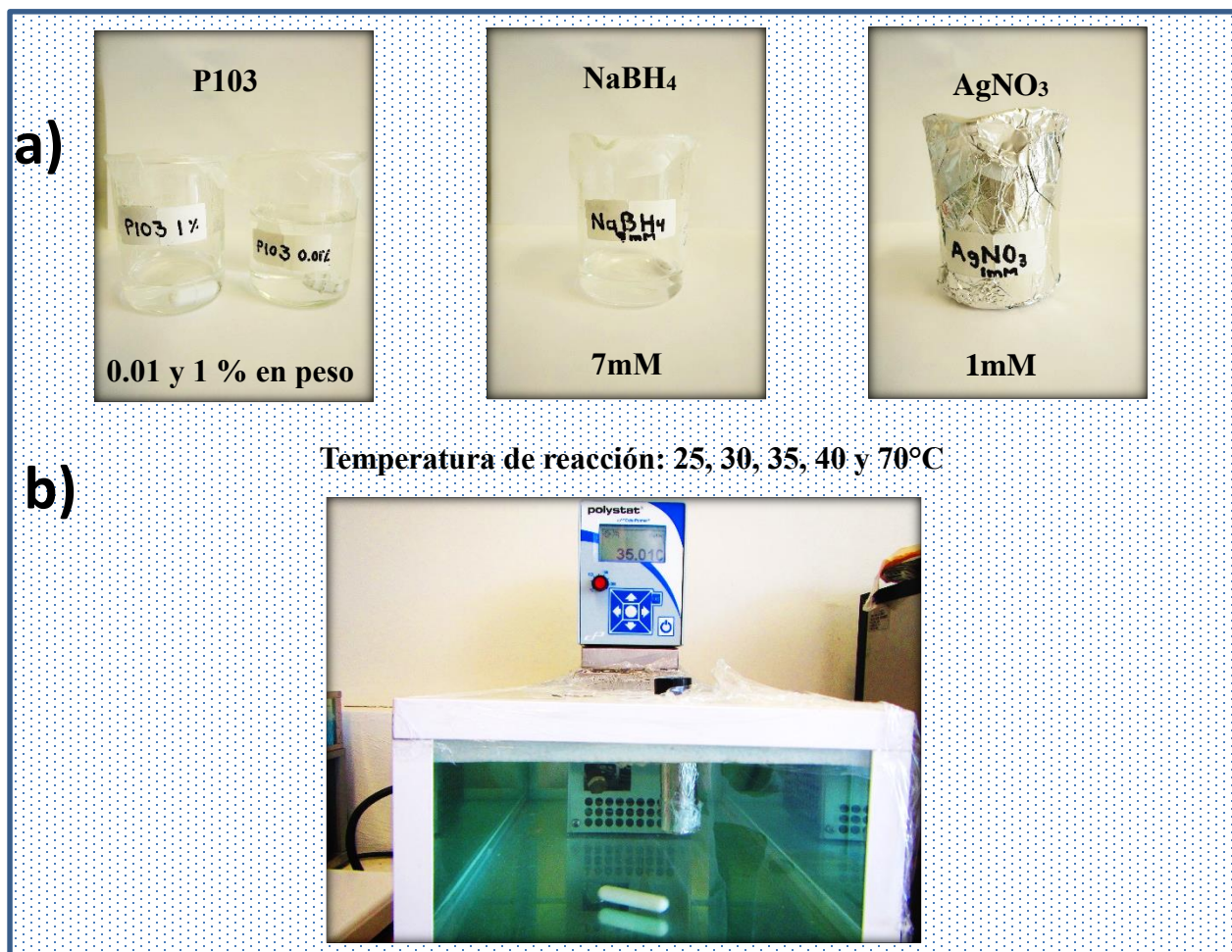
#### 3.1.2 Preparación de disoluciones

Se observan en la **Figura 3.1 a)** las soluciones empleadas: una disolución acuosa de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) a 1 mM a temperatura ambiente. También se preparó una disolución acuosa de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) a 7 mM a temperatura ambiente. Por último, se prepararon las soluciones acuosas de copolímero tribloque F127 a diferentes concentraciones: (0.05/0.1/1/5 % en peso). Es importante señalar que si se aumenta la temperatura de la solución de copolímero tribloque P103 el valor de la **CMC** disminuye (20, 25, 30 y 35 °C; 0.7, 0.07, 0.01 y 0.002 respectivamente) es por ello que se utilizaron estas concentraciones: 0, 0.01 y 1 % en peso. Previo a su utilización las soluciones se dejaron en un baño térmico y se estabilizaron a la temperatura de reacción elegida. Todas las soluciones se mantuvieron en agitación constante hasta obtener una mezcla homogénea y fueron aislados con cinta *parafilm*. Las soluciones deben ser recién elaboradas (frescas) para ser ocupadas (ver **Figura 3.1 b)**).

#### 3.1.3 Síntesis

Las nanopartículas de plata fueron sintetizadas siguiendo la metodología establecida por Angelescu *et al.*, (2012). Para la síntesis se utilizó 1 g de la solución de  $\text{AgNO}_3$  1 mM esta se agregó gota por gota una mezcla conformada por 8 g de disolución del Pluronic F127 más 4 g de borohidruro de sodio. Una vez familiarizado con el proceso de síntesis empleando un copolímero tribloque hidrofílico (F127), se pretende emplear esta metodología en la formación de nanopartículas de plata por medio de un copolímero tribloque hidrofóbico (P103), pero ahora empleando 4 g.

La síntesis se realizó en frascos de vidrio bien tapados y forrados con papel aluminio con agitación constante durante 5 horas y manteniendo la temperatura constante (25/30/35/40/70 °C) en un baño de agua; la cual fue controlada por medio de un termostato (AYSPEL CTC-A80/TA-4) El tiempo en el cual se completó la síntesis dependió de la temperatura a la que se llevó a cabo la reacción.



*Figura 3.1* Proceso en un solo paso para la síntesis de nanopartículas de plata, a) soluciones acuosas del agente estabilizador, reductor y la sal metálica, b) baño de agua a temperatura controlada donde se lleva a cabo la reacción.

## 3.2 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

### 3.2.1 Espectroscopía UV-vis

Los espectros de absorción de las soluciones coloidales de nanopartículas fueron obtenidos en un rango de longitud de onda de 300 y 800 nm, empleando un espectrofotómetro **UV-vis** (GENESYS 10S UV-VIS), se observan las banda de absorción relacionados con la presencia de los iones de plata [Ag (I)] a 205 nm y la resonancia en la superficie del plasmón (**SPR**) relacionado con la formación de las nanopartículas de plata [Ag (0)]. Las mediciones se realizaron en intervalos de 5 min durante la primera hora, después las mediciones se llevaron a cabo cada hora.

### 3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El tamaño y morfología de las nanopartículas de plata se identifican en las micrografías proporcionadas por el microscopio electrónico de transmisión, (**TEM**) (JEOL, JEM-2010). Las muestras fueron preparadas colocando una gota de las soluciones coloidales sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de carbono.

Es la técnica más utilizada ya que no solo permite determinar el tamaño, forma, estructura interna y a través de difracción de electrones las especies químicas de las especies.

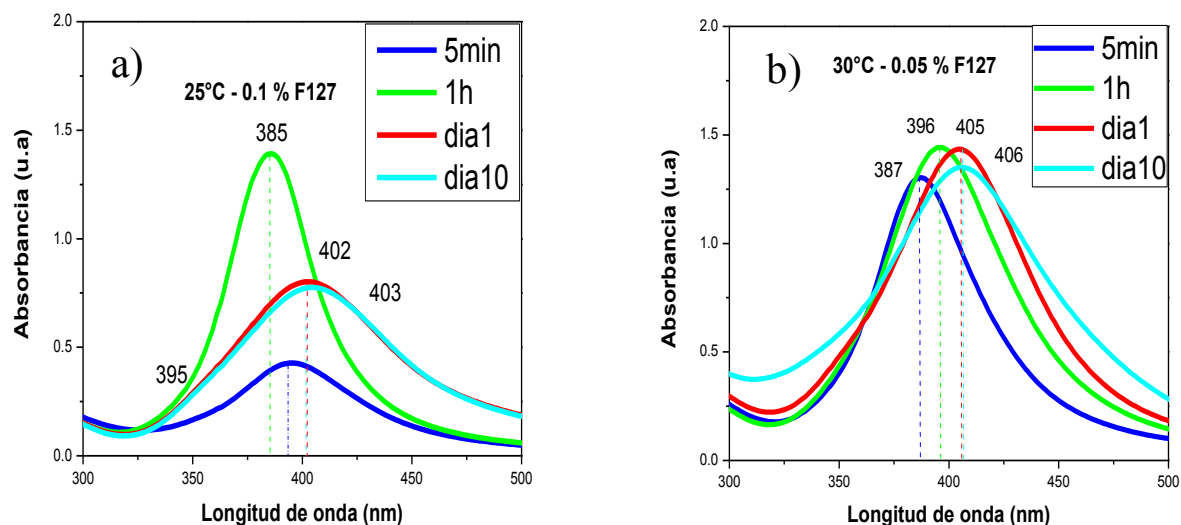
## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA UV-vis EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EMPLEANDO COPOLIMERO TRIBLOQUE F127.

A continuación se reporta la síntesis de nanopartículas metálicas siguiendo la metodología empleada por Angelescu *et al.*, (2012) para estudiar las cinéticas de formación y las características del comportamiento del Pluronic F127 en la formación de nanopartículas. Se modifican algunos parámetros de síntesis como la concentración de F127 (0.05, 0.1, 1 y 5 % en peso) y las temperaturas de reacción 25 y 30 °C.

Los siguientes espectros de absorción son obtenidos por espectroscopia UV-Vis. En la **Figura 4.1 a)** se grafica la absorbancia vs longitud de onda para una muestra preparada con una concentración de 0.1 % en peso de F127, aquí se puede observar a los cinco minutos de iniciada la reacción la presencia de una banda ancha, esta señal corresponde al plasmón de superficie del material, el cual sugiere una lenta formación de los centros de nucleación. Note el aumento de la absorbancia en función del tiempo, además se puede observar que la banda es estrecha en la primera hora de reacción indicando un aumento del número de nanopartículas de plata, conforme pasa el tiempo la absorbancia disminuye presentándose bandas anchas con un desplazamiento hacia la derecha, esto indica que la cantidad de nanopartículas disminuye por la aglomeración y en consecuencia aumentan su tamaño [Sileikaite *et al.*, 2009].

Note que si se aumenta la temperatura (ver **Figura 4.1 b)**) se observan bandas estrechas por varios días con absorbancias mayores a 1.5 u.a las cuales están localizadas entre 387 y 406 nm. Esto indica que la nucleación es rápida y los números estabilizaron a los centros de nucleación evitando la aglomeración. Es importante señalar que estas concentraciones se encuentran por debajo de la concentración micelar crítica.



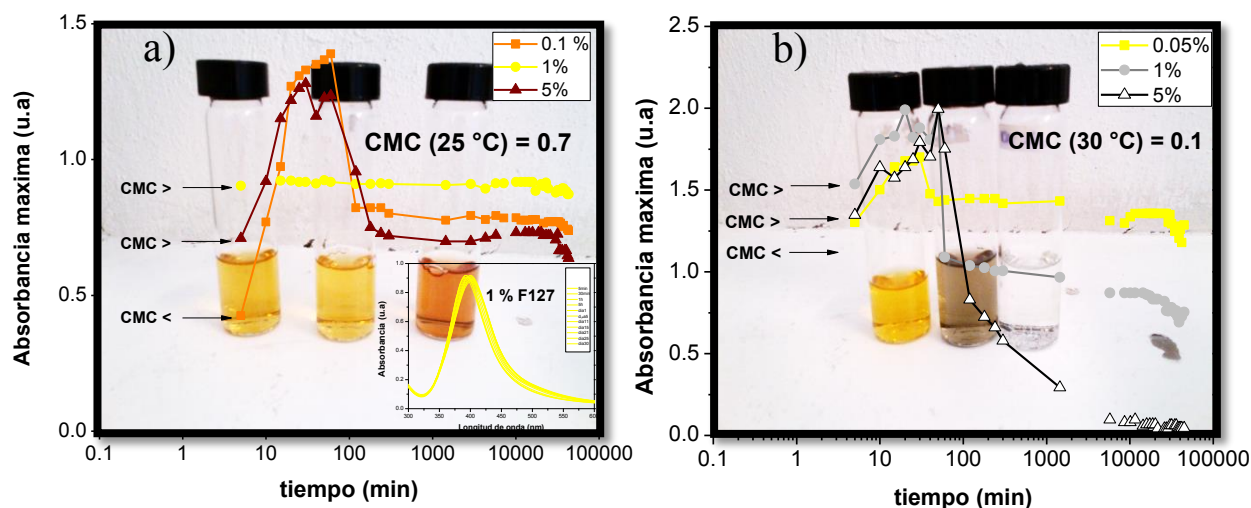
**Figura 4.1** Absorbancia vs longitud de onda en la síntesis de nanopartículas de plata: a) 0.1 % en peso de F127 a 25 °C y b) 0.05 % en peso de F127 a 30 °C.

En la **Figura 4.2** se presentan las cinéticas (*absorbancias vs tiempo*) correspondientes a la formación de las nanopartículas de plata a 25 y 30 °C empleando diferentes concentraciones del polímero F127.

A 25 °C, en la **Figura 4.2 a)** se observa un aumento exponencial en la absorbancia para las soluciones de 0.1 y 5 % en peso de F127, esta absorbancia después disminuye hasta llegar a un estado estable durante varias semanas. Este comportamiento sugiere que en tiempos cortos la nucleación se lleva a cabo gradualmente provocando un aumento importante en el número de centros de nucleación debido a la presencia de unímeros (0.1 % en peso) y micelas (5 % en peso). A tiempos largos, mayores a 100 min la absorbancia permanece constante indicando que el tamaño de partícula no cambia. Por otra parte, a un valor ligeramente por encima de la *CMC* (1 % en peso) se presenta un comportamiento estable desde el principio de la reacción lo que hace suponer una nucleación rápida y una aglomeración controlada.

Si se aumenta la temperatura a 30 °C, en la **Figura 4.2 b)** se observa en los tres casos de estudio un incremento exponencial en la absorbancia seguido de una disminución hasta alcanzar un estado estable, excepto a 5 % donde la absorbancia cae completamente hasta desaparecer. En tiempos cortos, este comportamiento sugiere una nucleación lenta así como un aumento considerable del número de centros de nucleación debido a la presencia de unímeros (0.05 % en peso) y micelas (1 y 5 % en peso), la aglomeración se minimiza a una concentración menor. Mientras que por encima de la *CMC* (5 % en peso) la gran cantidad de copolímero F127

contribuye a la aglomeración descontrolada y al aumento del tamaño de partícula (esto se observa en la ausencia de color en la solución). Es importante mencionar que a 0.05 % en peso (por debajo de la *CMC*) se observa durante semanas mayor intensidad, esta intensidad casi constante indican un comportamiento más estable [Angelescu *et al.*, 2010].



**Figura 4.2** Grafica semi-logarítmica de la absorbancia vs tiempo en la síntesis de nanopartículas de plata: a) 25 °C a 0.1, 1 y 5 % en peso de F127 y b) 30 °C a 0.05, 1 y 5 % en peso de F127.

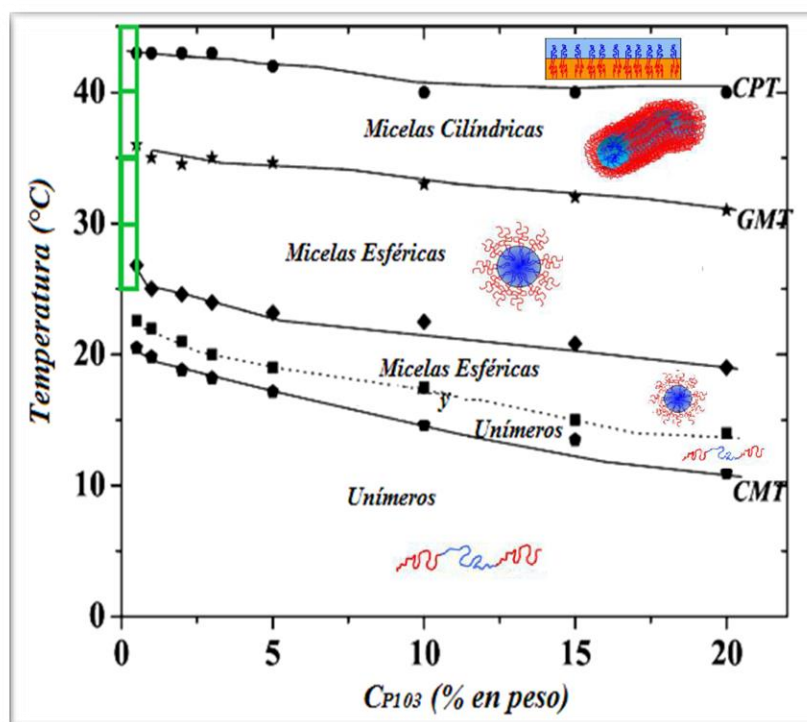
La temperatura de reacción influye en la formación de las nanopartículas, las muestras sintetizadas a mayor temperatura presentan mayores absorbancias con bandas estrechas (espectros no mostrados aquí) lo cual permite inferir la presencia de nanopartículas con distribución uniforme; también se aprecia mayor estabilidad cuando se usan soluciones acuosas de polímero cuya concentración es menor a la *CMC*.

Angelescu *et al.*, (2012) reportan que el copolímero de bloque además de actuar como estabilizador de los sitios de nucleación también promueve la aglomeración de las nanopartículas de plata, notando que la reducción de los iones de plata es controlada por la concentración del F127.

Una vez familiarizado con el proceso de síntesis y confirmar la presencia de nanopartículas empleando un copolímero tribloque hidrofílico, F127, se pretende emplear esta metodología en la formación de nanopartículas de plata por medio de un copolímero tribloque hidrofóbico, P103.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA UV-vis EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EMPLEANDO COPOLIMERO TRIBLOQUE P103.

El Pluronic empleado (P103) es importante a nivel industrial por lo cual ha sido ampliamente estudiado. Álvarez *et al.* (2009) obtuvieron un diagrama de fases que consiste en las fases estructurales que adquiere el P103 en disolución acuosa a diferentes concentraciones y temperaturas. La región marcada por el recuadro en la **Figura 4.3** indica las condiciones a las cuales se utiliza el copolímero tribloque para la síntesis de nanopartículas de plata, se nota que a una temperatura por debajo de 20 °C existen unímeros, si se aumenta la temperatura de solución por encima de los 20 hasta 27 °C aproximadamente, algunos unímeros se agregan para formar micelas esféricas, si se aumenta por encima de los 27 hasta 35 °C existen solo micelas esféricas ya que los unímeros faltantes se agregan completamente. Y por último si se aumenta la temperatura de 35 hasta 43 °C las micelas esféricas comienzan alargarse para dar paso a las micelas cilíndricas. Sin embargo, si se sobrepasan los 43 °C las micelas presentan una separación de fases, como se observa en la **Figura 4.3**.



**Figura 4.3** Diagrama de fases para el sistema binario. P103/agua. \*Álvarez *et al.*, 2009

Los copolímeros tribloque son materiales novedosos en el diseño de nanopartículas metálicas ya que son económicos, de fácil diseño y no tóxicos. También presentan fases estructurales interesantes dependientes de la temperatura. Algunos autores han realizado pruebas con el Pluronic P103 como reductor/estabilizador en la síntesis de nanopartículas de oro, sin embargo, no hay estudios para la síntesis de nanopartículas de plata.

La síntesis de nanopartículas de plata se monitorea por medio del espectrofotómetro UV-Vis. La técnica utilizada por este equipo se basa en la absorción de luz en función de su longitud de onda dando como resultado un espectro de absorción el cual exhibe bandas de resonancia del plasmón de superficie que se localizan en un intervalo de 400 a 420 nm. [Zhang y Fang, 2007; Pal et al., 2007; Narayan et al., 2002].

En este trabajo se reporta el efecto de la concentración del Pluronic P103, por debajo y por encima de la *CMC* en la síntesis de nanopartículas de plata a 25 °C. Además se observa el efecto de la Temperatura (25, 30, 35, 40 y 70 °C) a 1 % en peso de copolímero tribloque P103, es importante mencionar que se utilizó esta concentración porque un aumento en la temperatura disminuye considerablemente el valor de la *CMC* (ver **Tabla. 1**).

En la **Figura 4.4** se presenta el espectro obtenido para un sistema coloidal de nanopartículas de plata obtenido con 0.01% en peso de P103 a 25°C durante cinco horas (el Pluronic está presente en forma de unímeros).

Los espectros analizados presentaron el siguiente comportamiento.

**I)** La banda relacionada con la presencia de los iones plata ( $\text{Ag}^+$ ), ubicándose en ~205 nm. Se observa que el Pluronic P103 interviene en la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  por el borohidruro de sodio.

**II)** La banda asociada a la resonancia del plasmón superficial (**RSP**), relacionada con la formación de las nanopartículas de plata  $\text{Ag}(0)$ , ubicándose en ~400 nm ( $\lambda_{\text{max}}$ ). Se puede observar en el primer minuto de iniciada la reacción la presencia de una banda ancha, sugiriendo la lenta formación de los centros de nucleación (estabilizados por los unímeros). Note el aumento de la absorbancia en función del tiempo, se observa una banda estrecha en los primeros treinta minutos de reacción debido al aumento del número de nanopartículas de plata, y conforme pasa el tiempo

disminuye gradualmente la absorbancia sin ningún desplazamiento, esto indica que la aglomeración se ve afectada por los unímeros de P103 que se adhieren sobre la superficie de los centros de nucleación y su tamaño no cambia por la estabilización hidrófoba de los bloques PPO.

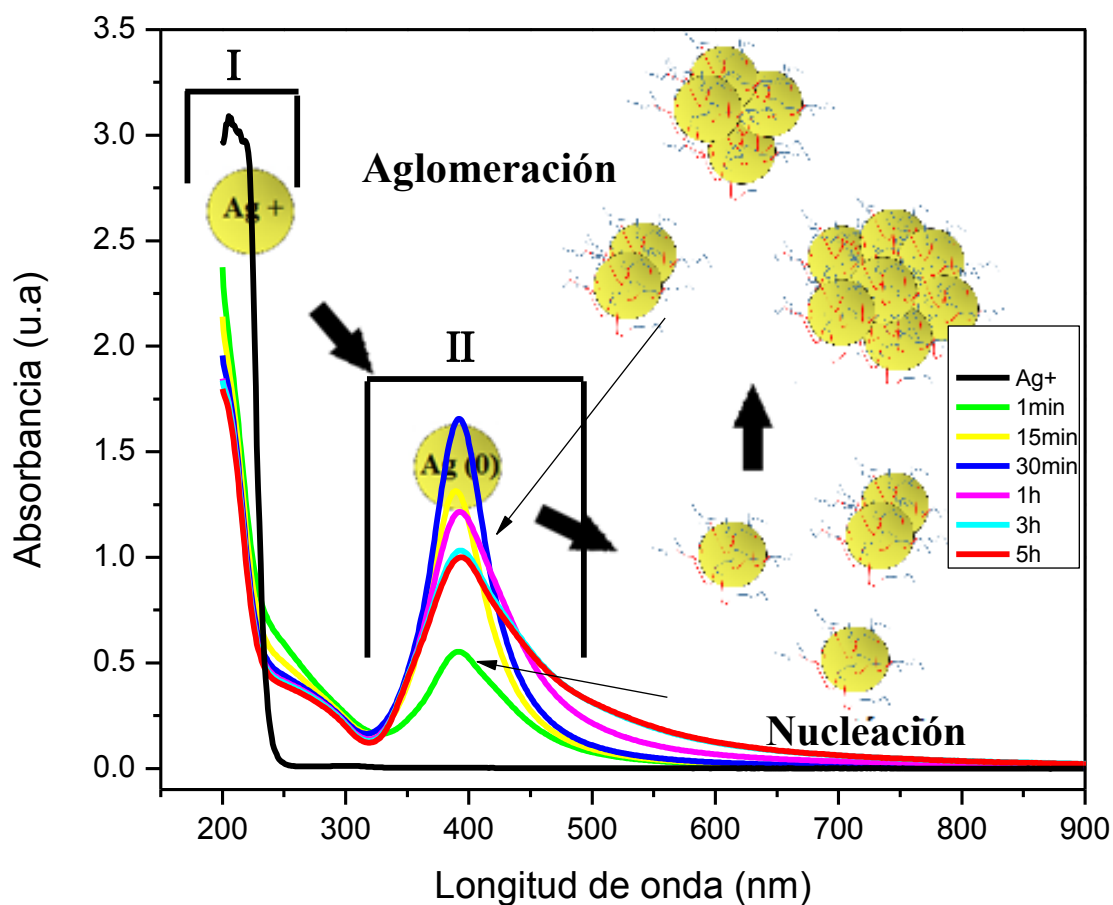
Diversos estudios han sugerido que el mecanismo de formación de las nanopartículas de plata a partir de la reducción de  $\text{Ag}^+$ , consta de dos etapas diferentes. Este comportamiento se observa en la banda localizada en 400 nm:

**1ª etapa - Nucleación.** Es el proceso en el cual se agregan un número mínimo de átomos o moléculas para formar un sólido estable, llamadas semillas o centros de nucleación.

**2ª etapa – Aglomeración.** El Proceso en el cual los centros de nucleación o semillas se adhieren entre sí para formar aglomerados de mayor tamaño.

Las principales características de una banda de absorción, como: la absorbancia máxima del plasmón de resonancia,  $I_{\text{max}}$ , la longitud de onda que corresponde a la absorción máxima,  $\lambda_{\text{max}}$ , y el ancho de la banda, están relacionados con un comportamiento complejo dependiente del tiempo [Angelescu *et al.*, 2012].

Diversos autores han reportado espectros de absorción por el método de reducción química. Cuando se presentan bandas estrechas y simétricas indican la presencia de nanopartículas esféricas [Khan *et al.*, 2009]. Si las bandas son muy amplias y están situadas aproximadamente a 400 nm, el tamaño de partícula es de 23 nm [Radziuk *et al.*, 2007]. También se han obtenido nanopartículas estabilizadas con los Pluronic P123 y L64, con bandas de absorción situadas entre los 407 y 440 nm, con tamaños de partícula entre 8 y 24 nm respectivamente [Shervani *et al.*, 2008].



**Figura 4.4** Espectros de absorción UV-Vis de nanopartículas de plata sintetizadas en solución acuosa a 0.01 % en peso de P103 a una temperatura de reacción de 25 °C, durante 5 horas.

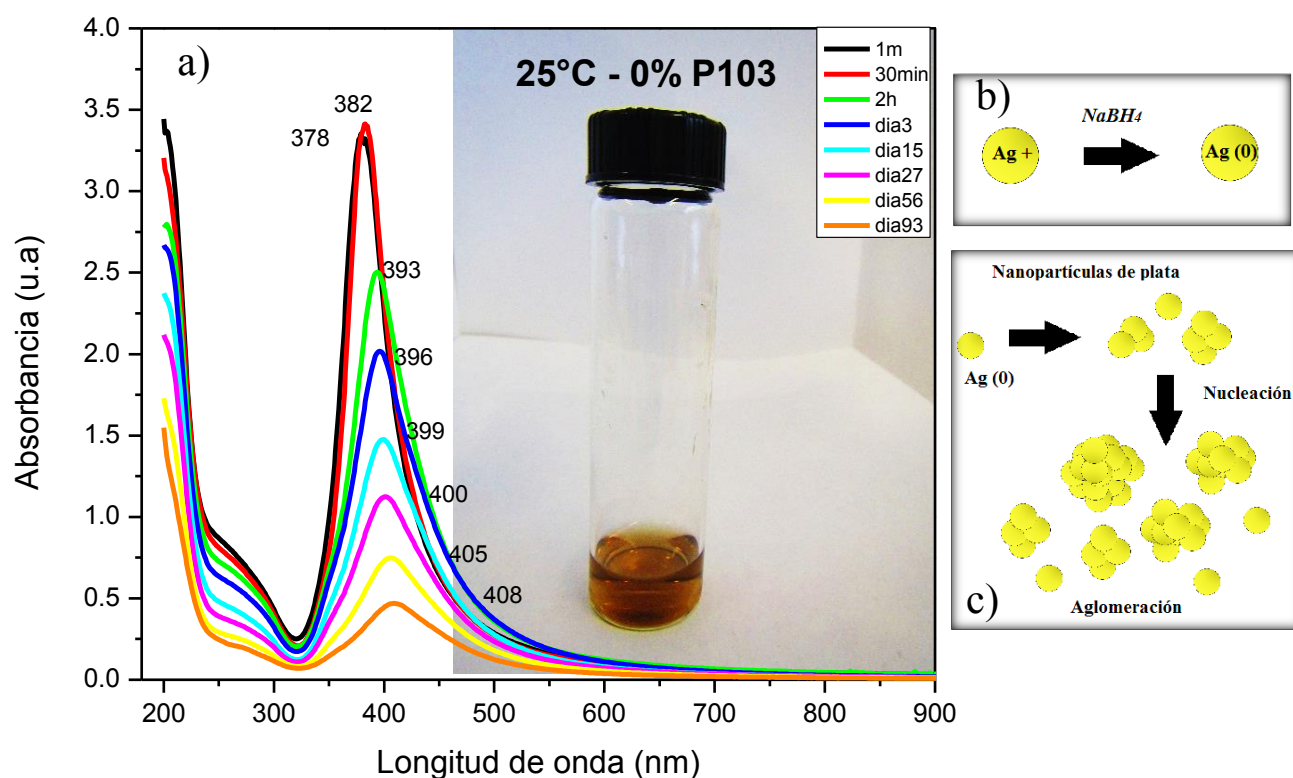
Se conoce que los grupos óxido de etileno (PEO) y propileno (PPO) tienen la capacidad de reducir lentamente los iones  $\text{Ag}^+$ , sin embargo, es importante mencionar que no se observa la reducción de los iones de  $\text{Ag}^+$  en soluciones acuosas de P103 a las concentraciones empleadas (sin presencia del agente reductor,  $\text{NaBH}_4$ ). Lo cual hace suponer que el agente actúa sobre todo como estabilizador.

#### 4.2.1 Efecto de la Concentración a 25 °C.

Al variar la concentración del Pluronic P103 y a temperatura constante (25 °C) se obtienen características muy interesantes en los espectros de absorción durante la síntesis de nanopartículas de plata. Las bandas de absorción son mostradas en la **Figura 4.5**, sin polímero y en la **Figura 4.6** en presencia del copolímero tribloque P103 a 0.01 (por debajo de la *CMC* se

encuentra como unímeros) y 1 % en peso (por encima de la *CMC* la transición unímeros-micelas esféricas).

A la concentración de 0% en peso de P103 (ver **Figura 4.5 a**)), se observan bandas estrechas con intensidades de  $\sim 3.3$  u.a con  $\lambda_{\max} = 382$  nm en los primeros treinta minutos de reacción (note el color café de la solución). Las bandas de absorción disminuyen gradualmente durante tres meses, y las bandas se ensanchan presentando absorbancias cercanas a 0.5 u.a y  $\lambda_{\max} = 408$  nm. Esto sugiere que en la solución acuosa, en ausencia del polímero estabilizante P103, solamente actúa el reductor ( $\text{NaBH}_4$ ) promoviendo un proceso rápido de nucleación de los átomos  $\text{Ag} (0)$  (ver **Figura 4.5 b**)) [Angelescu *et al.*, 2012], seguido de un crecimiento descontrolado (ver **Figura 4.5 c**)) [Sifontes *et al.*, 2010, Sileikaite *et al.*, 2009].

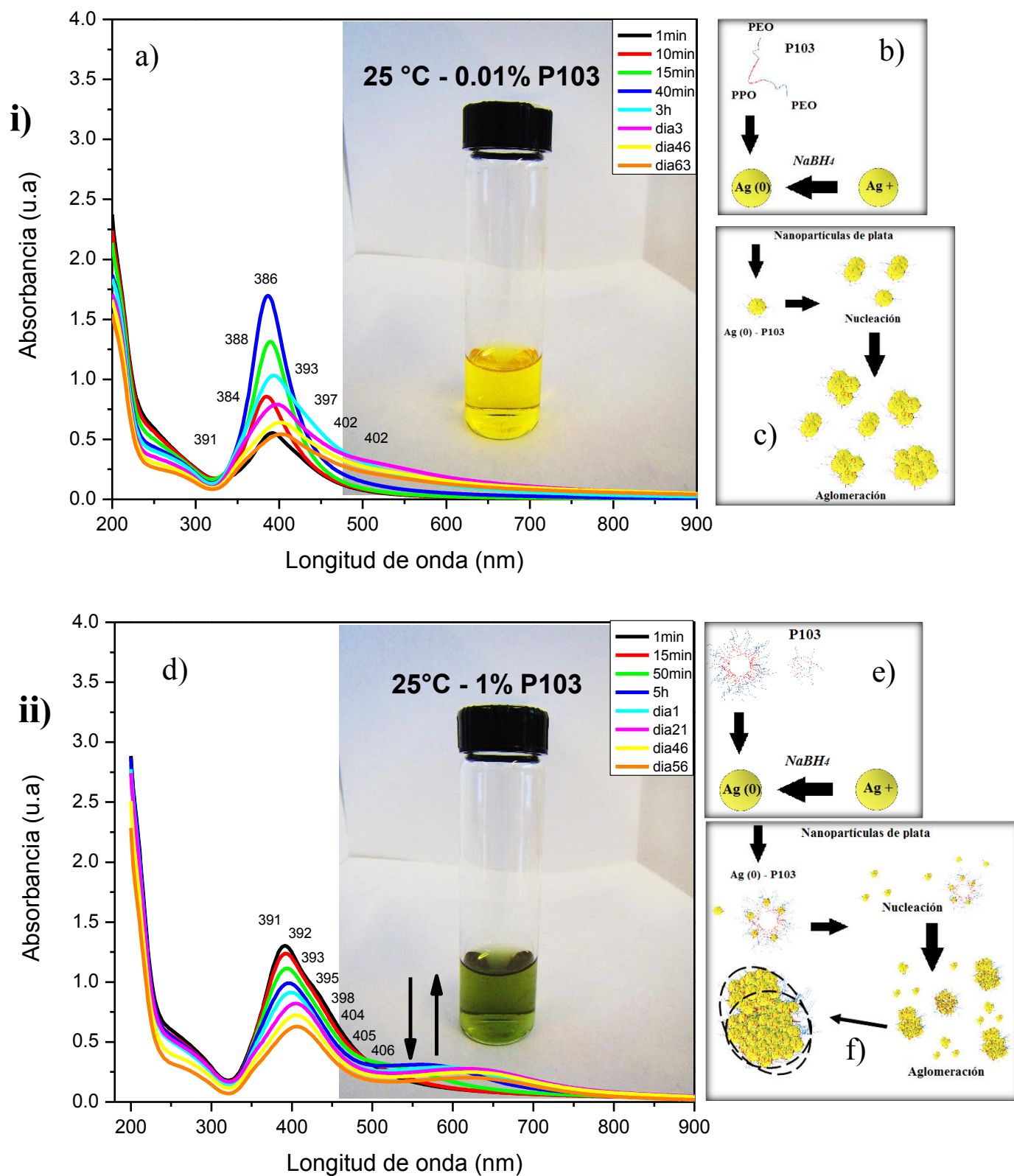


**Figura 4.5** Espectro de absorción del plasmón de superficie de las nanopartículas de plata sintetizadas en soluciones acuosas a una temperatura de reacción de 25°C: a) 0 % en peso de P103, b) reducción de los iones plata y c) nucleación y aglomeración de nanopartículas de plata.

Por otra parte si se emplea el polímero P103 a 0.01% en peso, a una concentración por debajo de la *CMC* donde se encuentran unímeros (ver **Figura 4.6 i**)), en el espectro se puede observar una banda con intensidad de  $\sim 0.5$  u.a en el primer minuto después de iniciada la

reacción, esta señal aumenta de forma gradual hasta los cuarenta minutos mostrando bandas estrechas a una  $\lambda_{\max} = 386$  nm, conforme transcurre el tiempo las bandas disminuyen su intensidad y al mismo tiempo se ensanchan, la intensidad disminuye hasta a 0.5 u.a. con  $\lambda_{\max} = 402$  nm, observe el color amarillo intenso en la solución. Esto sugiere que el Pluronic P103 controla la velocidad de nucleación al comienzo de la reacción al promover la formación de nanopartículas individuales, ya que los unímeros se adhieren a semillas muy pequeñas (centros de nucleación) evitando la aglomeración (**Figura 4.6 c**). [Sileikaite *et al.*, 2009; Paredes, 2011].

La muestra preparada con el polímero a una concentración por encima de la *CMC*, 1% en peso, contiene unímeros y micelas (**Figura 4.6 ii**). Se presenta en el primer minuto una banda con intensidad de  $\sim 1.3$  u.a, note la presencia de bandas anchas de  $\lambda_{\max} \sim 391$  nm, así como el color verde en la solución. Cabe destacar que después de cincuenta minutos de iniciada la reacción se observó un inminente desplazamiento en el lado derecho de la banda de absorción y posteriormente a las cinco horas de reacción el plasmón desarrollo una segunda banda (cola de banda) a longitudes de onda  $\lambda > 500$  nm. Esto sugiere que un aumento en la concentración del copolímero tribloque P103 promueve la formación de estructuras esféricas y anisotrópicas (partículas no esféricas) [Alexandridis, 2000], debido a que la masa molar aumenta y los bloques PPO dirigen la formación de nanopartículas más estables (ya que los segmentos PPO se adsorben a la superficie de las partículas de plata, y los segmentos PEO están expuestos al agua) [Alexandridis, 2011]. La presencia de una segunda banda de absorción a una longitud de onda mayor se debe posiblemente a la aglomeración de algunos centros de nucleación (estabilizados por unímeros) en la superficie de las micelas, provocando nanopartículas anisotrópicas de mayor tamaño (**Figura 4.6 f**). [Angelescu *et al.*, 2010].



**Figura 4.6** Espectros de absorción del plasmón de superficie de las nanopartículas de plata sintetizadas en soluciones acuosas a una temperatura de reacción de 25°C: **i)** 0.01 % en peso y **ii)** 1 % en peso. Los espectros fueron monitoreados a diferentes tiempos después de que dio inicio la reacción: las flechas en d) indican la evolución del tiempo de dos bandas de absorción.

Las cinéticas correspondientes a la formación de las nanopartículas de plata se muestran en la **Figura 4.7 a)** *absorbancia máxima vs tiempo* y en la **Figura 4.7 b)**, *longitud de onda máxima vs tiempo*.

Si se analiza la gráfica *absorbancia máxima vs tiempo*, para la solución a 0% en peso del Pluronic P103, se presenta un aumento inmediato en la absorbancia  $\sim 3.35$  u.a, y estas se mantienen constantes durante treinta minutos ya que ningún cambio se observa en el plasmón de resonancia, cuando el tiempo de reacción sobrepasa los 30 min se observa una pronunciada caída de la absorbancia. Sugiriendo que la nucleación fue inmediata debido al exceso del reductor; sin embargo la caída pronunciada, demuestra claramente la ausencia de nanopartículas estables.

Cuando se utiliza 0.01% en peso de P103 (por debajo de la *CMC*) en los primeros diez minutos de la síntesis se presentó un aumento lento de la absorbancia: sin embargo; de 10 a 100 minutos el aumento fue más importante porque paso de 0.55 hasta 1.6 u.a para después disminuir gradualmente por varias semanas. Esto sugiere que la nucleación en un inicio es muy lenta debido a la presencia de los unímeros del copolímero tribloque que evitan la aglomeración de los centros de nucleación, sin embargo, las nanopartículas siguen aumentando su tamaño de forma controlada. Cabe mencionar que el polímero estabiliza la formación de nanopartículas de plata a pesar de que la intensidad disminuye gradualmente con el paso del tiempo.

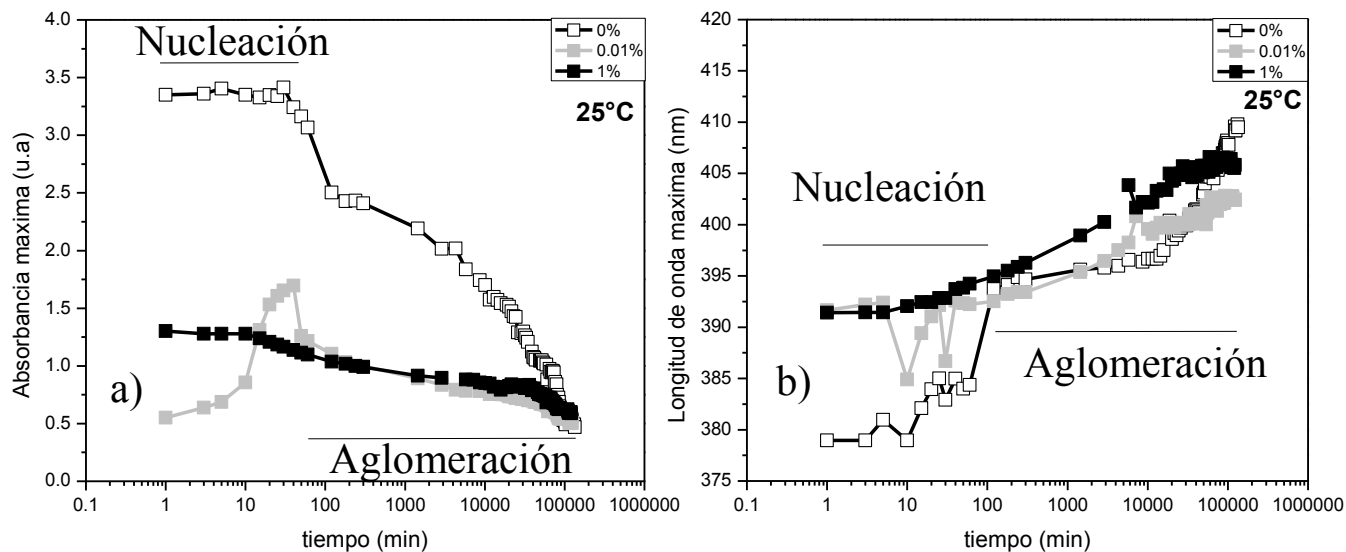
A una concentración de 1 % en peso de copolímero en los primeros diez minutos se observa que la absorbancia es constante  $\sim 1.2$  u.a, después una débil disminución donde pasados los 20 000 min aproximadamente se presenta un pequeño brinco indicando que los centros de nucleación estabilizados por los unímeros se aglomeran hacia la superficie de las micelas y así aumentando su tamaño.

Si se analiza ahora la gráfica *Longitud de onda máxima vs tiempo*, para la solución a 0% en peso de P103 es importante mencionar que las bandas de absorción se desplazan hacia el lado rojo de las líneas espectrales o "*redshift*" aproximadamente 30 nm, de 380 a 410 nm por lo cual permite inferir un aumento en el tamaño de partícula. De acuerdo a la investigación de *Pradhan et al., 2002*, longitudes de onda,  $\lambda_{\max}$ , entre 388 y 410 nm estima la existencia de tamaños de partículas de 25 nm aproximadamente [*Solomon et al., 2007; Pradhan et al., 2002*].

En la solución de 0.01 % en peso de P103 los valores de longitud de onda oscilan entre 385 y 392 nm lo cual sugiere la presencia de semillas (centros de nucleación) de diferentes tamaños, recuerde que el polímero es polidisperso. Después se observa un aumento uniforme en

la longitud de onda, lo cual hace suponer el incremento gradual de su tamaño. De acuerdo a la literatura entre 392 y 402 nm se estiman tamaños de partículas de 20 nm [Solomon *et al.*, 2007].

Y por último a 1 % en peso de P103 se observa un desplazamiento gradual aproximadamente de 13 nm, entre 392 y 405 nm. Lo cual sugiere la presencia de nanopartículas con crecimiento uniforme. También se estiman tamaños de partículas aproximados a 24 nm [Aguilar, 2009; Kim *et al.*, 2007].



**Figura 4.7.** Gráfica semi-logarítmica de la absorbancia máxima,  $I_{max}$  y la longitud de onda a la absorbancia máxima,  $\lambda_{max}$ , como función del tiempo de reacción para nanopartículas de plata sintetizadas en 0% (símbolos vacíos), 0.01% (símbolos grises) y a 1% en peso del Pluronic P103 (símbolos negros).

Los resultados anteriores permiten observar que en el caso donde se emplean soluciones con polímero, éstas controlan la nucleación y la aglomeración. Sugiriendo que las nanopartículas con mayor estabilidad se obtienen cuando se emplea el copolímero tribloque a 0.01% en peso, esta concentración está por debajo de la *CMC*.

La espectroscopia UV-vis no es una herramienta efectiva para la evaluación cuantitativa del tamaño de las nanopartículas debido a su polidispersidad. Sin embargo a través de esta técnica se ha observado como el crecimiento de la partícula conduce el desplazamiento “*redshift*”,  $\lambda_{max}$ , el tamaño de la partícula se puede estimar con base a la longitud de onda máxima,  $\lambda_{max}$ . Por lo tanto, existe una combinación de dos parámetros de la banda de absorción, llamada “*producto de la absorbancia máxima por el ancho de la banda*” ( $I_{max} \times \text{ancho de la banda}$ )<sup>1/3</sup>, ya que este parámetro no varía con la distribución del tamaño de partícula y puede

utilizarse para evaluar la evolución del tamaño promedio de las nanopartículas de plata. [Angelescu *et al.*, 2010].

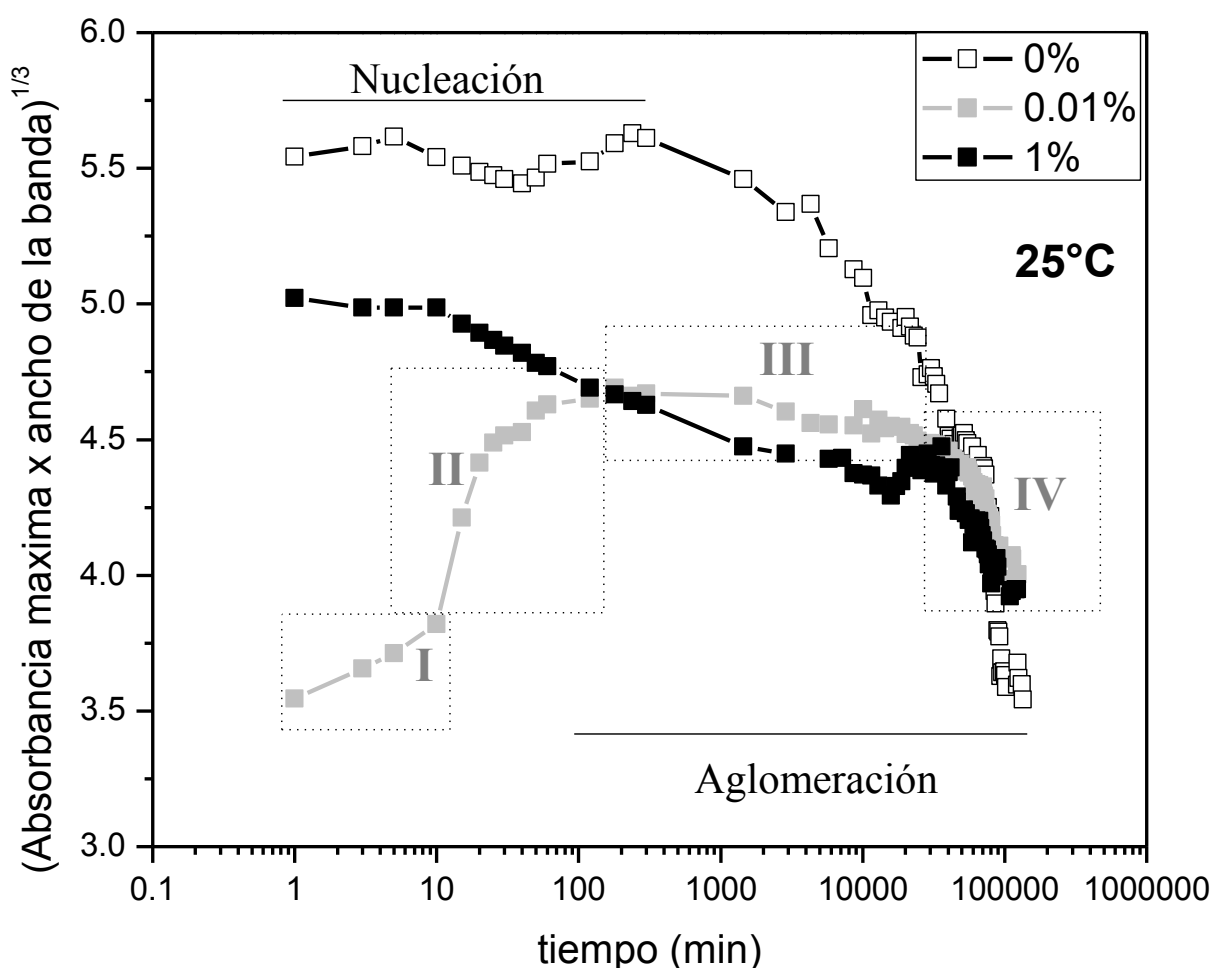
La **Figura 4.8** muestra este parámetro en función del tiempo de reacción para la síntesis que se llevó a cabo en soluciones de 0, 0.01 y 1 % en peso de P103 a 25 °C. La evolución del tamaño promedio sugiere que el crecimiento de las nanopartículas de plata puede ser dividido en etapas. Las cinéticas iniciales (nucleación) y un aumento del tamaño de nanopartícula (aglomeración). Al poco tiempo después de iniciada la reducción de la plata, hay un crecimiento de partícula, se asume que este crecimiento es controlado por difusión y ocurre a través de la adsorción de un átomo de Ag (0) al centro de nucleación [Angelescu *et al.*, 2012].

Los símbolos vacíos (0% en peso P103) muestran un estado pseudoestacionario durante la nucleación con un valor inicial aproximadamente de 5.5, seguido de una caída pronunciada hasta llegar a 3.5. Esto indica que la nucleación fue inmediata y los átomos de Ag (0) se aglomeraron hasta formar partículas de mayor tamaño (polidispersidad de nanopartículas).

Mientras que para 0.01 % en peso de P103 (ver **Figura 4.8**) en la nucleación se proponen dos etapas: en la primera etapa de nucleación (región **I**) se presenta un aumento lineal en los primeros diez minutos de 3.5 a 3.8 aproximadamente, lo cual sugiere una nucleación lenta debido a que se adhieren unímeros a los centros de nucleación (los iones  $\text{Ag}^+$  son reducidos lentamente). Mientras que en la segunda etapa de nucleación (región **II**) pasados los diez minutos se nota un aumento exponencial hasta los 180 min, donde se infiere que algunos de los iones  $\text{Ag}^+$  son adsorbidos en la superficie de los centros de nucleación, mostrando una reducción lenta y facilitando la estabilización de la partícula. Después se observa un comportamiento estable (región **III**) por varias semanas lo cual indica que el crecimiento de partícula cesa. Posteriormente, cerca de los 10 000 min se observa el crecimiento en el tamaño de las nanopartículas a medida que disminuye el producto  $(I_{\max} \times \text{ancho de la banda})^{1/3}$ , esto indica que se aglomeran aún más las nanopartículas ya formadas (región **IV**) y se sugiere la monodispersidad de nanopartículas.

Y para 1% en peso de P103 (concentración por encima de la **CMC**) se muestra que el parámetro  $(I_{\max} \times \text{ancho de la banda})^{1/3}$  alcanza el estado estacionario en los primeros diez minutos de reacción porque la nucleación es inmediata debido a las estructuras poliméricas presentes como unos cuantos unímeros (estabilizan a los centros de nucleación) y el predominio de micelas esféricas (plantillas bien definidas donde se depositan los centros de nucleación).

Pasados los primeros diez minutos se presenta una disminución gradual por el crecimiento de los centros de nucleación estabilizados con los unímeros y las micelas “cargadas”, cerca de los 20 000 min este comportamiento es interrumpido por un ligero aumento, esto se debe a que las nanopartículas formadas individualmente por los unímeros se aglomeran entre ellas y otras se incorporan dentro de las micelas esféricas. Después continua con una disminución gradual, lo cual sugiere las micelas esféricas también se aglomeran entre sí. A mayor cantidad de polímero, las micelas y unímeros se aglomeran hasta formar plantillas de mayor tamaño y se sugiere la monodispersidad de nanopartículas. [Alexandridis *et al.*, 2011].



**Figura 4.8** Gráfica semi-logarítmica de la absorción máxima,  $I_{max}$ , ancho de la banda y el tiempo,  $(I_{max} \times \text{ancho de la banda})^{1/3}$ , como función del tiempo de reacción para nanopartículas de plata sintetizadas en 0% (símbolos vacíos), 0.01% (símbolos grises) y a 1% en peso del Pluronic P103 (símbolos negros).

De manera general se observa que la concentración del Pluronic interviene en la formación de los centros de nucleación porque el comportamiento es muy diferente en la etapa de nucleación y en la solución a 0.01 % en peso se alcanza la monodispersidad de las nanopartículas de plata.

#### 4.2.2 Efecto de la Temperatura; 1 % en peso de P103.

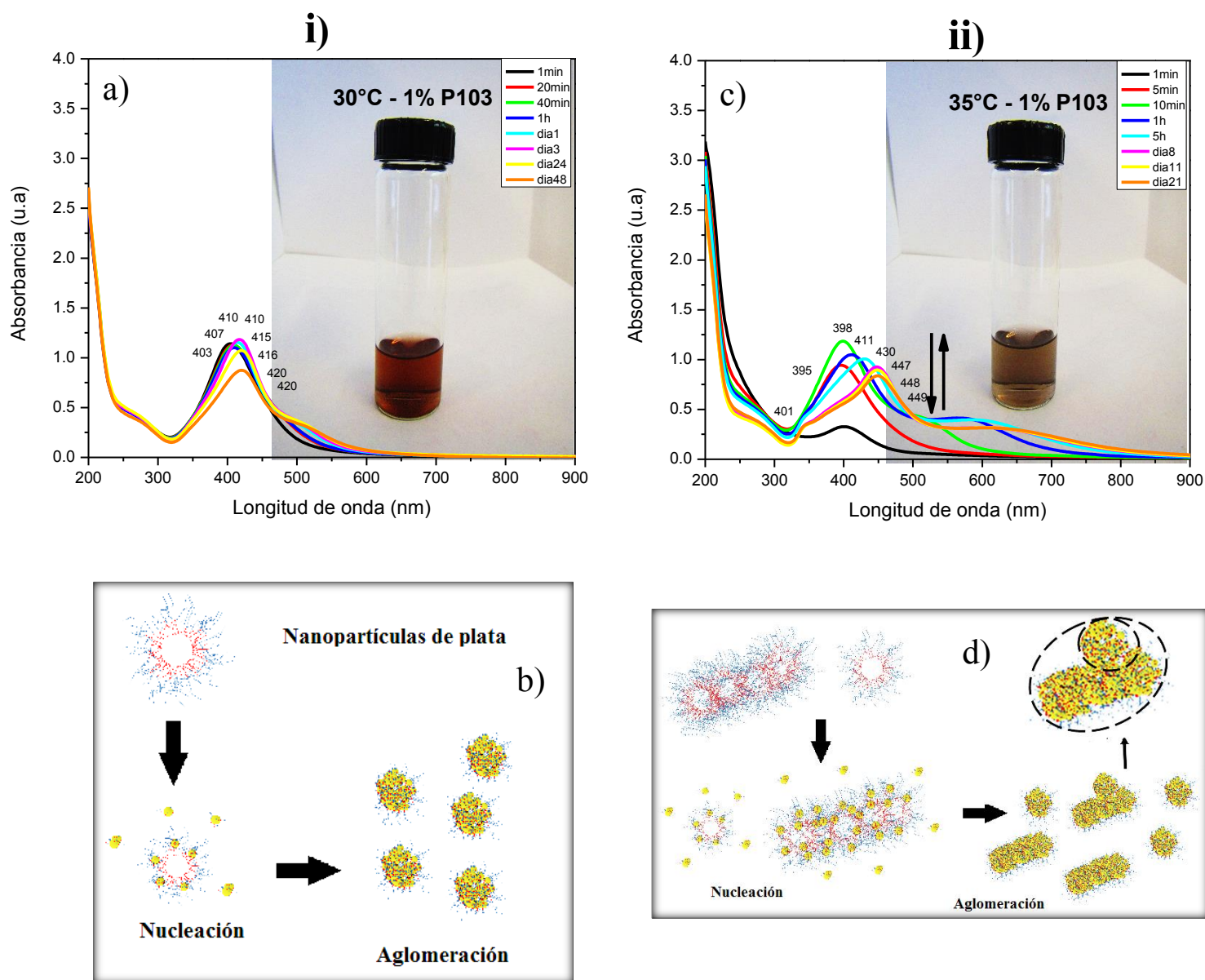
Es importante señalar que si se aumenta la temperatura de la solución de copolímero tribloque el valor de la *CMC* disminuye (20, 25, 30 y 35 °C; 0.7, 0.07, 0.01 y 0.002 respectivamente) [Alexandridis *et al.*, 1994].

Al variar las temperaturas de reacción a concentración constante de 1 % en peso (por encima de la *CMC*), se obtienen características muy interesantes en los espectros de absorción durante la síntesis de nanopartículas de plata. Las bandas de absorción son mostradas en la **Figura 4.9**, a 30 °C (micelas esféricas) y a 35 °C (transición micelas esféricas-cilíndricas) y en la **Figura 4.10**, a 40 °C (micelas cilíndricas) y a 70 °C (micelas inversas).

A la temperatura de reacción de 30 °C (**Figura 4.9 i**)), se observan bandas estrechas con intensidades de hasta ~1.2 u.a y  $\lambda_{\max} = 415$  nm en los primeros veinte minutos de reacción debido a que la solución acuosa del polímero estabilizante P103 provoca que la nucleación se lleve a cabo inmediatamente permitiendo la difusión de átomos de Ag (0) dentro de las micelas esféricas (ver **Figura 4.9 b**)), a los cuarenta minutos la banda se empieza a “estirar” ligeramente como si tratara de formar una segunda banda de absorción (cola de banda) posiblemente por el crecimiento de los centros de nucleación en las micelas esféricas causando un crecimiento no uniforme de la partícula. Se observa un ligero cambio en su absorbancia después de un mes resultando en bandas amplias y absorbancias cercanas a 0.9 u.a con  $\lambda_{\max} = 420$  nm indicando que hubo un ligero crecimiento (aglomeración) en la partícula [Aguilar, 2009].

A 35 °C (**Figura 4.9 ii**)) se presenta en el primer minuto una banda amplia con intensidad de ~0.3 u.a a  $\lambda_{\max} = 401$  nm indicando la lenta difusión de los centros de nucleación Ag (0) dentro de los dos estados micelares (esféricas y cilíndricas, ver **Figura 4.4**), a los diez minutos se observa un aumento en la intensidad mostrando bandas bien definidas con  $\lambda_{\max} = 398$  nm debido a la continua difusión de los centros de nucleación (aumenta el número de nanopartículas), después de la primera hora de reacción el plasmón desarrolla una segunda banda (cola de banda) a longitudes de onda  $\lambda_{\max} > 550$  nm esto se debe posiblemente a la aglomeración de algunas micelas esféricas (cargadas con nanopartículas) que se incorporan dentro de las

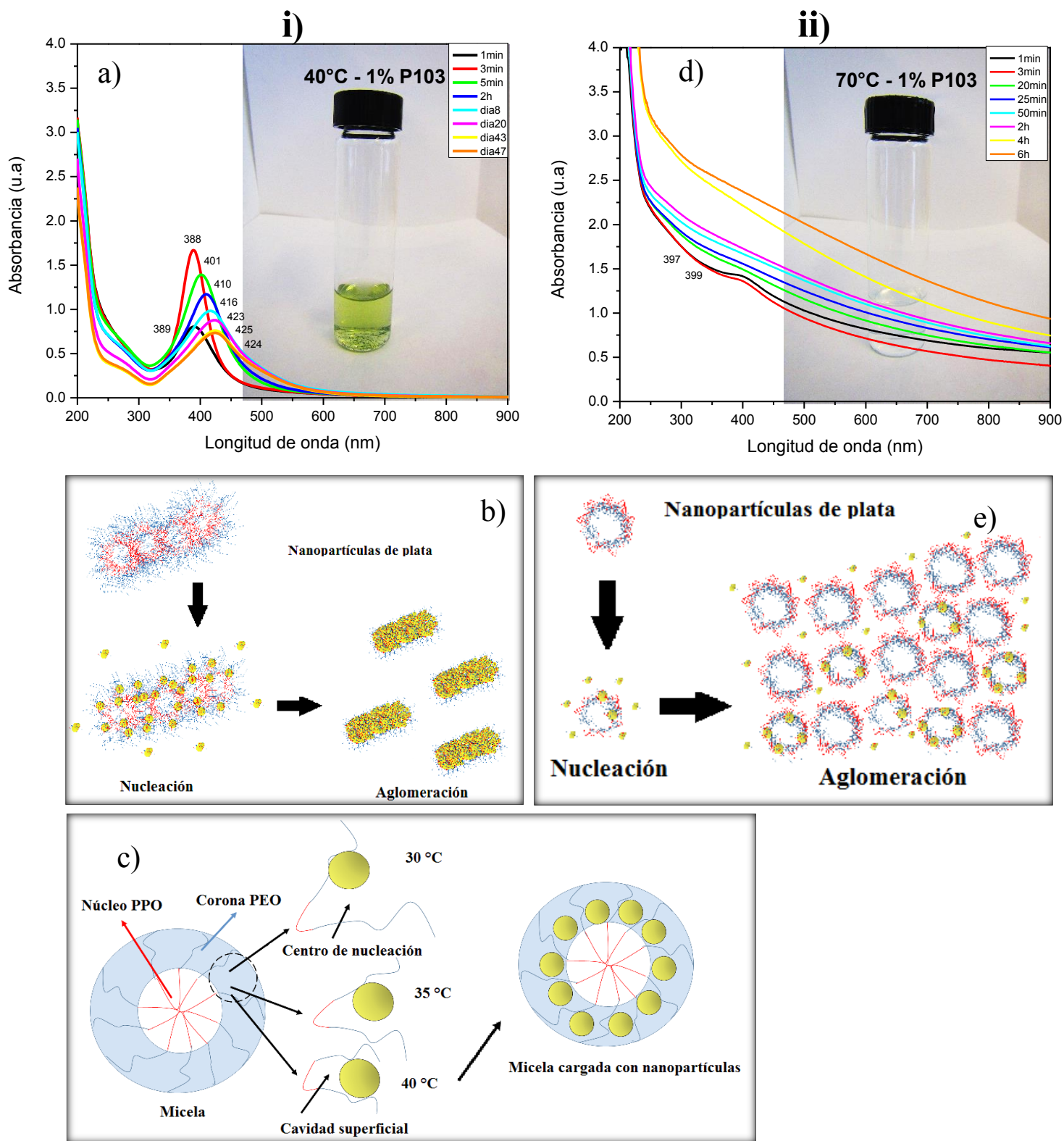
micelas alargadas o cilíndricas (también cargadas con nanopartículas ver **Figura 4.9 d**)), además presenta desplazamientos “*redshift*” que sugiere nanopartículas de diferentes tamaños dentro de los dos estados micelares. Después de dos semanas se observa la disminución de la absorbancia asociada con desplazamientos “*redshift*” en las colas de banda, por lo que se supone la presencia de otro tipo de morfología al aglomerarse estos dos estados poliméricos.



**Figura 4.9** Espectros de absorción del plasmón de superficie de las nanopartículas de plata sintetizadas en solución acuosa a 1% en peso de Pluronic P103, la temperatura de reacción: **i)** 30 y **ii)** 35. Los espectros fueron monitoreados a diferentes tiempos después de que dio inicio la reacción: las flechas en (b) indican la evolución del tiempo de dos bandas de absorción.

A la temperatura de reacción de 40 °C (**Figura 4.10 i**)), se observan bandas estrechas con intensidades aproximadas a 0.8 u.a con  $\lambda_{\text{max}}= 392$  nm en el primer minuto de reacción debido a la lenta difusión de los centros de nucleación Ag (0) dentro de las micelas cilíndricas (ver **Figura 4.10 b**)), a los tres minutos de iniciada la reacción se nota un cambio importante en la absorbancia (1.6 u.a) por la continua difusión de los centros de nucleación hacia la micela; después disminuye gradualmente mostrando bandas amplias con absorbancias cercanas a 0.7 u.a y un ligero desplazamiento “*redshift*” lo cual sugiere un crecimiento de partícula. Es importante señalar que si se aumenta la temperatura aumenta la hidrofobicidad de las micelas cilíndricas y se compactan (así como sus cavidades superficiales). Las cavidades más compactas aceptan cierto número de átomos Ag (0) (centros de nucleación) y en consecuencia el tamaño de la nanopartícula es uniforme como se observa en la **Figura 4.10 c**) [Khullar *et al.*, 2011].

A 70 °C (**Figura 4.10 ii**)), La solución polimérica se encuentra por encima del punto de enturbiamiento o “*cloud point*” (**CP**) (aproximadamente 43 °C), en el primer minuto se observan bandas de absorción no simétricas con absorbancias de ~1.5 u.a con  $\lambda_{\text{max}}= 398$  nm. Después de los tres minutos las bandas desaparecieron totalmente (note la solución incolora), posiblemente la deshidratación de las micelas (micelas inversas con dominio hidrofóbico) evitaron la formación de los centros de nucleación, posiblemente los átomos Ag (0) están dispersos dentro de la solución, ver **Figura 4.10 e**) [Khullar *et al.*, 2010].



**Figura 4.10.** Espectros de absorción del plasmón de superficie de las nanopartículas de plata sintetizadas en solución acuosa a 1% en peso de Pluronic P103, la temperatura de reacción: (a) 40 y (b) 70°C. Los espectros fueron monitoreados a diferentes tiempos después de que dio inicio la reacción.

Las cinéticas correspondientes a la formación de las nanopartículas de plata se muestran en la **Figura 4.11 a)** *absorbancia vs tiempo*, y en la **Figura 4.11 b)** *longitud de onda vs tiempo*.

Si se analiza la gráfica *absorbancia máxima vs tiempo*, a 25 y 30 °C presentan un comportamiento similar. A 25 °C (unímeros y micelas esféricas) se observa en los primeros diez minutos de reacción un comportamiento estable debido a una rápida nucleación, cuando el tiempo de reacción sobrepasa los ~10 min se observa una disminución de la absorbancia máxima, lo cual indica que los centros de nucleación estabilizados por los unímeros se incorporan dentro de micelas ya cargadas con nanopartículas y así aumentan su tamaño. Para 30 °C se observa un comportamiento estable desde el inicio de la reacción debido a la difusión de los centros de nucleación hacia las micelas esféricas y cuando sobrepasa los 10,000 min se nota un aumento de la absorbancia máxima lo cual indica que el número de nanopartículas aumenta. Se aprecia una mayor estabilidad de las nanopartículas de plata a 30°C.

A 35 y 40°C se presenta un comportamiento similar desde el inicio de la reacción, absorbancia baja entre 0.34 y 0.79 u.a respectivamente, seguido de un aumento hasta alcanzar un estado pseudoestacionario muy parecido a 25 °C. Lo cual indica que la nucleación se lleva a cabo muy lentamente por la difusión de los centros de nucleación dentro de las cavidades superficiales de las micelas (esféricas-cilíndricas) y el número de partículas disminuye por la continua difusión hacia las plantillas.

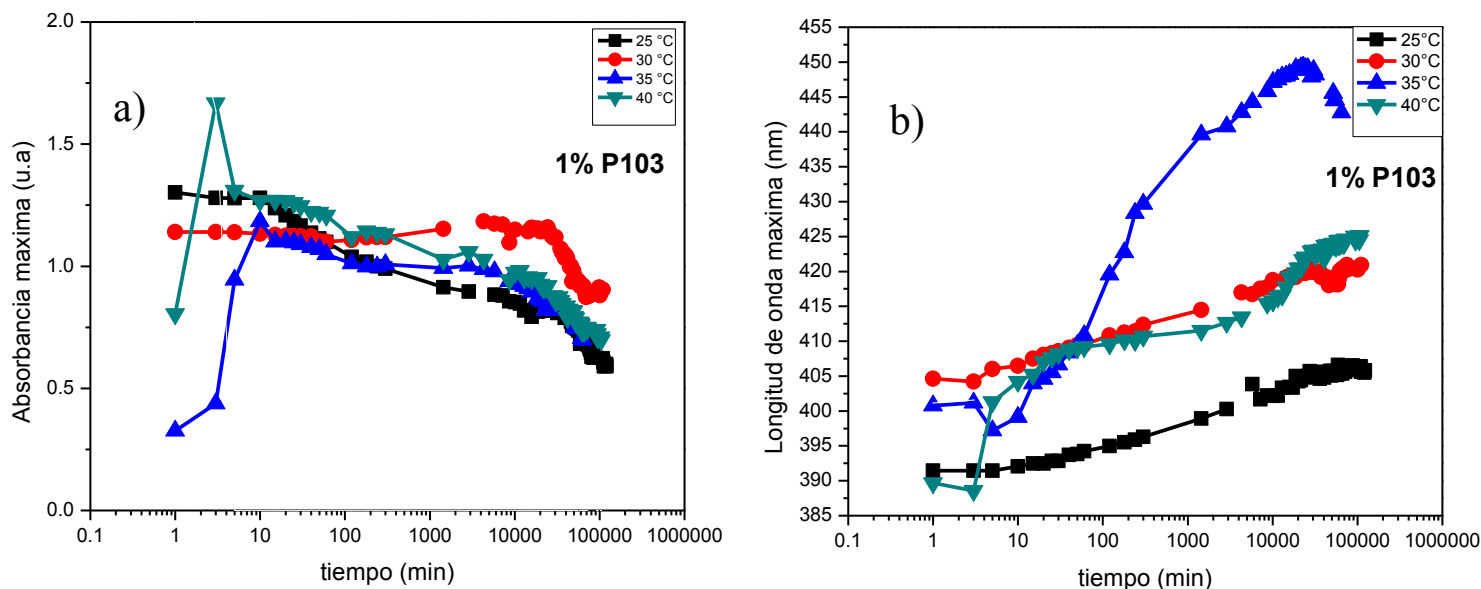
Si se analiza la gráfica *Longitud de onda máxima vs tiempo*, a 25 °C se presenta un ligero desplazamiento “*redshift*” de ~15 nm, comprendido de 390 a 405 nm lo cual indica que los tamaños de partícula son pequeños.

Mientras que a 30 °C presenta un se presenta un ligero desplazamiento “*redshift*” de ~15 nm, comprendido de 405 a 420 nm lo cual indica que el tamaño de partícula es mayor. Las micelas a esta temperatura son más compactas, hidrófobas y bien definidas que a 25 °C, considerando estas características se toma en cuenta el tamaño de la plantilla como una sola partícula (no el tamaño de las partículas cargadas dentro de la plantilla).

A 35 °C se observa un aumento significativo (crecimiento de partícula), esto indica la competencia de los centros de nucleación hacia las cavidades superficiales de los estados micelares (esféricos-cilíndricos) y la continua agregación de los centros de nucleación. Este marcado desplazamiento “*redshift*” de ~54 nm comprendido de 396 a 450 nm, sugiere que el

tamaño de la plantilla (cargada con nanopartículas) es mucho más grande por la incorporación de algunas micelas esféricas hacia micelas cilíndricas.

Y para 40°C se presenta un desplazamiento “*redshift*” de ~37 nm comprendido de 488 a 425 nm, el cual sugiere que el tamaño de la plantilla cilíndrica es pequeña.



**Figura 4.11.** Gráfica logarítmica de la absorbancia máxima,  $I_{max}$ , y la longitud de onda a la absorbancia máxima,  $\lambda_{max}$ , como función del tiempo de reacción para nanopartículas de plata sintetizadas a 1% en peso de P103 a diferentes temperaturas: 25, 30, 35 y 40°C.

De acuerdo a los resultados mostrados previamente se infiere que si se aumenta la temperatura para soluciones de 1% en peso de P103, la absorbancia presenta cambios significativos en tiempos cortos (en los diez minutos de reacción). Es importante mencionar que a la temperatura de 25 y 30 °C la reacción se lleva a cabo rápidamente debido a que los centros de nucleación y algunos iones  $Ag^+$  se acomodan dentro de las cavidades de los distintos estados micelares (plantillas) con mayor área de contacto (cavidades superficiales) y después comienzan a crecer mientras que a 35 y 40°C las reacciones son más lentas ya que a estas temperaturas los estados micelares se encuentran más deshidratados y compactos, lo cual permite que los centros de nucleación crezcan lentamente. [Bakshi, 2014].

Sin embargo, para la longitud de onda  $\lambda_{max}$ , las pendientes indican que el crecimiento de partícula depende del estado micelar. El desplazamiento o “*redshift*” presenta un aumento de ~15 nm de longitud de onda para temperaturas relativamente “bajas” 25 y 30 °C, y para 35 y 40°C se

presentan  $\sim 45$  y  $\sim 25$  nm de longitud de onda,  $\lambda_{\max}$  respectivamente. A  $25$  °C el desplazamiento es pequeño porque la resonancia del plasmón superficial toma en cuenta el crecimiento (tamaño) de las nanopartículas (individuales), sin embargo si se aumenta la temperatura se tienen plantillas poliméricas de mayor tamaño y en consecuencia el desplazamiento aumenta, porque la resonancia *SPR* generada por estos conjuntos micelares (cargados con nanopartículas pequeñas) es como si se tratara de una sola nanopartícula.

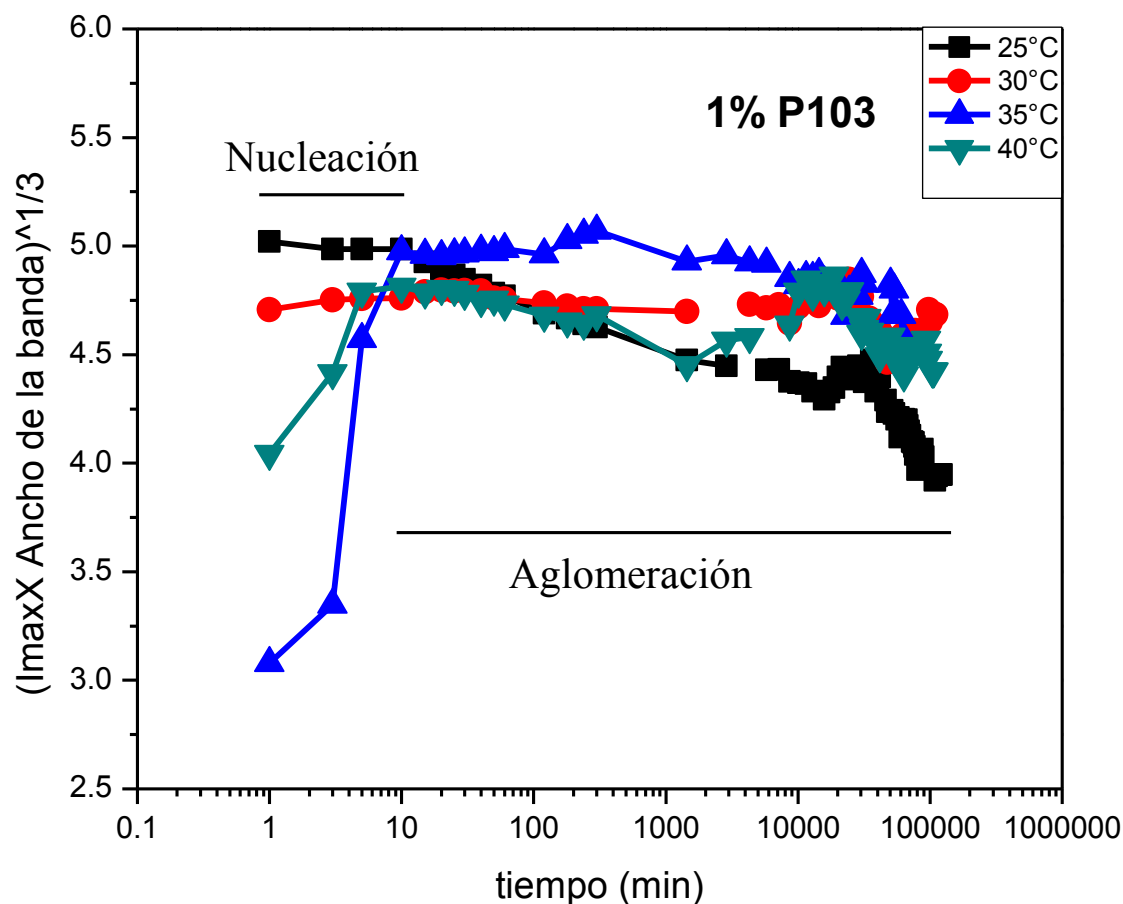
La **Figura 4.12** muestra la *evolución del tamaño promedio* ( $I_{\max}$  x ancho de la banda)<sup>1/3</sup> en función del tiempo para la síntesis que se llevó a cabo en soluciones de 1 % en peso de P103 a diferentes temperaturas de reacción  $25$ ,  $30$ ,  $35$ ,  $40$  y  $70$  °C.

A la temperatura de  $25$  °C, el parámetro muestra un estado estacionario en la etapa de nucleación ya que algunos unímeros de P103 se adsorben en los centros de nucleación  $[(Ag(0))]$  y la difusión de los átomos de Ag (0) se incorporan dentro de las micelas esféricas. Posiblemente estas partículas de mayor tamaño ya estabilizadas por los unímeros de P103 se incorporan junto con los átomos de Ag (0) recién reducidos, aglomerándose aún más (polidispersidad de nanopartículas de plata).

A la temperatura de  $30$  °C se muestra un estado pseudoestacionario durante la primera etapa de crecimiento con un valor inicial de aproximadamente 4.5. Esto indica que los átomos de Ag (0) se incorporan dentro de las micelas esféricas, a esta temperatura las estructuras esféricas están bien definidas.

A la temperatura de  $35$  °C se muestra un aumento gradual en este parámetro. Cabe señalar que al aumentar la temperatura la deshidratación de la micela aumenta y, por consecuencia, su hidrofobicidad. Estas micelas durante este proceso de deshidratación se alargan hasta formar cilindros. Esto indica que la difusión de átomos Ag (0) y aglomerados se incorporaron lentamente dentro de micelas esféricas y cilíndricas.

A  $40$  °C se presenta un aumento gradual de 4 hasta 4.8 aproximadamente, y después se observa un comportamiento pseudoestacionario. Un aumento en la temperatura promueve la formación de estructuras cilíndricas bien definidas en la solución polimérica. En la primera etapa se observa una velocidad de nucleación lenta y cuando alcanza el estado estacionario se mantiene casi constante indicando que el crecimiento de partícula cesa. Se infiere que por difusión se incorporan los átomos de Ag (0) dentro de las micelas cilíndricas, y se presenta una reducción lenta lo cual facilita la estabilización electrostática de la partícula.



**Figura 4.12** Gráfica logarítmica de la absorbancia máxima,  $I_{max}$ , ancho de la banda y el tiempo,  $(I_{max} \times \text{ancho de la banda})^{1/3}$ , como función del tiempo de reacción para nanopartículas de plata sintetizadas en 1% en peso del Pluronic P103 a diferentes temperaturas de reacción: 25, 30, 35 y 40.

Otra técnica de caracterización utilizada es la microscopía electrónica de transmisión (**TEM**), en la cual se puede observar los tamaños y formas de las nanoestructuras que se obtienen por reducción química.

Es importante señalar que el copolímero tribloque P103 es termo sensible y puede formar diferentes estructuras o “plantillas”, que se emplean en la síntesis de nanopartículas de plata. Por lo tanto mediante esta técnica se pueden observar los efectos de la concentración y temperatura de reacción en la forma y tamaño de las nanopartículas.

### 4.3 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM) EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EMPLEANDO PLURONICS P103.

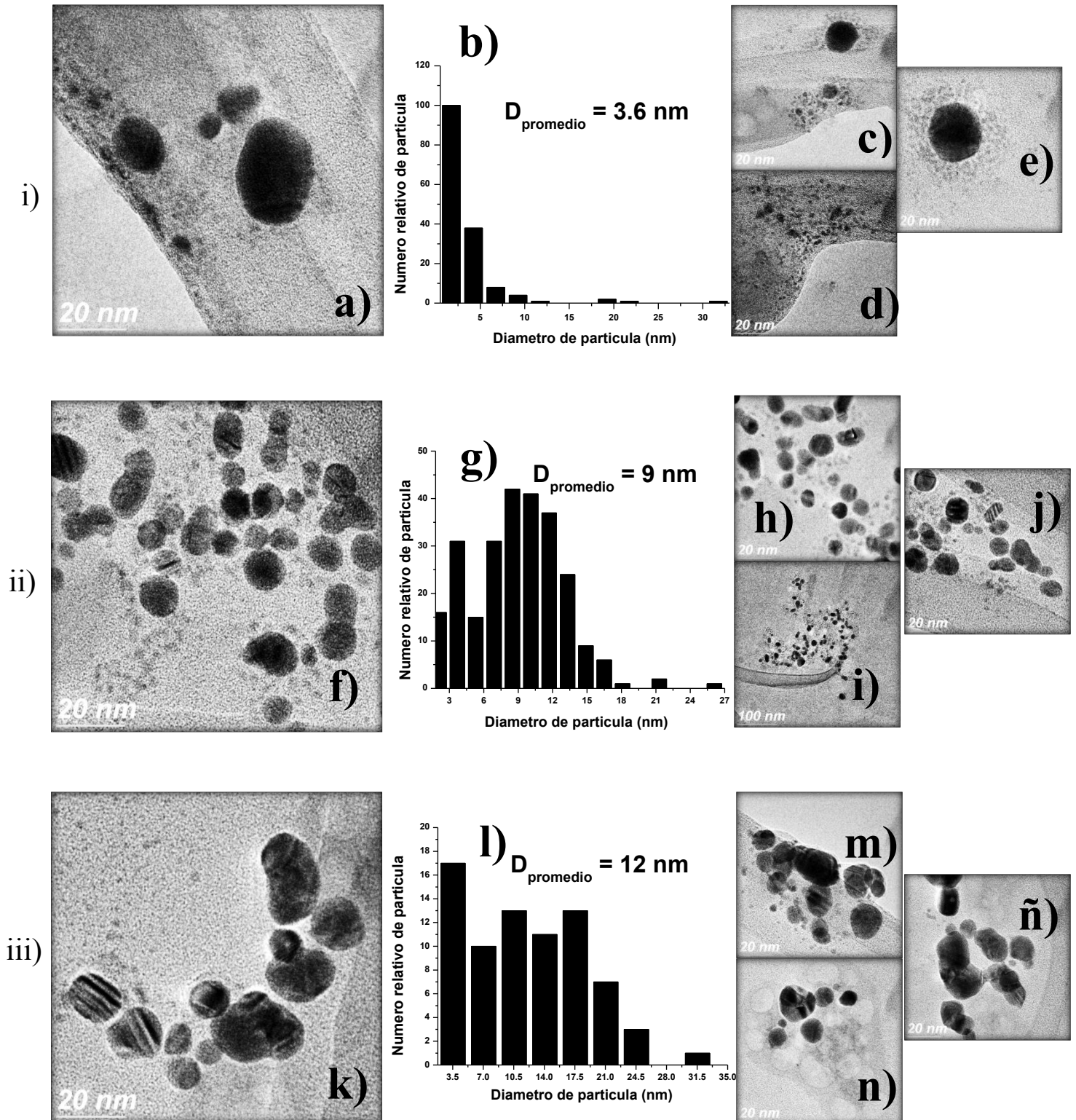
#### 4.3.1 Nanopartículas de plata a 25 °C; a 1% en peso de P103.

A continuación se presenta un análisis del efecto de la concentración en la síntesis de estos materiales, manteniendo constante la temperatura de reacción a 25 °C. Es importante señalar que un incremento en la concentración promueve el auto-ensamblaje provocada por la interacción entre unímeros que pueden agregarse hasta formar micelas [Álvarez *et. al* 2009; Bakshi, 2014].

En la **Figura 4.13 i)** se muestra las micrografías del **TEM** con sus respectivos histogramas. Se observa que a esta temperatura de síntesis (25 °C) y concentración de 0 % en peso de P103 se forman una gran cantidad de nanopartículas esféricas de diferentes tamaños entre 1 y 32 nm (se encontraron con mayor frecuencia partículas < 3 nm), con un tamaño promedio de 3.6 nm. Note además que el agente reductor NaBH<sub>4</sub> también actúa como estabilizador, ya que provee una carga superficial negativa en cada partícula lo que evita que estas se junten y comiencen a agregarse (**Figura 4.13 a), c), e) y d)**) [Solomon *et al.*, 2007]. La diferencia de tamaño indica que el proceso de nucleación-aglomeración se sale de control, esto es, que la nucleación tiende a la no homogeneidad.

En la micrografía de la **Figura 4.13 ii)** se observa el efecto de la concentración del polímero a 0.01 % en peso (por debajo de la *CMC*), note la presencia de nanopartículas con tamaños entre 2 y 28 nm (se encontraron con mayor frecuencia partículas ~ 10 nm), con tamaño promedio de 9 nm. Note además el número de nanopartículas obtenidas aumento considerablemente en comparación con la solución donde no se adiciona el copolímero tribloque. Advierta que el polímero promueve la formación de partículas esféricas con tamaño homogéneo, a esta concentración el polímero está presente como unímeros (**Figura 4.13 f), h), i) y j)**).

En la **Figura 4.13 iii)**, concentración de 1 % en peso de P103, se observan nanopartículas semiesféricas de diferentes tamaños entre 2 y 30 nm (se encontraron con mayor frecuencia partículas < 5 nm), con tamaño promedio de 12 nm. Bajo estas condiciones se presume la presencia de unímeros y plantillas poliméricas (micelas), en donde es posible que se lleve a cabo la reacción, de tal forma que las nanopartículas se forman en la superficie de estas. Además se observa la unión de partículas, formando nanopartículas de mayor tamaño y/o estructuras amorfas (**Figura 4.13 k), m), n) y ñ)**).



**Figura 4.13** Micrografías [correspondientes al plasmón de superficie de la figura 4.5 y 4.6 i) y ii)] con su respectivo histograma que indica el tamaño promedio de nanopartículas. Síntesis de nanopartículas a 25°C: i) 0 % (a, b, c, d, e), ii) 0.01 % (f, g, h, i, j) y iii) 1 % en peso (k, l, m, n, ñ) del Pluronic P103.

Es importante mencionar que a través de la espectroscopía **UV-vis** se observa que si se utiliza una concentración de polímero por debajo de la **CMC** a 25°C, el control en el proceso de nucleación-aglomeración es más eficiente (ver **Figura 4.6 i**). Mediante **TEM** se observa la presencia de una población de partículas con formas esféricas bien definidas con tamaño promedio de 9 nm. La imagen más representativa de las formas obtenidas se muestra en la **Figura 4.13 f**).

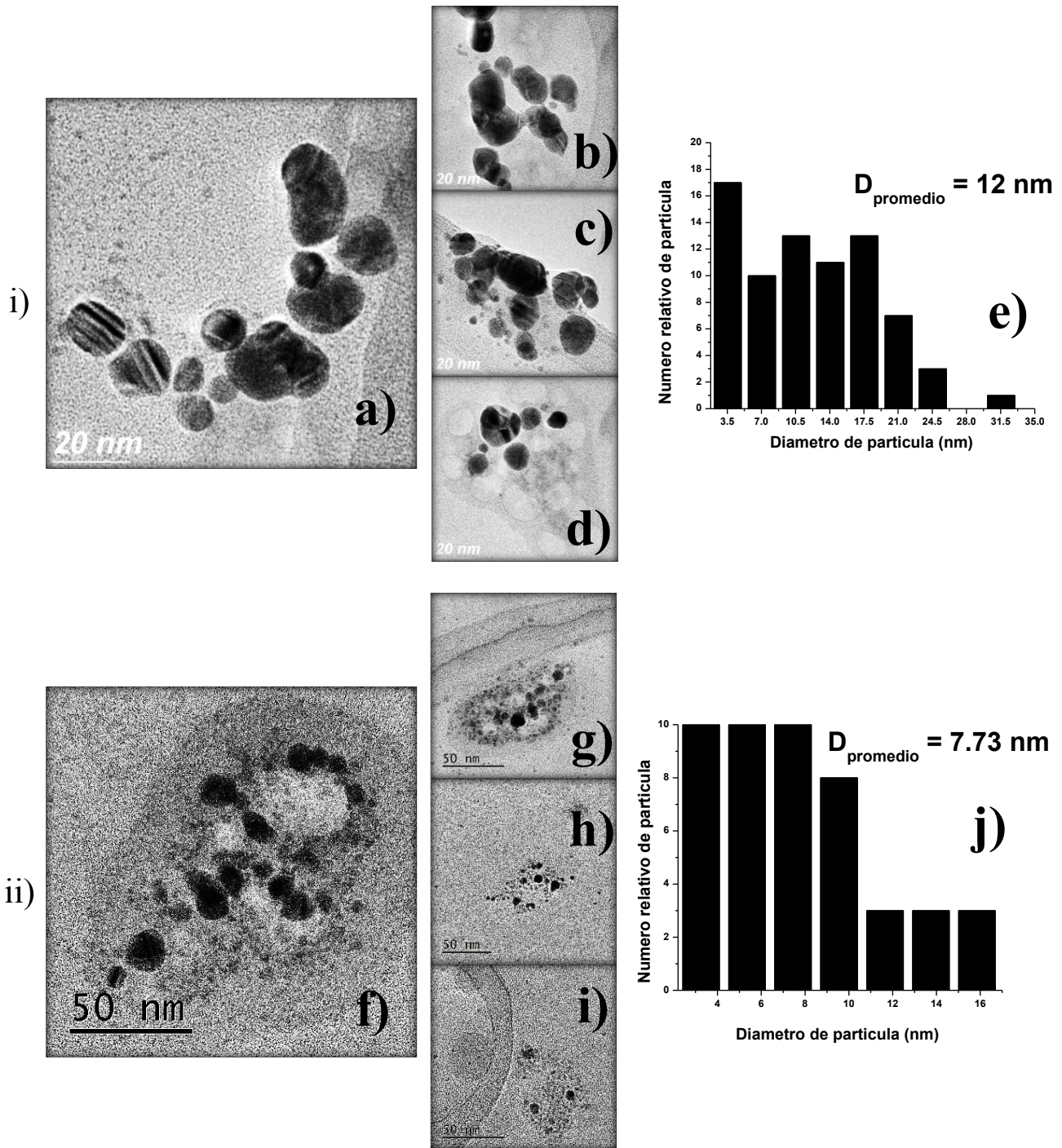
Mientras que a una concentración de 1 % en peso de P103 por encima de la **CMC** a 25°C, el control en el proceso de nucleación-aglomeración se ve afectado por la gran cantidad de polímero (ver **Figura 4.6 ii**). Mediante **TEM** se observa que el número de partículas es menor que las demás soluciones, además se observan formas anisotrópicas. De esta manera se relacionan los resultados por ambas técnicas de caracterización.

#### 4.3.2 Nanopartículas de plata a 1% en peso de P103 a; 30, 35, 40 y 70°C.

A continuación se presenta un análisis del efecto de la temperatura en la síntesis de estos materiales, manteniendo constante la concentración del polímero a 1% en peso. Es importante señalar que un incremento en la temperatura promueve la formación de diferentes estructuras en el polímero [Álvarez et., al 2009; Bakshi, 2014].

En la **Figura 4.14 i**) se observan las micrografías con su respectivo histograma de las partículas obtenidas a 25 °C, note la presencia de nanopartículas con tamaños entre 2 y 30 nm (se encontraron con mayor frecuencia partículas < 5 nm), con tamaño promedio de 12 nm. Aquí se puede notar la presencia de nanopartículas con estructura amorfa debido a la unión de dos o más partículas, esto es, que en el proceso de nucleación- aglomeración se formaron nanopartículas individuales (unímeros) y la difusión de átomos Ag (0) en la micela (**Figura 4.14 a), b) y c)**); además se notan las plantillas algunas cargadas y otras vacías (**Figura 4.14 d)**). El polímero promueve la formación de partículas anisotrópicas con tamaño no homogéneo.

A 30 °C se observa en la micrografía de la **Figura 4.14 ii)** nanopartículas de diferentes tamaños entre 3 y 17 nm, el tamaño promedio de partículas generadas dentro del conjunto micelar es de 7.7 nm. Mientras que el tamaño de las micelas es de ~110 nm. A esta temperatura se forman micelas esféricas las cuales sirven como plantillas, en la corona de las micelas se incorporan pequeñas nanopartículas (semillas de nucleación) que van creciendo conforme el tamaño de la cavidad superficial lo permite (disposición de los bloques PEO), promoviendo la formación de partículas de tamaño casi homogéneo.



**Figura 4.14** Micrografías [correspondientes al plasmón de superficie de la figura 4.6 ii) y 4.9 i)] con su respectivo histograma que indica el tamaño promedio de nanopartículas. Síntesis de nanopartículas a 1 % en peso del Pluronic P103: i) 25 (a, b, c, d, e) y ii) 30 °C (f, g, h, i, j).

Si se aumenta la temperatura a 35 °C hay una transición de fases entre micelas esféricas y cilíndricas las cuales sirven como plantillas. Se observa en la micrografía de la **Figura 4.15 i)**, con su respectivo histograma, nanopartículas de diferentes tamaños entre 2 y 57 nm (se encontraron con mayor frecuencia partículas < 7 nm). Observe que la plantilla (micelas cilíndricas) está cargada en su mayoría con nanopartículas pequeñas (**Figura 4.15 d)**); sin embargo también contiene micelas esféricas cargadas con nanopartículas de gran tamaño, ver **Figura 4.15 a), b) y d)**. El tamaño promedio de nanopartículas generadas dentro del conjunto micelar es de 4.8 nm mientras que el tamaño de las micelas es de ~140 nm.

En la **Figura 4.15 i)** se observan las micrografías con su respectivo histograma de las partículas obtenidas a 40 °C, a esta temperatura se encuentra micelas cilíndricas. Note la presencia de nanopartículas con tamaños entre 2 y 5 nm debido a que las micelas cilíndricas están cargadas con nanopartículas de menor tamaño, promovidas por las cavidades superficiales (micelas cilíndricas compactas) ver **Figura 4.15 f), g), h, e i)**, con tamaño promedio de 3.5 nm mientras que el tamaño promedio de las micelas cilíndricas es de 75 nm. En el proceso de nucleación-aglomeración las cavidades superficiales promovieron la formación de partículas esféricas con tamaño homogéneo. Se observa que si se aumenta la temperatura aumenta la hidrofobicidad de las micelas cilíndricas y estas se compactan (así como sus cavidades superficiales). Las cavidades más compactas aceptan cierto número de átomos Ag (0) (centros de nucleación) y en consecuencia el tamaño de la nanopartícula es uniforme.

Sin embargo si se eleva la temperatura más allá del punto de enturbiamiento (**CP** 43 °C), a 70 °C se presenta una fase micelar inversa, donde la corona PEO queda dentro de la micela y el núcleo PPO queda expuesto hacia el medio circundante, las altas temperaturas deshidratan las micelas. El análisis **TEM** no se realizó por que la muestra quedo turbia e incolora inhibiendo la formación de nanopartículas de plata.

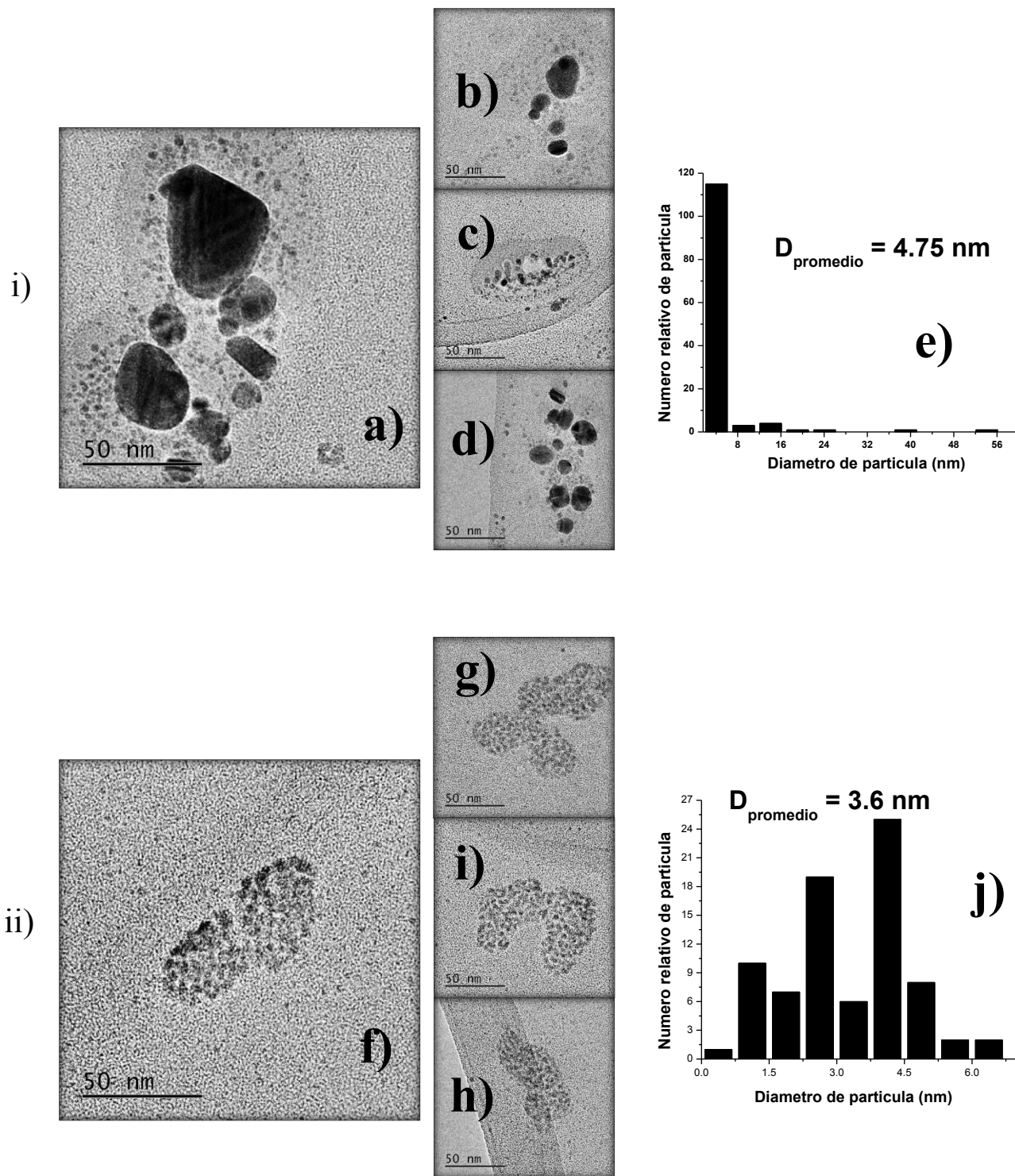


Figura 4.15 Micrografías [correspondientes al plasmón de superficie de la figura 4.9 b) y 4.10 a)] con su respectivo histograma que indica el tamaño promedio de nanopartículas. Síntesis de nanopartículas a 1% en peso del Pluronic P103: i) 35 (a, b, c, d, e) y ii) 40 °C (f, g, h, i, j).

Es importante mencionar que a través de la espectroscopía **UV-vis** se observan dos comportamientos sobresalientes y las hipótesis sugeridas sobre las cinéticas de formación son corroboradas por medio de las micrografías obtenidas del **TEM**.

- 1) El polímero a 1 % en peso de P103 a ciertas temperaturas presenta transiciones de fase donde se dos tipos de estructuras; a 25 °C coexisten unímeros y micelas esféricas y a 35 °C micelas esféricas y cilíndricas. Por lo que se presentan dos bandas de absorción; la primera banda localizada a ~400 nm indica nanopartículas esféricas lo cual muestra que la nucleación tiene lugar de dos maneras distintas; a 25 °C la estabilización y difusión de los centros de nucleación (micelas esféricas) y 35 °C la difusión de los centros de nucleación (dentro de las micelas esféricas y cilíndricas) y la segunda banda localizada a ~550 nm indica que el crecimiento de los centros de nucleación (aglomeración) promovió la formación de nanopartículas anisotrópicas. Las micrografías del **TEM** presenta nanopartículas anisotrópicas lo que indica que hubo una aglomeración entre diferentes estados poliméricos y una distribución de tamaño no homogénea con tamaños promedio de partícula de 12 y 4.75 nm para 25 y 35 °C, respectivamente.
  
- 2) Mientras que a otras temperaturas presentan agregados bien definidos, a 30 °C se encuentran micelas esféricas y 40 °C micelas cilíndricas. Las bandas de absorción son estrechas y simétricas indicando la presencia de partículas esféricas bien definidas, es importante mencionar que la resonancia de plasmón superficial **SPR** generada por todas las pequeñas partículas depositadas en la superficie de las micelas esféricas y cilíndricas (cavidades superficiales) se tratan como nanopartículas de tamaños grandes, esto indica que las micelas se utilizaron como plantillas estables en la formación de nanopartículas de plata. Las micrografías del **TEM** presenta nanopartículas esféricas lo que indica que hubo un crecimiento controlado por las cavidades superficiales y una distribución de tamaño homogénea con tamaños promedio de partícula y tamaño promedio de micela de 7.7 y 110 nm y 3.5 y 75 nm para 30 y 40 °C, respectivamente.

## 5 CONCLUSIONES

Mediante el proceso de síntesis empleado en esta investigación (reducción química) fue posible obtener nanopartículas de plata de forma esférica, de tamaño relativamente pequeño (10nm).

El tipo de estructura del Pluronic (unímeros, micelas esféricas y cilíndricas) puede ser controlada mediante cambios en la concentración y/o temperatura. Estas plantillas formaron diversas morfologías de nanopartículas que se generan dentro de sus cavidades.

El estudio indica que el Pluronic P103 es eficiente como estabilizador coloidal en la formación de nanopartículas de plata por debajo de la *CMC* a 25°C con una distribución de tamaño uniforme.

Un aumento en la temperatura deshidrata la corona micelar y en consecuencia las cavidades superficiales se compactan, por lo cual interviene en la reducción de los iones de  $Ag^+$ .

A la concentración de 1 % en peso de P103 (por encima de la *CMC*), se observaron claramente las transiciones de fase a las temperaturas de 25 y 35 °C, debido a la presencia de una segunda banda de absorción y poblaciones de tamaño no homogéneo. Sin embargo, a 30 y 40 °C las bandas se notaron simétricas y la distribución de tamaño es uniforme, ya que están presente micelas esféricas y cilíndricas bien definidas.

A 70 °C no se forman nanopartículas de plata por un dominio hidrofóbico de la solución.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

Aguilar Méndez, M. A. (2009). *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de plata: Efecto sobre Colletotrichum Gloesporioides*, Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, México, D.F. 89.

Akamatsu, K., Takei, S., Minzuhata, M., Kajinami, A., Deki, S., Takeoka, S., Fujii, M., Hayashi, S. and Yamamoto, K. (2000). *Preparation and characterization of polymer thin films containing silver and silver sulfide Nanoparticles*. *Thin Solid Films*, 359, 55-60.

Alexandridis, P. and Lindmann, B. (2000). *Amphiphilic Block Copolymers: Self Assembly and Applications*. Edition. P. Alexandridis and B. Lindmann, Elsevier, Amsterdam.

Alexandridis, P. and Tsianou, M. (2011). *Block Copolymer-Directed Metal Nanoparticle Morphogenesis and Organization*. *European Polymer Journal*, 47, 669-583).

Alexandridis, P., Holzwarth, J. F., Hatton, T. A. (1994). *Micellization of poly (ethylene oxide) – poly (propylene oxide) – poly (ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous-solutions-Thermodynamics of copolymer association..* *Macromolecules*, 27, 2414-2425.

Al-Qadi, S. y Remuñan-López, C. (2006). *Nanopartículas Metálicas de Oro*. Real Academia Nacional de Farmacia. Madrid. España.

Alvarez-Ramirez, J. G., Fernández, V. V. A., Macías, E. R., Rharbi, Y., Taboada, P., Gámez-Corrales, R. Puig, J.E., Soltero, J.F. A. (2009). *Phase behavior of the Pluronic P103/water system in the dilute and semi-dilute regimes*. *Journal of Colloid and interface Science* 333, 655-662.

An, J., Zhang, M., Wang, S. and Tang, J. (2008). *Physical chemical and microbiological changes in stored green asparagus spears as affected by coating of silver nanoparticles-PVP*. *Lebensmittel Wissenschaft und Techonologie*, 359, 22-60.

Angelescu, D. G., Vasilescu, M., Anastasescu, M., Baratoiu, R., Donescu, D. and Teodorescu, V. S. (2012). *Synthesis and Association of Ag (0) Nanoparticles in Aqueous Pluronic F127 Triblock Copolymer Solutions*. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 394, 57-66.

Angelescu, D. G., Vasilescu, M., Somoghi R., Donescu D. and Teodorescu, D. (2010). *Kinetics and Optical Properties of the Nanoparticles in Aqueous L64 Block Copolymer Solutions*. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 366, 155-162.

Balan, L., Malval, J. P., Schneider, R. and Burget, D. (2007). *Silver nanoparticles: New synthesis, characterization and photophysical properties*. *Materials Chemistry and Physics*, 104, 417-421.

Bagshaw, S. A., Prouzet, E., Pinnavaia, T. J. (1995). *Templating Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants*. *Science*, 269, 1242.

Baker, C. C., Pradhan, A. and Shah, S. I. (2004). *Metal Nanoparticles*. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific Publishers, USA. 449-473.

Bakshi, M. S. (2014). *Colloidal Micelles of Block Copolymers as Nanoreactors, Templates for Gold Nanoparticles, and Vehicles for Biomedical Applications*. *Advances in Colloid and Interface Science* 213, 1-20.

Barber, D. J. and Freestone, I. C. (1990). *An investigation of the Origin of the Colour of the Lycurgus Cup by Analytical Transmission Electron Microscopy*- *Archaeometry* 32, 33-45.

Basavaraja, S., Balaji, S. D., Lagashetty, A., Rajasab, A. H. and Venkataraman, A. (2008). *Extracellular Biosynthesis of Silver Nanoparticles using the fungus Fusarium Semitectum*. *Materials Research Bulletin*, 43, 1164-1170.

Bell, W. C. and Myrick, M. L. (2001). *Preparation and Characterization of Nanoscale Silver Colloids by Two Novel Synthetic Routes*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 242, 300-305.

Bercero, G., Camacho, A. M. (2010). *Introducción al conocimiento de los materiales y sus aplicaciones*. España, 527-528.  
Disponible en:  
<http://books.google.com.mx/books?id=2b558cn2jscC&pg=PA528&dq=COPOL%C3%8DMEROS+AL+AZAR&hl=es&sa=X&ei=I54CUoOEEJHlygGxnoDQBQ&ved=0CDEQ6AEwATgK#v=onepage&q&f=false>

Bradley, J. s. and Schmid, G. (2004). *Nanoparticles*. Ed. Wiley-Vch, Germany.

Brent, F. and Howe, J. (2007) *Transmission electron microscopy and diffractometric of materials*, springer, 2007 p. 85-93.

C. Burda, X. B., Chen, R., Narayanan, M. A. (2005). *El-Sayed, Chemistry and Properties of Nanocryst Different Shapes*. *Chemistry Reviews*, 105 (4), 1025-1102.

Cabellos, T. E. (2009). *Synthesis of  $\gamma$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite Nanoparticles Targeting Magnetic Resonance Imaging and Magnetic Hyperthermia Applications*. *Universitat Autònoma de Barcelona*.

Chen, J., Wang, J., Zhang, X. and Jin, Y. (2008). *Microwave-assisted green synthesis of silver nanoparticles by carboximethyl cellulose sodium and silver nitrate*. *Materials Chemistry and Physics*, 108 (2-3) 421-424.

Choi, O., Deng, K., Kim, N., Ross, L., Surampalli, R. Y. and Hu, Z. (2008). *The Inhibitory Effects of Silver Nanoparticles, Silver Ions and Silver Chloride Colloids on Microbial Growth*. *Water Research*, 42 (12), 3066-3074.

Cruz, D. A., Rodríguez, M. C., López, J. M., Herrera, V. M., Orive, A. G., Creus, A. H. (2012). *Metallic Nanoparticles and Surface Plasmons: A Deep Relationship*, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(2), 67-78.

Darroudi, M., Ahmad, M. B., Zamiri, R., Abdullah A. H., Ibrahim, N. A., Shameli, K. and Husin, M. S. (2011). *Preparation and Characterization of Gelatin Mediated Silver Nanoparticles by Laser Ablation*. *Journal of Alloys and Compounds*.509. 1301-1304.

Drew, M. (2006). *Surfactant Science and Technology*. Third edition. 107-156.

Evans, D. F., Wennerstrom, H. (1994). *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. USA VCH Publisher.

Elechiguerra, J. L., Burt, J. L., Morones, J.R., Camacho-Bragado, A., Gao, X. and Lara, H. H. (2005). *Interaction of Silver Nanoparticles with HIV-1*, *Journal Nanobiotechnology*, 3:6.

Elias, H. G. (1973). *Nonionic Micelles*. *Journal of Macromolecular Science: Part A- Chemistry* 7, 3.

Gallegos, C. R. (2010). *Análisis del efecto bactericida de las nanopartículas de plata por medio de métodos ópticos*. Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo. Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, pp -20.

García, J., López, J., Monge, M., (2011). *Silver Nanoparticles: Synthesis through Chemical Methods in Solution and Biomedical Applications*. *C. Euro J. Chem.* 9 (1), 7-19.

Guerrero, X. E., Ortiz, U., Sepúlveda, S., Ferrer-Luppi, D., Yacamán, J. (2009). *Síntesis y propiedades de nanopartículas monometálicas y bimetálicas oro-plata*. *Ingenierías UANL*, 12, 45, 72-78.

Hamley, W. (2005). *Block copolymers in solution, Edition I*. W. Hamley, John Wiley & Sons, San Francisco.

He, S., Guo, Z., Zhang, Y., Zhang, S., Wang, J., and Gu, N. (2007) *Biosynthesis of Gold Nanoparticles Using the Bacteria Rhodospseudomonas Capsulata*. *Materials Letters*, 61, 3984-3987.

Hong, X., Xue, S., Yihang, L. and Zhiping, M. (2012). *The Preparation and Antibacterial Activity of Polyester Fabric Loaded with Silver Nanoparticles*, *Textile Research Journal*, 83 (3), 321-326.

Hu, Y., Liu, C., Zhang, Y., Ren, N. and Tang, Y. (2009). *Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanozeolites with controllable size*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119,306-314.

Hunter, R. J. (1993). *Modern Colloid Science*, New York: Oxford University Press.

Jorgensen, E. B., Hvidt, S., Brown, W., Schillen. (1997). *Effects of Salts on the Micellization and Gelation of a Triblock Copolymer studied by rheology and Light Scattering*. *Macromolecules*, 30, 2355-2364.

Kapoor, S. (1998). *Preparation, characterization, and Surface Modification of Silver Nanoparticles*. *Langmuir*, 14, 1021-1025.

Kashiwagi, K., Yamamoto, M. and Nakamoto, M. (2006). *Facile Size-Regulated Synthesis of Silver Nanoparticles by Controlled Thermolysis of Silver Alkylcarboxylates in the Presence of Alkylamines with Different Chain Lengths*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 196-175.

Katime, I., Quintana y Villacampa M. (2003). *Micelas*. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 4 (2), 123-151.

Khan, Z. A. T., Shaeel, E. M. and Obaid, A. (2009). *Studies on the Kinetics of Growth of Silver Nanoparticles in Different Surfactant Solutions*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 73, 284-288.

Kéki, S., Torok, J., Deák, G., Daróczy, L., and Zsuga, M. (2000). Silver Nanoparticles by PAMAM-Assisted Photochemical Reduction of Ag<sup>+</sup>. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229, 550-553.

Kita-Tokarczy, L., Grumelard, J., Haefele, T., Meier, W. (2005) Block Copolymer Vesicles-Using Concepts from Polymer Chemistry to Mimic Biomembranes. Elsevier, *Polymer* 46, 3540-3562.

Khullar, P., Mahal, A., Singh, V., Banipal, T. S., Kaur, G. and Bakshi, M. S. (2010). How PEO-PPO-PEO Triblock Polymer Micelles Control the Synthesis of Gold Nanoparticles: Temperature and Hydrophobic Effects. *Langmuir*, 26 (13), 11363-11371.

Khullar, P., Singh, V., Mahal, A., Kaur, H., Singh, V., Banipal, T. S., Kaur, G. and Bakshi, M. S. (2011). Tuning the Shape and Size of Gold Nanoparticles with Triblock Polymer Micelle Structure Transitions and Environments. *The Journal of Physical Chemistry*. American Chemistry Society. A-L.

Klassen, H. J. A. (2000). A Historical Review of the Use of Silver in the Treatment of Burns, I. Early Uses. *Burns*, 26, 127-130.

Klassen, H. J. A. (2000). A Historical Review of the Use of Silver in the Treatment of Burns, I. Early Uses. *Burns*, 26, 131-138.

Kunshan, S. and Srinivasa, R. R. (2010). Thermogelling Aqueous Fluids Containing Low Concentrations of Pluronic F127 and Laponite Nanoparticles. *Langmuir*, 26 (11), 8015-8020.

Leyensetter, A. (2006). *Tecnología de los Oficios Metalúrgicos*, Editorial Reverté, S. A.

Luo, C., Zhang, Y., Zeng, X., Zeng, Y. and Wang, Y. (2005). The role of poly (ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles. *Journal of colloid and Interface Science*. 288, 444-448.

Macy, R. (1992). *Química Orgánica Simplificada*. Editorial Reverté, S. A.

Maidul, A. K. M., Mukherjee, S., Nannarone, S., Mukherjee, M. (2013). Morphology and Chemical Properties of Silver-Triblock Copolymer Nanocomposite thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 140, 284-293.

Mansoori, G. Ali. (2005). *Principles of Nanotechnology, Molecular-Based Study of Condensed Matter in Small Systems*. World Scientific, Singapore.

McNeil, S. E. (2005). Nanotechnology for the biologist. *J. Leukoc. Biol.* 78:585-594

Mendoza, C., Pietsch, T., Gutmann, J. S., Jehnichen, D., Gindy, M. and Fahmi, A. (2009). Block Copolymers with Gold Nanoparticles: Correlation between Structural Characteristics and Mechanical Properties. *Macromolecules*, 42 (4), 1203-1211.

Moroi, Y. (1992). *Micelles. Theoretical and Applied Aspects*, New York: Plenum Press.

Mortensen, K., Brown, W. (1993). *Poly (ethylene oxide) - poly (propylene oxide) – poly (ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions. The influence of relative block size. Macromolecules*, 26, 4128-4135.

Müller, A. K. (2004). *The Chemistry of Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications Vols. 1 and 2*, Eds: C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham. Wiley- VCH Verlag, Weinheim.

Müller, A. K. (2007). *Nanomaterials Chemistry. Recent Developments and New Directions*. Eds: C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham. Wiley- VCH Verlag, Weinheim.

Murray, W. A. and Barnes, W. L. (2007). *Plasmonic Materials. Advanced Materials*: 19, 3771-3782.

Nair, A. S. and Pradeep, T. (2004). *Reactivity of Au and Ag Nanoparticles with Halocarbons. Applications Nanoscience*.

Narayan, K. B. and Sakthivel, N. (2008). *Coriander Leaf Mediated Biosynthesis of Gold Nanoparticles. Materials Letters*, 62, 4588-4590.

Oranli, L., Bahadur, P. and Riess, G. (1984). *Hydrodynamic studies on micellar solutions of styrene-butadiene block copolymers in selective solvents. Canadian Journal Chemistry*, 63, 2691-2696.

Ozkaraoglu, E., Tunc, I and Suzer, S. (2009). *Preparation of Au and Au-Pt nanoparticles within PMMA matrix using UV and X-ray irradiation. Polymer*, 50,462-466.

Pal, S., Tak, Y. K. and Song, J. M. (2007). *Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the Gram-negative bacterium Escherichia coli. Applied and Environmental Microbiology*, 73 (6), 1712-1720.

Panigrahi, S., Praharaj, S., Basu, S., Ghosh, S., Jana, S., Pande, S., VoDinh, T., Jiang, H. and Pal, T. (2006). *Self-assembly of silver nanoparticles: synthesis, stabilization, optical properties. Materials Science and Engineering B*, 152, 22- 27.

Paredes Guerrero, D. J. (2011). *Estudio del Efecto Antibacteriano de Nanopartículas de Plata sobre Escherichia Coli y Staphylococcus Aureus. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela Química Bucaramanga*, 99.

Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., and Vyvyan. J.R. (2007). *Spectroscopy. Cengage Learning India Private Limited*.

Petica, A., Graviliu, S., Lungu, M., Buruntea, N. and Panzaru C. (2008). *Colloidal silver solutions with antimicrobial properties. Materials Science and Engineering B*. 152, 22-27.

Pham, L.C., Djavourov, M., Ponton, A. (2008). *Mechanisms of micellization and rheology of PEO-PPO-PEO triblock copolymers with various architectures. Journal of colloids and interface science*,

Phuoc, T. X., Howard, B. H., Martello, D. V., Soong, Y. and Chyu, M. K. (2008). *Synthesis of Mg (OH)<sub>2</sub>, MgO, and Mg nanoparticles using laser ablation of magnesium in water and solvents. Optics and Lasers in Engineering*, 46, 829-834.

Ponce, L., Fernández-Guasti, M., Jiménez, E. y Haro-Poniatowski, E. (1994). *Obtención de Capas Delgadas por Ablación Láser*. *Revista Mexicana de Física*, 40 (4), 798-804.

Ponce, V. M. G. (2011). *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Ni y NiMo en medio acuoso*, Instituto Politécnico Nacional. Altamira, Tamaulipas.

Poole, C. P. and Owens, F. J. (2003). *Introduction to nanotechnology*. Wiley Interscience, USA.

Pradhan, N., Pal., A. and Pal, T. (2002). *Silver Nanoparticle Catalyzed Reduction of Aromatic Nitro Compounds*. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 196, 242-257.

Prashant, J and Pradeep, T. (2005). *Potential of silver Nanoparticle- Coated Polyurethane Foam as an Antibacterial Water filter*. *Wiley Interscience. Biotechnology y Bioengineering Vol. 90 (1)*, April 59-63.

Price, C. (1983). *Micelle Formation by block copolymers in organic solvents*. *Pure and Applied Chemistry*, 55 (10), 1563-1572.

Quintana, J. R., Villacampa, M. and Katime, I. A. (1993). *Influence of the block length on the structure of Micelles formed by polystyrene-block- poly (ethylene-co-propene) in octane and 5-methyl-2-hexanone*. *Makromol. Chemistry*, 194,983. [http://www.readcube.com/articles/10.1002%2Fmacp.1993.021940321?r3\\_referer=wol&show\\_checkout=1](http://www.readcube.com/articles/10.1002%2Fmacp.1993.021940321?r3_referer=wol&show_checkout=1)

Radziuk, D., Skirtach, A., Sukhorukov, G., Shchukin, D., Mohwald, H. (2007). *Stabilization of Silver Nanoparticles by Polyelectrolytes and Poly (ethylene glycol)*. *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 848-855.

Raveendran, P., Fu, J. and Wallen, S. L. (2006). *A simple and green method for the synthesis of Au, Ag, and Au-Ag alloy nanoparticles*. *Green Chemistry*, 8, 34-38.

Ren, X., Meng, X. and Tang F. (2005) *Preparation pf Au-Ag Nanoparticle and Its Application to Glucose Biosensor*. *Sensor Actuat. B*. 110. 358-363.

Revina, A. A. and Egorova, E. M. (1998). *Radiation-Chemical Technology for the Synthesis of Stable Metallic and Bimetallic and Bimetallic Clusters, in International Conference on Advances in Technology in the 21<sup>st</sup> Century. Moscow 5-9 October, pp.411-413.*

Roucoux, A., Shulz, J. and Patin, H. (2002). *Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts*. *Chem. Rev.* 102, 3757-3778.

Saifuddin, N., Wong, C. W. and Nur-Yasumira. A. A. (2009). *Rapid biosynthesis of silver nanoparticles using culture supernatant of bacteria with microwave irradiation*. *E-Journal of Chemistry*, 6 (1), 61-70.

Sakai, T., Alexandridis, P. (2004). *Single-Step Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles in Aqueous Pluronic Block Copolymer Solutions at Ambient Temperature*. *Langmuir*, 20 (20), 8426-8430.

Sakai, T., Alexandridis, P. (2004). *Amphiphilic Block Copolymer as Media for the Facile Synthesis and Colloidal Stabilization of Metal Nanoparticles*. *Polymer Materials Science Engineering*, 91, 939-940.

Sakai, T., Alexandridis, P. (2005). *Mechanism of Ag Metal Ion Reduction, Nanoparticles Growth and Size Control in Aqueous Amphiphilic Block Copolymer Solutions at Ambient Conditions*, *Journal Physics Chemistry B*:109: 7766-7777.

Sakai, T., Alexandridis, P. (2006). *Ag and Au Monometallic and Bimetallic Colloids: Morphogenesis in Amphiphilic Block Copolymer Solutions*, *Chemistry of Materials* 18, 2577-2583.

Sastry, M., Ahmad, A., Khan, M., and Kumar, R. (2003) *Biosynthesis of metal nanoparticles using fungi and actinomycete*. *Current Science*, 85 (2), 162-170.

Sarkany, A., Papp, Z., Sajo, I. and Schay, Z. (2003). *Unsupported Pd Nanoparticles prepared by  $\gamma$ -radiolysis of PdCl<sub>2</sub>*. *Solid State Ionics*, 176,209-215.

Sarkar, A., Kapoor, S. and Mukherjee, T. (2005). *Synthesis of silver nanoprisms in formamide*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 496-500.

Shervani, Z., Ikushima, Y., Sato, M., Kawanami, H., Hakuta, Y., Yokoyama, T., Nagase, K., Kuneida, H., Aramaki, K. (2008). *Morphology and Size-Controlled Synthesis of*

*Shriver & Atkins. (2008). Química Inorgánica. McGraw-Hill Interamericana Editores S.A. DE C.V. pp 644-645.*

*Silver Nanoparticles in Aqueous Surfactant Polymer Solutions. Colloid Polymer Science*, 286, 403-410.

Silver, S. (2003). *Bacterial Silver Resistance: Molecular Biology and Uses and Misuses of Silver Compounds*. *FEMS Microbiol Rev.* 27, 341-353.

Sifontes, A. B., Melo, L., Maza, C., Mendes J. J. y Mediavilla M. (2010). *Preparación de Nanopartículas de Plata en Ausencia de Polímeros Estabilizantes*. *Química Nova*, 33 (6), 1266-1269

Sileikaite, A., Puiso, J., Prosycevas, Y., Tamulevicius S. (2009). *Investigation of Silver Nanoparticles Formation Kinetics during Reduction of Silver Nitrate with Sodium Citrate*. *Materials Science (Medziagotyra)*, 15,1, 21-27.

Slistan-Grijalva, A., Herrera-Urbina, R., Rivas-Silva, J., Avalos-Borja, M., Castellón-Barraza, F. F. and Posada-Amarillas, A. (2008). *A synthesis of silver Nanoparticles in polyvinylpyrrolidone (PVP) paste, and their optical properties in a film and in ethylene glycol*. *Materials Research Bulletin*, 43, 90-96.

Solomon, S. D., Bahadory, A. V., Jeyarajasingam, Rutkowsky S. A. and Boritz C. (2007). *Synthesis and Study of Silver Nanoparticles*, *Journal of Chemical Education*, 84, 322-325.

Sun, Y. and Xia, Y. (2003). *Gold and silver nanoparticles: A class of chromophores with colors tunable in the range from 400 to 750 nm*. *The Analyst*. 128, 686-691.

*The Royal Society & Royal Academy of Engineering. (2004). Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties*. London. *Journal. The Royal Society of Chemistry*.

Toshima, N. and Yonezawa, T. (1998) *Bimetallic Nanoparticles-Novel Materials for Chemical and Physical applications. New Journal Chemistry*, 22, 2279-1201.

Tsuji, T., Kakita, T. and Tsuji, M. (2006). *Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water. Applied Surface Science*, 206, 314-320.

Ullah, M. H., II K. and Ha, C. (2006). *Preparation and optical properties of Colloidal silver Nanoparticles at a High Ag<sup>+</sup> Concentration. Materials Letters*, 60, 1496-1501.

Vigneshwaran, N., Ashtaputre, N. M., Varadarajan, P. V., Nachane, R. R. P., Paralikar, K. M. and Balasubramanya, R. H. (2007). *Biological Synthesis of Silver Nanoparticles Using the Fungus Aspergillus Flavus*, 61(6), 1413-1418.

Wang, H., Qiao, X., Chen, J. and Ding, S. (2005). *Preparation of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Method. Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Engineering Aspects*, 256, 11-115.

Wang, H., Liu, X., Wang, X., Yang, X. and Lu, L. (2006) *Air-Water Interfacial Titania Film Self-Assembled by CTAB in the Presence of Gelatin. Materials Science and Engineering Aspects*, 435-436.193-197.

Wu, H., Wang, Q., Yao, Y., Qian, C., Cao, P., Zhang, X. and Wei, X. (2009). *Microwave-assisted synthesis and highly photocatalytic activity of MWCNT/ZnSe heterostructures. Materials Chemistry and Physics*, 113, 539-543.

Wu, J. T. and Hsu, S. L. C. (2011). *Preparation of Triethylamine Stabilized Silver Nanoparticles for Low Temperature Sintering. Journal of Nanoparticle Research*. 12, 3877-3883.

Zhang, J., Malicka, J., Gryczynski, I. and Lakowics, J. R. (2005). *Surface Enhanced Fluorescence of Fluorescence Labeled Oligonucleotides Capped on Silver Nanoparticles. Journal of Physical chemistry B*, 109, (16), 7643-7648.

Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. (1998). *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Å. Science*, 279, 548.

## 7 ANEXOS

### 7.1 Espectroscopía UV-vis

La espectroscopia describe la interacción entre la radiación electromagnética, y la materia. Cuando la radiación continua pasa a través de un material transparente, una porción de radiación es absorbida. Si esto ocurre, la radiación residual, cuando pasa a través de un prisma, deja pasar un espectro con espacios en él, llamado espectro de absorción. Como resultado de la energía de absorción, los átomos y moléculas pasan de un estado de baja energía (inicial o estado de reposo) a un estado de más alta energía (el estado excitado). La radiación electromagnética absorbida tiene energía igual a la diferencia de energía entre los estados de reposo y excitados.

Para un átomo que absorbe en el ultravioleta, el espectro de absorción a menudo consiste de varias líneas finas, como debería esperarse para un proceso cuantizado que ocurre entre dos niveles de energía discretos. Para moléculas, sin embargo, la absorción UV en general ocurre por encima de un rango amplio de longitudes de onda, porque las moléculas (como oposición a los átomos) normalmente tienen algunos modos excitados de vibración, y rotación a temperatura ambiente [Pavía, 2007].

Un característico espectrofotómetro **UV-vis** consiste de una fuente de luz, un monocromador, y un detector. La fuente de luz es generalmente una lámpara de deuterio, que emite radiación electromagnética en la región ultravioleta del espectro. Una segunda fuente de luz, una lámpara de tungsteno, es usado para longitudes de onda en la región del visible del espectro. El monocromador es una difracción de rejilla, su papel es esparcir el rayo de luz en la longitud de onda de los componentes. Un sistema de rendijas enfocadas a la longitud de onda deseadas sobre la celda. La luz que pasa a través de la celda llega al detector, que registra la intensidad de luz transmitida ( $I$ ). El detector es generalmente un tubo fotomultiplicador. En un instrumento de un solo haz, la luz emana de la fuente de luz que se divide en dos haces, el haz de la muestra y el de referencia. Cuando no hay muestra en la celda en el haz de referencia, la luz detectada es igual a la intensidad de luz entrante de la muestra ( $I_0$ ).

La celda de la muestra es de un material transparente a la radiación electromagnética. Para el rango 400- 800 en el espectro visible, la celda está hecha de cristal o de plástico. Y las mediciones para la región ultravioleta del espectro, el cristal y el plástico no son usados porque ellos absorben en la región ultravioleta, para esto son usadas celdas de cuarzo ya que no absorbe

en esta región. El diseño del instrumento es bastante adecuado para las mediciones para solo una longitud de onda.

La región visible del espectro electromagnético se encuentra entre los 400 y 750 nm. Las ondas de luz con las longitudes de onda en estos límites aparecen coloreadas al ojo humano. Como cualquiera que haya visto la difracción de la luz por un prisma o el efecto de un arcoíris, en el extremo del espectro visible es violeta y en el otro extremo rojo. La luz con longitudes cerca de los 400 nm es de color violeta, mientras que a longitudes cerca de los 750 nm es de color rojo. El fenómeno del color en los componentes, no es tan simple. Si una sustancia absorbe luz en la región visible, parece tener un color; si no absorbe es blanco. Sin embargo, los componentes que absorben luz en la región visible del espectro no poseen un color correspondiente a la longitud de onda de la luz absorbida. Mejor dicho, hay una relación inversa entre el color y el color absorbido [Pavía, 2007].

Las nanopartículas cuando están dispersas en un medio líquido, muestran colores muy intensos debido a la resonancia del plasmón superficial, una característica que puede atribuirse a la oscilación colectiva de los electrones de conducción inducido por un campo electromagnético [Sun *et al.*, 2003].

## 7.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En el TEM, los electrones se obtienen de una fuente conocida como cañón de electrones. Estos electrones penetran en la muestra dispersándose a través de ella y después se vuelven a enfocar con un lente de objetivo y se amplifican mediante un proyector para finalmente producir la imagen deseada. Esta imagen se forma porque los átomos interactúan y absorben electrones en diferente extensión.

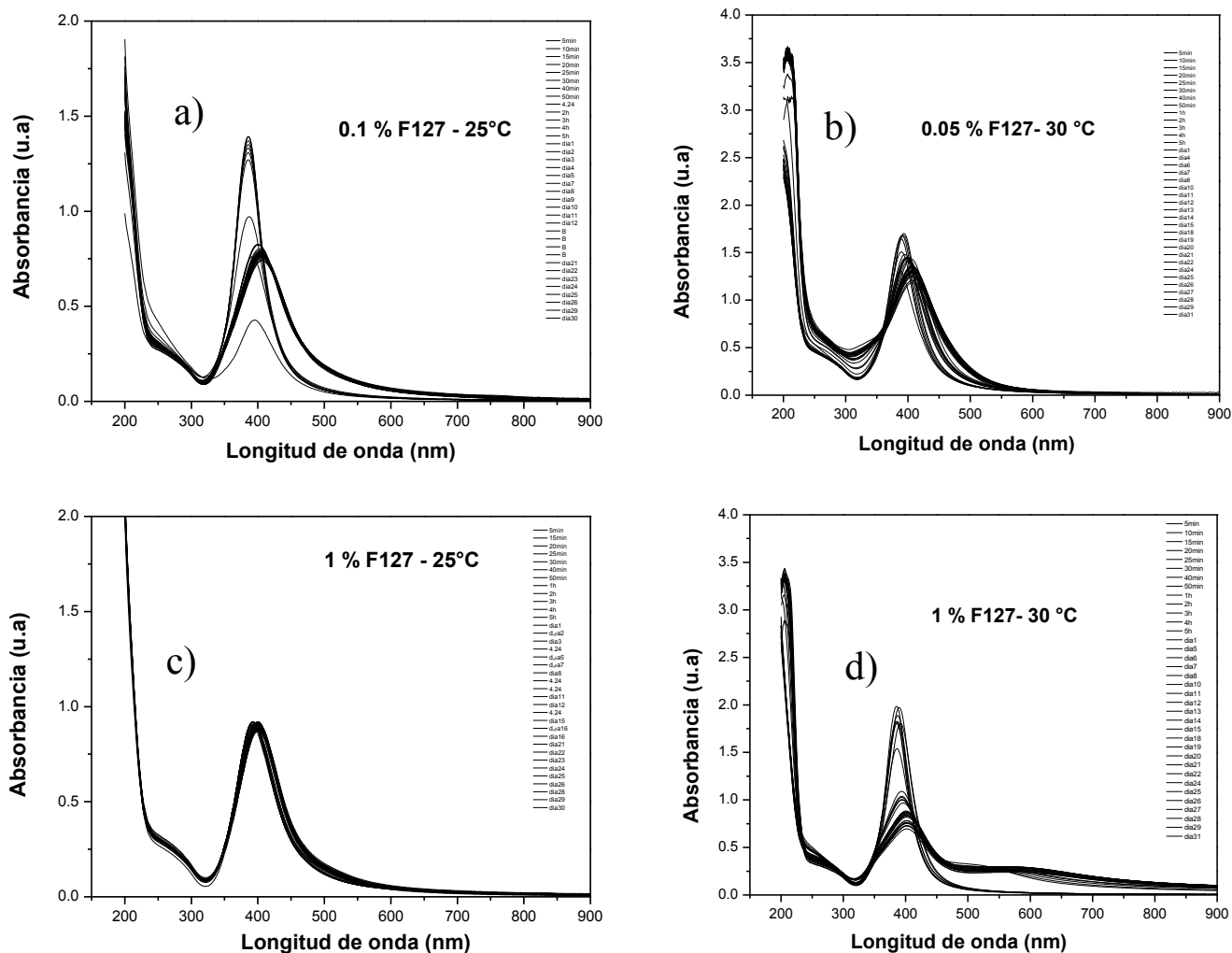
La distancia promedio atravesada por los electrones se conoce como paso libre promedio, y para una dispersión normal de electrones esta varía desde varias decenas de nanómetros para elementos ligeros a varias centenas para elementos pesados. Las mejores muestras tienen un grosor similar al paso libre promedio. Muestras demasiado delgadas exhiben una dispersión demasiado pequeña para poder ofrecer imágenes útiles, mientras que en las películas gruesas, se produce una imagen borrosa y difícil de interpretar [Poole, 2003].

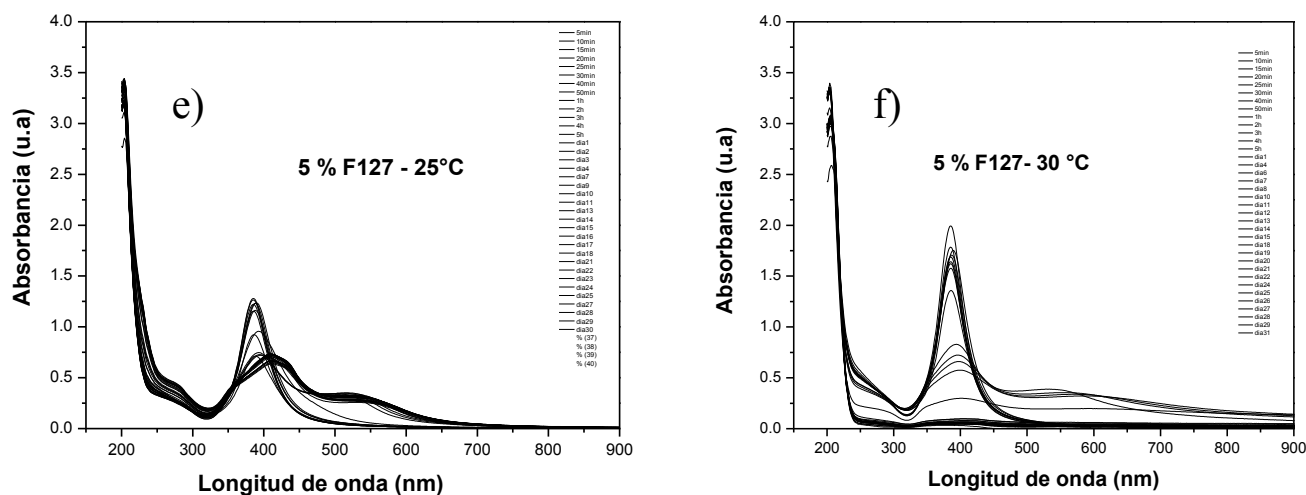
La parte principal de un haz de electrones transmitidos por la muestra consta de electrones que no han sufrido dispersión, pero también contiene electrones que han perdido energía por dispersión y electrones que han sido reflejados por varios planos cristalográficos. Si la abertura se

coloca de tal forma que solo permite el paso de electrones sin desviación, la imagen producida se conoce como imagen de campo brillante. Si la apertura se coloca para seleccionar uno solo de los haces reflejados por uno de planos cristalográficos, la imagen que se genera en la pantalla se conoce como imagen de campo oscuro [Brent y Howe, 2007].

Dos tipos de imágenes pueden ser obtenidas: campo oscuro y campo claro. Las imágenes en campo claro son producidas por los electrones que se propagan a través de la muestra. Por otro lado, en el campo oscuro la imagen es producto de los electrones difractados, la imagen es formada de los electrones que se transmiten a través del material analizado. Los patrones de difracción de electrones permiten determinar las constantes de redes de las partículas lo que ayuda a la identificación de la especie. La preparación de las muestras para su observación en el TEM, consiste en realizar una dispersión de las nanopartículas en un solvente y dejarlas secar sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de carbono [Baker *et al.*, 2004].

### 7.3 Espectroscopía UV-vis F127 a 25 y 30 °C





**Figura 7.1** Absorbancia vs longitud de onda en la síntesis de nanopartículas de plata a 25: a) 0.1, c) 1 y e) 5 % en peso de F127 y 30 °C: b) 0.05, d) 1 y e) 5 % en peso de F127.

## EL PRESENTE TRABAJO FUE PRESENTADO EN LOS SIGUIENTES CONGRESOS

Participación en el XXXV encuentro nacional y IV congreso internacional de la Asociación Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ), que se realizó del 5 al 9 de mayo de 2014 en Puerto Vallarta, Jalisco, México, con el trabajo titulado “ *SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EMPLEANDO COPOLIMEROS DE BLOQUE (F127 Y P103)*” Nancy Tepale Ochoa, **José Antonio Vélez Martínez**, Lino Javier Soto Martínez.

Participación en el XXIII International Materials Research Congress (IMRC), que se realizó del 17 al 2 de agosto de 2014 en Cancún, Quintana Roo, México, con el trabajo titulado “*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER NANOPARTICLES USING THE BLOCK COPOLYMER P103 BELOW THE CRITICAL MICELLE CONCENTRATION*” Nancy Tepale Ochoa, **José Antonio Vélez Martínez**, Lino Javier Soto Martínez, Karla Begoña Cervantes Díaz, Daniel Cruz González, Valeria Jordana González Coronel, Shirley Carro Sánchez, Eric Aquino Flores.

A continuación se presentan las constancias obtenidas en estos congresos.

# AMIDIO

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, A. C.  
"La Interdisciplinariedad en la Ingeniería Química"

Otorga el presente

## RECONOCIMIENTO

a:

Nancy Tepale Ochoa, José Antonio Vélez Martínez, Lino Javier Martínez Soto

Por la presentación del trabajo:

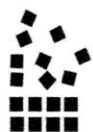
**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EMPLEANDO  
COPOLÍMEROS DE BLOQUE (F127 Y P103)"**

ID: 467

XXXV Encuentro Nacional  
Puerto Vallarta, Jalisco México, 6 al 9 de Mayo de 2014

Dr. Juan Gabriel Segovia Hernandez  
PRESIDENTE DE AMIDIO

Dr. Tomás Liveros García  
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO



Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.

---

August 2014

**TO WHOM IT MAY CONCERN**

P r e s e n t

This is to certify that *Nancy Tepale Ochoa, José Antonio Vélez Martínez, Lino Javier Soto Martínez, Karla Begoña Cervantes Díaz, Daniel Cruz González, Valeria Jordana González Coronel, Shirley Carro Sánchez, Eric Aquino Flores* presented the contribution: **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER NANOPARTICLES USING THE BLOCK COPOLYMER P103 BELOW THE CRITICAL MICELLE CONCENTRATION**, in the Nanostructured Materials and Nanotechnology Symposium at the XXIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 17th to 21th, 2014.

Sincerely,

Armando Salinas Rodríguez  
President

---

S1E- P03: