



**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**NANOPARTÍCULAS DE PLATA COMO  
CATALIZADORES EN PROCESOS DE  
REDUCCIÓN**

**(Química Inorgánica)**

**TRABAJO FIN DE GRADO EN QUÍMICA**

*David Gutiérrez Armayor*

**Oviedo, Junio, 2021**



# ÍNDICE

1	Acrónimos. ....	1
2	Resumen.....	2
3	Introducción. ....	3
3.1.	Características de las NPs.....	3
3.2.	Propiedades ópticas de las AgNPs.....	5
3.3.	Síntesis de AgNPs. ....	6
3.3.1	Polímero funcionalizado con dopamina.....	6
3.3.2.	Uso de borohidruro de sodio. ....	7
3.3.3.	Uso de borohidruro de sodio en presencia de bromuro de potasio.....	7
3.3.4.	Uso de <i>Quantum Dots</i> de carbono.....	8
3.4.	Aplicaciones de las AgNPs. ....	8
3.5.	Aplicación de las AgNPs como catalizadores. ....	9
3.6.	Reducción de 4-nitrofenol.....	10
4	Objetivos. ....	12
4.1.	Síntesis de AgNPs de distintos tamaños.....	12
4.2.	Caracterización de las AgNPs. ....	12
4.3.	Aplicación de las AgNPs sintetizadas en catálisis.....	12
5	Procedimiento experimental. ....	13
5.1.	Materiales y reactivos. ....	13
5.2.	Técnicas de caracterización empleadas. ....	13
5.3.	Preparación de las disoluciones.....	13
5.4.	Preparación de las AgNPs.....	14
5.5.	Caracterización de las AgNPs. ....	15
5.6.	Reducción catalítica de 4-nitrofenol. ....	15
6	Discusión de resultados.....	16
6.1.	Selección del método de síntesis. ....	16
6.2.	Síntesis de las nanopartículas de plata. ....	16
6.3.	Caracterización de las nanopartículas de plata.....	17
6.4.	Propiedades de las nanopartículas de plata sintetizadas. ....	17
6.5.	Reducción de 4-nitrofenol empleando AgNPs como catalizadores.....	21
7	Conclusiones.....	23
8	Bibliografía. ....	24

## 1 Acrónimos.

AgNPs	Nanopartículas de plata
°C	Grados Celsius
kV	Kilovoltios
Min	Minutos
mL	Mililitros
Na <sub>3</sub> Ct	Citrato trisódico
Nm	Nanómetros
NPs	Nanopartículas
PANFP	Poliacetonitrilo imbuído en fibras de papel
PD	Polidopamina
PXRD	Difracción de rayos X de polvo
S	Segundos
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
Vis-Uv	Visible-Ultravioleta
μL	Microlitros

## **2 Resumen.**

Tras una vista general de las propiedades de las nanopartículas y sus características, se presenta la información obtenida a partir de la síntesis de nanopartículas de plata de distintos tamaños empleando como reactivo de partida nitrato de plata, utilizando borohidruro de sodio como reductor y citrato de sodio y bromuro de potasio en distintas concentraciones como estabilizadores.

Los productos obtenidos se caracterizaron empleando técnicas de espectroscopía Vis-Uv, TEM y PXRD. De los resultados obtenidos se extrajo una correlación entre el aumento del ratio KBr:Ag y una disminución del tamaño de partícula, que fue corroborado mediante microscopía. Esta técnica indicó también un distinto patrón de desarrollo, en el que una menor cantidad de bromuros provocó que el crecimiento se realizase en forma de planos triangulares, mientras que una alta cantidad provocó la formación de esferoides.

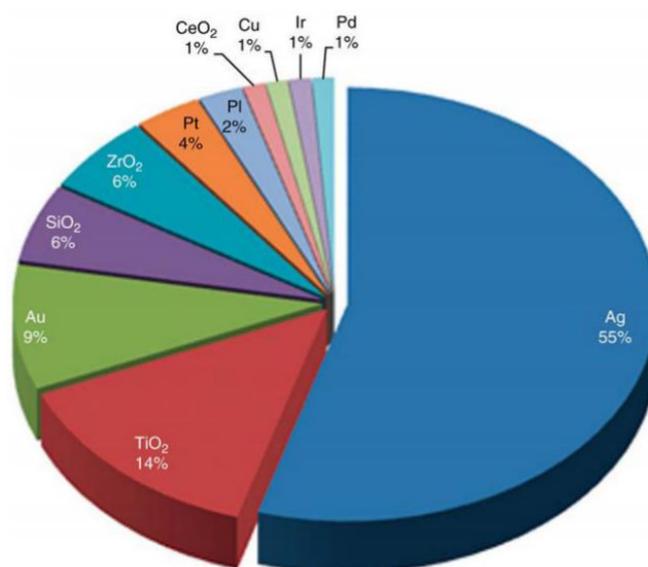
El estudio de catálisis seguido por Vis-Uv indicó una gran capacidad para catalizar la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, en tiempos tan reducidos como 5 minutos, y observándose que una reducción del tamaño de partícula provocaba un aumento en el periodo de inducción.

Se concluye que las nanopartículas de plata podrían ser catalizadores de uso industrial por su reducido coste en comparación con las alternativas, su velocidad y su sencillez de síntesis.

### 3 Introducción.

Los nanomateriales son partículas de materia con un tamaño comprendido entre 1 y 100 nm de diámetro en dos o tres de las dimensiones del espacio. Se habla de nanopartículas (NPs) como nanomateriales cero dimensionales para distinguirlos de aquellos que poseen una o dos dimensiones que superan la nanoescala, como los nanotubos. Se hace esta distinción con el resto de los sistemas con un tamaño de partícula pequeño, como las micropartículas, por sus propiedades, distintas en cuanto a reactividad química, movilidad y absorción de energía entre otras.

El trabajo gira concretamente entorno a las nanopartículas de plata (AgNPs), que son, a nivel económico, las de mayor importancia, apareciendo en más de la mitad de los productos que contienen NPs presentes en el mercado (Figura 1).<sup>1</sup>



**Figura 1.** Uso comercial de NPs según material. Imagen extraída de Editorial Springer International Publishing.

#### 3.1. Características de las NPs.

Las NPs son entes complejos, con unas propiedades muy diversas en función de gran multitud de variables. Las NPs pueden sufrir modificaciones químicas, tales como cloraciones, oxidaciones o reducciones, que como en el caso de cualquier otro compuesto, supone una modificación de sus propiedades, pero también actúan sobre estas características agentes como el recubrimiento o el tamaño, que no tienen tanta importancia en materiales convencionales.

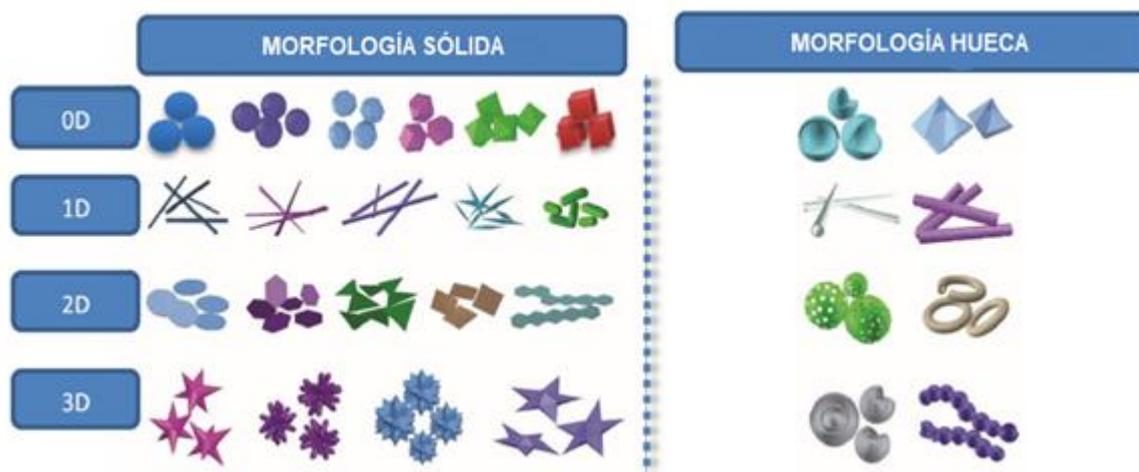
El recubrimiento de las NPs es el encargado de estabilizarlas para ciertas aplicaciones, o el encargado de aportarles ciertas propiedades concretas en otras. Esto se debe a su efecto sobre la carga superficial, que actúa sobre los atributos del conjunto, dotando a las NPs de distintas características.<sup>2</sup>

El tamaño es otro de los agentes que actúan sobre las propiedades, y es quizás el más importante y el más integral de las NPs. El tamaño actúa sobre las características de las NPs aprovechándose de los efectos cuánticos. Todos los átomos presentes en la naturaleza están sujetos a una serie de efectos cuánticos que dictan sus propiedades. Cuando se tiene un material a una escala macroscópica, el número de átomos es enorme, lo que significa que cada uno de los efectos que actúan sobre cada átomo interactúan con los de los que lo rodean, haciendo que estos efectos se cancelen o se amplifiquen. Las propiedades básicas del material vienen dadas por una especie de media de estos efectos, la resultante si hablásemos de fuerzas. Al pasar a esta escala nanométrica, el número de átomos es muy inferior. Para un átomo de plata, el radio de Van der Waals es de tan solo 0,153 nm, por lo que en una AgNPs de 1 nm esperamos encontrar menos de 400 átomos. Esto significa que el número de átomos en superficie, que ya a nivel másico poseen características distintas a las que están en el interior del material, es un mayor porcentaje sobre el total. La relación entre el radio de la partícula y su volumen depende de la potencia tres del radio, mientras que el área depende de la potencia dos, lo que hace que el volumen (y por tanto la masa) se reduzcan más rápido que el área, dotando a las partículas de una elevada superficie específica. En este ambiente, efectos que normalmente se verían cancelados, ahora se manifiestan, dotando a las partículas de propiedades muy interesantes que, unidas a su elevada superficie específica, las hace idóneas para procesos de catálisis.

Para hacernos una idea del efecto del tamaño sobre una nanopartícula se exponen los siguientes ejemplos:

- i. Las NPs de hierro sintetizadas por métodos hidrotermales (un tipo de síntesis solvotermal en que el disolvente es agua, siendo los métodos solvotermales aquellos en que se calienta el disolvente por encima de su punto de ebullición en un recipiente cerrado, forzando así un aumento de presión) presentan una distinta composición de fases en base a su tamaño, que varía entre un 60% de magnetita y un 40% de maghemita para las más pequeñas, hasta un 100% de maghemita para las más grandes.
- ii. Las NPs de oro presentan distintos colores que varían entre rojo para las más pequeñas y azul para las más grandes.
- iii. Las AgNPs presentan actividad desinfectante frente a distintos tipos de microorganismos en base a su tamaño.<sup>3</sup>

La forma de las NPs también actúa sobre sus propiedades, siendo este uno de los parámetros a optimizar durante su síntesis. Actualmente se conocen diversos métodos para controlar la forma final de las partículas, basándose en las teorías de nucleación y de crecimiento controlado. Algunas de las formas más comunes pueden observarse en la Figura 2.



**Figura 2.** Morfología típica de NPs inorgánicas sólidas y huecas con formas 0D, 1D y 2D, así como complejos 3D. Copyright 2016 Royal Society of Chemistry.

### 3.2. Propiedades ópticas de las AgNPs.

Las propiedades en que más ahonda la literatura son las propiedades ópticas. Las AgNPs presentan la capacidad de absorber y dispersar la luz de una forma muy eficiente, variando en color según el tamaño y forma de las partículas. Esto se debe a un fenómeno conocido como la resonancia plasmónica de superficie, en que los electrones de la NP actúan como conjunto al ser excitados por una radiación electromagnética. Al incidir una radiación electromagnética sobre las NPs, el campo eléctrico de la radiación acelera los electrones de la superficie, movimiento al que se opone el medio y el confinamiento al que se ven sometidos los electrones en un espacio inferior al de la longitud de onda de la radiación incidente. Esto genera dipolos instantáneos en la superficie de la nanopartícula.

El medio se opone tratando de eliminar la polarización instantánea que se genera en su seno. Esto significa que un medio con una mayor constante dieléctrica se opondrá con mayor fuerza a este fenómeno, lo que reducirá la energía que tendrán los electrones y desplazará la absorción a longitudes de onda mayores.

Este fenómeno provoca también un aumento en la sección transversal de extinción, el valor que informa sobre cuánta energía en forma de luz es capaz de absorber un determinado compuesto. En el caso de las AgNPs, se observa que este coeficiente es 10 veces mayor de lo que se espera para su tamaño, es decir, son capaces de evitar la transmisión de diez veces más luz que un compuesto de similar tamaño. Esto lleva consigo un aumento de temperatura en el medio, que es la forma que tienen estos compuestos de disipar esa energía.

El fenómeno de la resonancia plasmónica de superficie causa una variación de la absorción de las partículas en función de su tamaño, lo que significa que técnicas de espectroscopía de Vis-Uv pueden

ser empleadas para una caracterización rápida, aunque si se requiriese mayor precisión sería necesario acudir igualmente a técnicas de microscopía de barrido o transmisión electrónica.

Otro fenómeno que resulta particularmente interesante es el denominado *upconverting*, la capacidad para transformar varios fotones de baja energía en un número inferior de fotones de mayor energía. Este fenómeno se consideraba que estaba reservado al oro, pero se ha descubierto que los nanotubos de plata serían capaces de realizar esta tarea, incluso de una forma más eficiente. Esta propiedad podría ser de gran utilidad para terapias oncológicas.<sup>4</sup>

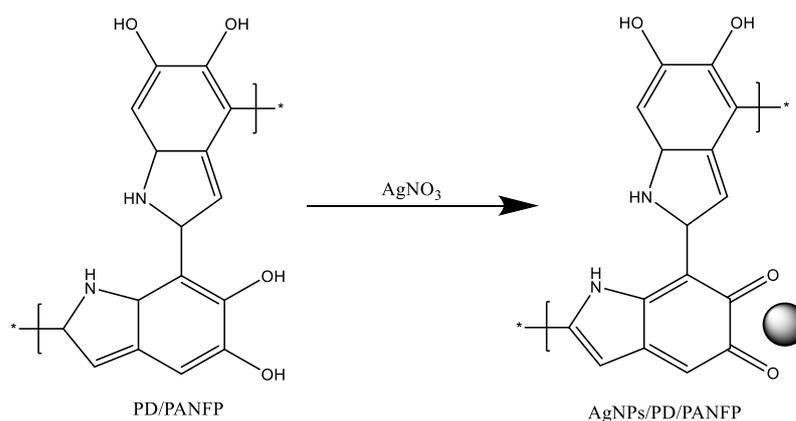
### **3.3. Síntesis de AgNPs.**

La síntesis de NPs puede dividirse en 4 categorías principales: física, química, fotoquímica y biológica. Se dice que el método es físico si emplea métodos físicos, del tipo vaporización-condensación, para generar las NPs, empleando gran cantidad de energía, utilizando métodos como la ablación láser. Se dice que el método es químico si emplea reacciones químicas; fotoquímica si emplea radiaciones electromagnéticas; y biológica si aprovecha las rutas metabólicas de un organismo.

De entre estos métodos, se opta por la vía química, ya que da gran control sobre el tamaño de la partícula, es barato y sencillo. Es muy importante generar partículas con un tamaño reducido, ya que así se tendrá una mayor superficie específica, importante para catálisis. Se presentan 4 opciones tras un análisis de la bibliografía.

#### **3.3.1 Polímero funcionalizado con dopamina.<sup>5</sup>**

La primera es la preparación de NPs en disolución de poliacetonitrilo (Esquema 1), proceso en que se prepara un polímero mediante aplicación de un potencial de 25 kV, se estabiliza a 250 °C durante dos horas y se funcionaliza con dopamina bañando el polímero en una disolución de sosa y dopamina durante una hora. Tras esto, se sumerge en un baño de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) y se deja reposar durante cuatro horas. Las características reductoras de las fibras de poliacetonitrilo con recubrimiento de dopamina son capaces de reducir el  $\text{AgNO}_3$ .



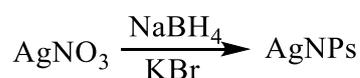
**Esquema 1.** Síntesis con polímero de dopamina.

### 3.3.2. Uso de borohidruro de sodio.<sup>6</sup>

La opción dos es el uso de  $\text{NaBH}_4$  en atmosfera de nitrógeno, que mezclado a baja temperatura con clorito o nitrato de plata genera NPs que pueden ser almacenadas a baja temperatura durante unos 30 días. Este método puede generar *growing microelectrodes* si la aglomeración es baja o *full grown microelectrodes* si la aglomeración es alta. Los *full grown microelectrodes* tienen un potencial cercano al del metal y los *growing electrodes* se aprovechan de efectos cuánticos para poseer potenciales muy distintos. Lo más interesante de este proceso es que se ha observado un fenómeno de autocatálisis, una vez se ha reducido el primer átomo de la AgNP, esta actúa como catalizador de la reacción y promueve que más átomos de plata se reduzcan sobre su superficie hasta la formación de los *growing microelectrodes*, pero frena al aumentar su tamaño ya que el potencial de reducción de la plata aumenta al acercarse al tamaño másico.

### 3.3.3. Uso de borohidruro de sodio en presencia de bromuro de potasio.<sup>7</sup>

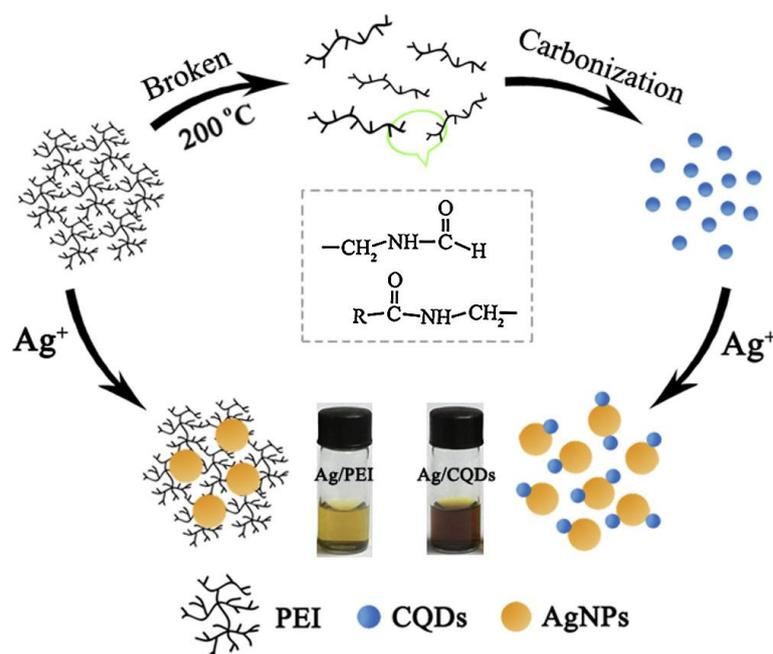
Como tercera opción se evaluó la posibilidad de emplear  $\text{NaBH}_4$  en presencia de bromuro de potasio (KBr) y citrato trisódico ( $\text{Na}_3\text{Ct}$ ) como agentes de recubrimiento (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Este método permite modificar el tamaño de las partículas fácilmente variando la cantidad de KBr empleado en el proceso. Se observa como al aumentar el ratio Br:Ag la absorción se desplaza a longitudes de onda más bajas, lo que implica normalmente una reducción del tamaño de partícula. Estas partículas son capaces de catalizar después la reducción de 4-nitrofenol empleando  $\text{NaBH}_4$ .



**Esquema 2.** Síntesis de AgNPs empleando  $\text{NaBH}_4$  y KBr.

### 3.3.4. Uso de *Quantum Dots* de carbono.<sup>8</sup>

La última opción es el uso de *quantum dots* de carbono (Figura 3) preparados a partir de polietilenimina en un autoclave a 200 °C durante 4 horas, que se mezclan con una disolución de AgNO<sub>3</sub> generando las NPs en 50 minutos. El uso de *quantum dots* de carbono ha demostrado ser un método que permite la síntesis de AgNPs de forma más precisa, al generar partículas con un tamaño y forma más uniforme, así como más fáciles de suspender, al presentar los *quantum dots* una gran superficie específica y procesos muy fácilmente controlables. No hay información sobre su uso como catalizador, pero sí que se dice que son solubles en agua y que tienen elevada superficie específica, así como compatibilidad con el NaBH<sub>4</sub>.



**Figura 3.** Síntesis de AgNPs empleando Quantum dots. Imagen extraída de Journal of Hazardous Materials.

### 3.4. Aplicaciones de las AgNPs.

Las AgNPs se emplean actualmente en diversos productos comerciales, y se espera que hagan su entrada en nuevos mercados.

El uso más común es como agente desinfectante, tanto en superficies como en tejidos. Se encuentra regularmente en hospitales, en forma de recubrimiento de superficies como suelos y paredes, reduciendo el riesgo de proliferación de patógenos, y con la misma intención, como recubrimiento de encimeras en cocinas. También se encuentra regularmente en telas, para evitar malos olores, particularmente en calzado y calcetines. Hay estudios que hablan de su uso en vendajes, permitiendo un mejor curado de heridas al no requerirse agentes limpiadores que podrían ser dañinos para los tejidos, como pueden ser el yodo o el peróxido de hidrógeno.

Otro campo en el que se ha visto recorrido a estos compuestos es en el de las terapias oncológicas. La capacidad de absorber radiación permitiría marcar con un anticuerpo unido a AgNPs las células que rodean a una masa tumoral y que las AgNPs las protejan de los daños que suele traer consigo la radioterapia al absorber la energía de la radiación empleada para atacar al tumor o, por el contrario, se podría marcar las células tumorales y aprovechar el *upconverting* para radiar estas células con energías más bajas que no serían dañinas para el resto del organismo, pero que las NPs elevarían en energía haciéndolas dañinas para la masa tumoral a la que se encontrarían unidas.<sup>9</sup>

Aparece en la bibliografía un posible uso en forma de agente director de medicamentos a órganos concretos, aprovechando las capacidades para marcar de estos compuestos. El hacer esto permitiría emplear dosis más bajas, lo que evitaría efectos secundarios y estrés innecesario en órganos como el hígado, además de una eficacia mejorada.

Otro de los usos que se podría dar a las AgNPs es la química analítica, donde se han documentado métodos colorimétricos para la detección de metales pesados,<sup>8</sup> así como la fabricación de biosensores que permitan detección temprana de enfermedades mediante métodos no invasivos.

Aprovechando una gran conductividad tanto eléctrica como térmica, existen estudios que sugieren emplearlos en soldaduras en circuitos integrados, así como emplearlo como aditivo en fluidos refrigerantes, que además eliminarían la necesidad de aditivos biocidas.

### **3.5. Aplicación de las AgNPs como catalizadores.**

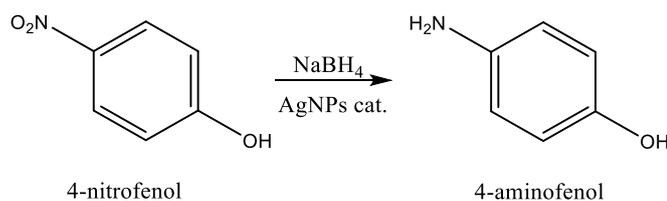
Las AgNPs son compuestos capaces de catalizar procesos tanto de reducción como de oxidación, siendo su uso en reducciones el que interesa en este trabajo. Estos catalizadores no aprovechan efectos termoquímicos, si no efectos físicos para favorecer el avance de la reacción. El efecto físico es, de nuevo, la resonancia plasmónica de superficie.<sup>10</sup> Las AgNPs, al incidir sobre ellas radiación electromagnética, absorben esa energía y forman pares electrón-hueco al relajarse. Estos electrones son más activos que el resto y pueden mediar en multitud de reacciones.

Las AgNPs tienen la capacidad de adsorber nucleófilos en su superficie, y estos adsorbatos, al incidir la luz sobre la mezcla, se ven excitados en sus niveles electrónicos o vibracionales. Los adsorbatos excitados pueden entonces capturar esos electrones activos, o ceder un electrón al hueco, formándose un ion excitado transitorio capaz de superar la barrera electrónica del proceso, o relajarse a un nivel vibracional excitado sin progresar en la reacción.

Se ha observado que, al ser un proceso dependiente de la adsorción química del sustrato sobre el catalizador, es posible que la superficie del catalizador sea degradada por el oxígeno ambiental,<sup>6</sup> por lo que será necesario trabajar en atmósfera reductora/inerte o, en su defecto, recubrir las AgNPs de algún compuesto que evite su oxidación.

### 3.6. Reducción de 4-nitrofenol.

Los nitrofenoles son compuestos formados por un grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) y un grupo hidroxilo (-OH) unidos a un anillo de benceno. Son compuestos comunes en la industria, ya que se emplean en síntesis de, entre muchos otros, tintes, pesticidas, pinturas, medicamentos y explosivos. Son compuestos de gran toxicidad, carcinogénicos y contaminantes, que en caso de ser vertidos a ríos o al mar, pondrían en peligro no solo el medioambiente, sino las vidas humanas dependientes de esas aguas. Existen estudios que demuestran los daños que puede ocasionar sobre órganos tales como el hígado o el sistema nervioso central.<sup>11</sup> Estos compuestos pueden ver su toxicidad enormemente reducida si se transforman en aminofenoles, compuestos en que el grupo nitro es reducido a un grupo amino (-NH<sub>2</sub>) (Esquema 3), sin embargo este proceso exige de catalizadores de alto coste y habitualmente no recuperables, además de condiciones controladas, en una reacción que, aun así, suele ser lenta. El desarrollo de nuevos catalizadores sería de gran interés industrial ya que permitirían eliminar estos contaminantes de una manera más económica, no solo por el menor coste en materiales, sino también por un menor tiempo de tratamiento. Adicionalmente, se genera como subproducto el 4-aminofenol, que es un precursor de gran interés en la industria farmacéutica.



**Esquema 3.** Reducción de 4-nitrofenol.

Las AgNPs son grandes candidatas para la tarea. Poseen una elevada superficie específica, son fáciles de sintetizar, su reutilización (previa inmovilización sobre una matriz de materiales tales como óxidos metálicos o compuestos de carbono) mantiene los costes bajos y poseen gran actividad catalítica. Además, no presentan problemas asociados a los métodos enzimáticos, como son el descenso de la actividad al aumentar la concentración de producto, ni se degradan tan rápidamente como estos. Su mayor inconveniente es que la toxicidad de estos compuestos no es perfectamente conocida, y los métodos para recuperarlos no están totalmente desarrollados. Se ha observado su eficacia en este proceso a escala de laboratorio, hasta el punto en que se emplea esta reacción como modelo para estudiar la eficacia de un método para sintetizar catalizadores basados en AgNPs.

Los compuestos de benceno mencionados, por su estructura que incluye un ciclo aromático, poseen una cualidad muy interesante a la hora de evaluar la eficacia de un catalizador: Tanto la forma oxidada (nitro) como la forma reducida (amino), presentan absorción en la franja del Vis-Uv, por lo que la reacción

puede seguirse muy fácilmente empleando técnicas de espectroscopía de absorción disponibles en cualquier laboratorio. Este será el método que se empleará para evaluar la eficacia de las AgNPs sintetizadas en su uso como catalizadores.

No se conoce perfectamente el mecanismo de la reducción, pero se sabe que incluye un paso de coadsorción del borohidruro y el 4-nitrofenolato en la superficie de la AgNP. Ambos iones pueden adsorberse sobre la AgNP, pero cuando uno de los dos ya se ha adsorbido, el otro es capaz no solo de adsorberse en un centro activo, sino que también es capaz de sustituir al primero, dando lugar a un equilibrio de coadsorción-sustitución. El 4-nitrofenolato aparece al disolverse el 4-nitrofenol en el medio de la disolución, y es la especie que da el color amarillo a la misma. Una vez se han coadsorbido ambos iones, la transferencia de electrones ocurre y se forma el 4-aminofenol.<sup>6</sup> Este es el motivo por el que es importante trabajar en un entorno que permita proteger la superficie de las NPs de la oxidación, o que al menos, permita recuperarla, ya que cada átomo que se oxida a óxido de plata reduce la superficie disponible para que los reactivos se unan, favoreciendo que ocurra la sustitución y no la coadsorción.

## **4 Objetivos.**

### **4.1. Síntesis de AgNPs de distintos tamaños.**

Se realizará una síntesis en agua ultrapura de nanopartículas de plata, empleando KBr en distintas concentraciones, lo que permitirá controlar su tamaño. Se empleará además  $\text{Na}_3\text{Ct}$  como agente de recubrimiento, que actuará como agente director de estructura. Serán constantes la concentración de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{NaBH}_4$ . Las AgNPs resultantes presentarán distintos colores en función de su tamaño.

### **4.2. Caracterización de las AgNPs.**

Las nanopartículas resultantes se caracterizarán mediante espectroscopía Vis-Uv, lo que permitirá conocer de forma aproximada su tamaño durante su uso en el laboratorio, y microscopía TEM para conocerla de forma más precisa tras su procesado, así como una confirmación de la naturaleza de la muestra empleando PXRD, lo que permitirá también conocer el modo de crecimiento de la AgNPs.

### **4.3. Aplicación de las AgNPs sintetizadas en catálisis.**

Las AgNPs sintetizadas en el primer apartado se emplearán para catalizar la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, empleando como reductor  $\text{NaBH}_4$ . Dado que el 4-nitrofenol presenta una elevada absorbancia en el espectro visible, la reacción se seguirá mediante técnicas de espectroscopía Vis-Uv, realizando espectros de absorbancia en un intervalo de 300 nm de forma continua.

## 5 Procedimiento experimental.

### 5.1. Materiales y reactivos.

Se emplearon citrato de sodio dihidrato ( $\text{Na}_3\text{Ct} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich CAS Number 6132-04-3), nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$  VWR CAS Number 7761-88-8), peróxido de hidrógeno 30% ( $\text{H}_2\text{O}_2$  J.T.Baker CAS Number 7722-84-1), bromuro de potasio (KBr, VWR CAS Number 7758-02-3), borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$  Sigma-Aldrich CAS Number 16940-66-2), y 4-nitrofenol (Sigma-Aldrich CAS Number 100-02-7). Se empleará además agua Milli-Q. Todos estos reactivos se emplearon sin purificación previa. Es necesario emplear aquellos con la máxima pureza posible, en vidrio perfectamente limpio y aclarado con agua Milli-Q. Si el material de vidrio a emplear no estuviese perfectamente limpio, se lavó con  $\text{HNO}_3$  y se aclaró primero con abundante agua y después con una pequeña cantidad de agua Milli-Q.

Todas las reacciones se llevaron a cabo en condiciones normales de laboratorio, presión atmosférica y una temperatura de aproximadamente 20 °C.

### 5.2. Técnicas de caracterización empleadas.

En la caracterización de las AgNPs sintetizadas se emplearon 3 técnicas diferentes:

- Con el fin de conocer el tamaño de las AgNPs, así como de realizar un seguimiento a la reducción catalítica de 4-nitrofenol, se empleó un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 25 equipado con celdas desechables, con el que se realizaron medidas de absorbancia en el espectro Vis-Uv. Esta será la medida principal a partir de la cual se discutirá la relación entre el tamaño de las AgNPs y la concentración de KBr presente en la disolución durante su síntesis.
- Para conocer de una forma más precisa la forma y tamaño de las AgNPs, se realizó un estudio de microscopía en el TEM, en un equipo EOL JEM-2100F con el que se obtuvieron imágenes a partir de las cuales se realizó la medida.
- Para confirmar la información obtenida a partir del TEM, así como para confirmar la naturaleza de la suspensión obtenida, se realizó un estudio de PXRD, empleando un equipo PANalytical X'Pert Pro MPD.

### 5.3. Preparación de las disoluciones.

A partir de los reactivos indicados se preparan las disoluciones siguientes:

1. 0,125 M de  $\text{Na}_3\text{Ct}$ .
2.  $3,75 \times 10^{-4}$  M de  $\text{AgNO}_3$ .
3.  $5,00 \times 10^{-2}$  M de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
4.  $2,17 \times 10^{-5}$  M de KBr.
5.  $5,00 \times 10^{-3}$  M de  $\text{NaBH}_4$ .

6. 0,250M de NaBH<sub>4</sub>.
7. 1,05x10<sup>-5</sup> M de 4-nitrofenol.

Las disoluciones se preparan pesando la cantidad necesaria en un vaso de precipitados pequeño empleando una balanza analítica. Puesto que las cantidades son pequeñas en todo caso, un volumen mínimo de agua se añade entonces al vaso y se agita manualmente empleando una varilla de vidrio. Una vez se ha disuelto completamente el sólido y la disolución está completamente transparente, se transfiere a un matraz aforado de vidrio del volumen requerido según la disolución.

Puesto que las concentraciones son tan reducidas, la forma más efectiva de obtenerlas es realizar diluciones de disoluciones más concentradas. Por ejemplo, en el caso del KBr, se preparó una disolución inicial de 25 mL con una concentración de 2,17x10<sup>-2</sup> M en un matraz aforado, del que, tras homogeneizar, se tomaron 100 µL empleando una micropipeta y se llevaron a volumen en un matraz aforado de 100 mL.

#### **5.4. Preparación de las AgNPs.**

En viales de 22 mL, empleando una micropipeta con capacidad de hasta 1000 µL, se añaden 0,2 mL de la disolución 1. Con una pipeta graduada de 10 mL se añaden sobre ellos 5 mL de la disolución 2, 5 mL de la disolución 3, y, de nuevo con la micropipeta, un volumen variable X entre 0 y 2300 µL de la disolución 4 y el volumen 2300-X µL de agua ultrapura. En los casos en que el volumen a añadir superaba los 1000 µL.

Se realizaron dos adiciones de igual volumen (X/2). Uno de los viales se prepara sin KBr como control. Sobre los viales anteriores se añaden 2,5 mL de la disolución 5, que debe ser preparada en el momento de la adición y mantenida en una mezcla agua-hielo para evitar su descomposición. Si el tiempo hasta la adición se alarga, se observa desprendimiento de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y un ligero color rosa en la disolución. Se coloca la tapa y se agita manualmente. Tras un tiempo corto, aproximadamente 5 min (aunque esto era altamente variable en cada réplica, probablemente por la agitación manual), se aprecia un cambio de color. Se rotula la serie de 11 disoluciones como disoluciones A (A<sub>1</sub> para el control, A<sub>2</sub> para X=460, A<sub>3</sub> para X=690, A<sub>4</sub> para X=760, A<sub>5</sub> para X=830, A<sub>6</sub> para X=900, A<sub>7</sub> para X=970, A<sub>8</sub> para X=1045, A<sub>9</sub> para X=1105, A<sub>10</sub> para X=1175, A<sub>11</sub> para X=1244).

Esta serie de disoluciones A es diluida 1:2 con agua Milli-Q, tomando 10 mL de la disolución A y colocándolos en un vial junto a 10 mL de agua. Se rotula esta como disolución B. Se toman 10 mL de la disolución B y se añaden a un nuevo vial, añadiendo otros 10 mL de agua Milli-Q. Esta es la disolución C, de la que se toman otros 10 mL, se añaden a un nuevo vial y se añaden 10 mL de agua sobre ellos para obtener la disolución D. 10 mL de la disolución D se trasladan a otro vial y se añaden sobre ellos 10 mL de agua para obtener finalmente la disolución E. Este proceso se repite para las 11 muestras

iniciales, rotulándose cada una con una letra y número, indicando su dilución y concentración de KBr inicial. La medida de estas distintas concentraciones permite conocer con exactitud la longitud de onda de absorción máxima de las AgNPs sintetizadas.

### **5.5. Caracterización de las AgNPs.**

Para realizar la caracterización de las nanopartículas, fue necesario en algunos casos un tratamiento previo de las mismas.

Las técnicas espectrofotométricas no requirieron de tratamiento inicial, se vertió parte de la disolución con ayuda de una pipeta Pasteur en una celdilla de plástico y se introdujo en el equipo, obteniéndose una serie de datos que después fueron tratados empleando programas informáticos.

Para enviar las muestras al TEM y al PXRD fue necesario obtener las nanopartículas en sólido. Para ello, algunas de las disoluciones de la serie A fueron colocadas en un tubo de centrifuga y centrifugadas durante 20 minutos para obtener un sólido que tras lavarlo con etanol y recentrifugarlo, se secó a vacío.

Parte del sólido obtenido se resuspendió una vez seco en una pequeña cantidad de agua Milli-Q introducido en un tubo Eppendorf de 1,5 mL y se envió así al TEM. Otra porción del sólido se introdujo en un tubo Eppendorf de 1,5 mL hasta que alcanzó una altura aproximada de 5 mm para enviarlo así al PXRD.

### **5.6. Reducción catalítica de 4-nitrofenol.**

A un vial de 22 mL se añaden 1,6 mL de la disolución A de nanopartículas en dos porciones de 800  $\mu$ L con una micropipeta. Sobre esto, empleando una pipeta de vidrio graduada de 10 mL, se añaden dos porciones de 9 mL para un total de 18 mL de agua. La disolución final, con un volumen de unos 20 mL, es una dilución 1:12,5 de la suspensión original de nanopartículas A.

De la disolución de 4-nitrofenol (disolución 7), se añade a una cubeta desechable de espectrofotómetro 1 mL empleando una micropipeta y, sobre ello, se añaden 100  $\mu$ L de disolución de  $\text{NaBH}_4$  (número 6), recién preparada y mantenida en una mezcla agua-hielo. Se comienza en ese instante a medir la absorbancia en el intervalo de 300 a 600 nm con una velocidad de 4800 nm/min y prestando especial atención al pico a 400 nm que presenta el 4-nitrofenol. Cada 6 s se obtiene un espectro de absorción y no se observan cambios en los 5 primeros. En ese instante, a los 30 s desde la adición del  $\text{NaBH}_4$ , se añade con una micropipeta 1 mL de la suspensión de nanopartículas preparada previamente, y se homogeniza con ayuda de la micropipeta, absorbiendo y expulsando un par de veces el contenido de la celda. Se observa como el pico a 400nm va reduciéndose y van apareciendo nuevos picos a 232 y 298 nm. Tras un tiempo de entre 5 y 10 minutos, en función de la réplica, el pico de 400 nm desaparece por completo y los nuevos picos alcanzan su máxima absorbancia.

## 6 Discusión de resultados.

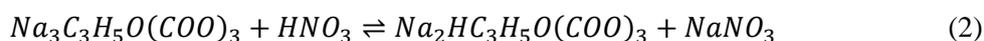
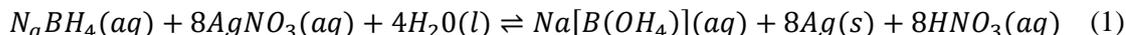
### 6.1. Selección del método de síntesis.

De entre estos métodos se optó por el explicado en el apartado 3.5.4, por su sencillez y bajo coste unido a una cierta facilidad para modificar las características de las partículas mediante parámetros sobre los que es muy fácil actuar. Además, evita la necesidad de emplear más equipos que los necesarios para la caracterización y trabajar en atmósfera inerte. Esta síntesis es además enmarcable en el concepto de *Química Verde*, por su simplicidad, reproducibilidad, rapidez y seguridad, así como el uso de disolventes totalmente inocuos para la naturaleza como es el agua.

### 6.2. Síntesis de las nanopartículas de plata.

El método empleado se basa en la reacción de reducción del nitrato de plata a plata elemental empleando  $\text{NaBH}_4$  en presencia de otros compuestos, en concreto,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KBr}$  y  $\text{Na}_3\text{Ct}$ .

El  $\text{NaBH}_4$  reduce el nitrato en presencia de agua, formando plata elemental y ácido nítrico, que es consumido por el  $\text{Na}_3\text{Ct}$ , lo que permite mantener un pH estable en el entorno de la neutralidad o la ligera basicidad, evitando que precipite  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Esquema 4). Además, el  $\text{Na}_3\text{Ct}$  actúa sobre el modo de crecimiento de las AgNPs.



**Esquema 4.** Reacciones durante la síntesis de las AgNPs.

El  $\text{H}_2\text{O}_2$  tiene como objetivo reoxidar los átomos de Ag que se salen del modelo de crecimiento que se intenta forzar empleando el citrato. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  es un oxidante que es capaz de generar un equilibrio con la reducción por acción del  $\text{NaBH}_4$ , provocando esto que la forma de las AgNPs generadas sea muy precisa. Se ha observado que la ausencia del peróxido genera AgNPs amarillas con una forma esferoide.<sup>12</sup>

El  $\text{KBr}$  frena el crecimiento llegado un punto definido por la cantidad de bromuros presentes en la mezcla. Se sabe que el bromuro se une fuertemente a la superficie de la plata, formando bromuro de plata que detiene el crecimiento de la partícula, debido a la baja solubilidad del bromuro de plata, por unión del anión bromuro a los cationes  $\text{Ag}^+$  presentes en la superficie de las nanopartículas.

### 6.3. Caracterización de las nanopartículas de plata.

La caracterización de las AgNPs sintetizadas en este trabajo se realizó en tres partes:

- Un estudio de Vis-Uv con un Espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 25 a temperatura ambiente, empleando celdas plásticas, con el que se realizaron los estudios iniciales de absorción de las AgNPs y el seguimiento de la reacción de catálisis. En la primera fase, se realizaron espectros en el rango 300-800 nm con intervalos de 1 nm y una velocidad de barrido de 240 nm/min. En el estudio de la catálisis, se realizaron barridos a 4800nm/min en el intervalo de 300-600nm en intervalos de 1 nm.
- Un estudio de microscopía TEM con un equipo EOL JEM-2100F TEM con un potencial de 200 kV equipado con un *pole-piece* con una resolución mayor de 0.19 nm para averiguar de forma más exacta su tamaño y forma.
- Un estudio de PXRD con un PANalytical X'Pert Pro MPD con una fuente de radiación de Cu  $\alpha_1$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) en el rango 20-90o para conocer su composición, comparando los datos de esta última prueba con la base de datos ICSD 04-0783.

### 6.4. Propiedades de las nanopartículas de plata sintetizadas.

Tras un primer intento de obtener las AgNPs empleando agua destilada convencional en el que no se obtuvo una gama de colores definida, sino una serie de viales con colores muy similares pardo-cobrizos, se pasó a emplear agua ultrapura. Esto demuestra la conocida sensibilidad de las AgNPs a la presencia de iones en la disolución durante su síntesis: El hecho de que el agua empleada no fuese de la máxima pureza fue suficiente para que todas las partículas obtenidas tuviesen el mismo tamaño.

Con agua ultrapura se obtuvo una serie de viales en los que la presencia de NPs era claramente apreciable por observación del efecto Tyndall, al irradiarlo con un puntero láser de color verde, este era claramente dispersado (Figura 4), y un cambio de color en todos los viales, que variaba en función del ratio KBr:Ag empleado.



**Figura 4.** Observación del efecto Tyndall en las AgNPs sintetizadas.

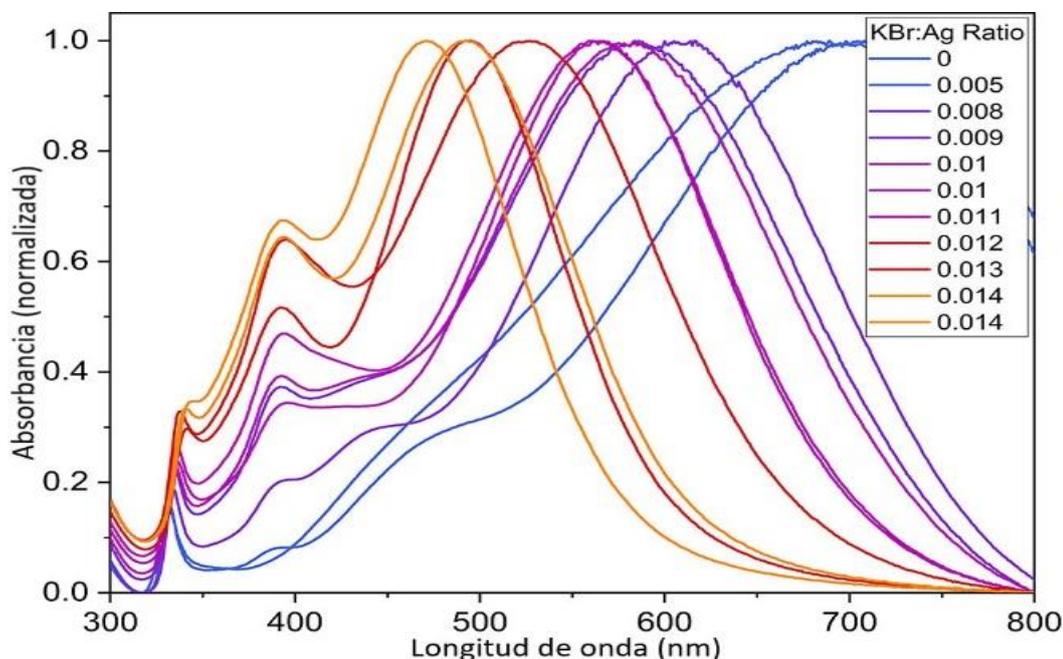
Los primeros viales poseían un color azul-violáceo, que implicaba una absorción a longitudes de onda más altas, en el rango 600-700 nm. Rápidamente, al pasar del vial 5 al 6, se ve un cambio de color a longitudes de onda de absorción más bajas, con un tono rosáceo que pasa a naranja en el 9 y el 10 y a amarillo en el 11. Esto demostró la hipótesis inicial de que pequeños cambios en la concentración de KBr en la celda modificaban enormemente el tamaño de las nanopartículas, como se observa con ese cambio de color (Figura 5. Viales con las AgNPs sintetizadas, ordenados de menor a mayor contenido en KBr.



**Figura 5.** Viales con las AgNPs sintetizadas, ordenados de menor a mayor contenido en KBr.

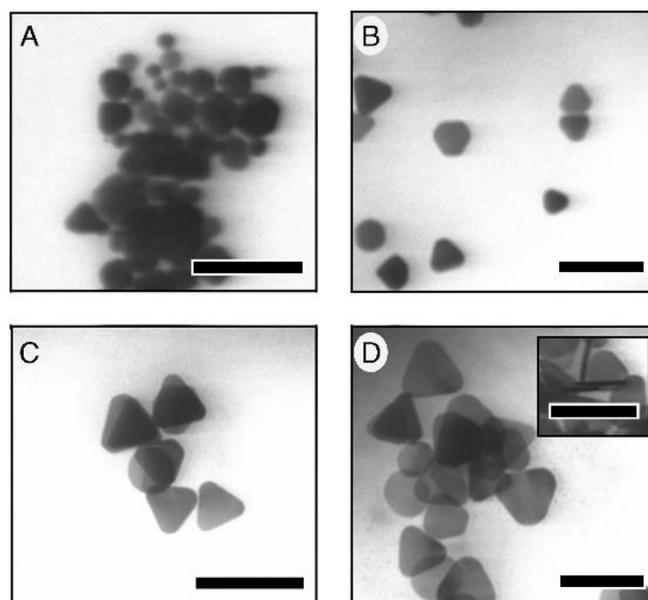
Como se puede observar en la Figura 6, el pico de absorción máxima en Vis-Uv se desplaza desde los 705 nm para la muestra que no contenía KBr, hasta los 472 nm para la mezcla con la mayor cantidad de KBr. Se observa además como al aumentar el ratio, aparecen un segundo y tercer pico en el espectro de absorción de las AgNPs, que se intuía en las muestras con menor cantidad de KBr, pero que llega a alcanzar la mitad y un tercio, respectivamente, de la absorbancia máxima de la partícula en la muestra con mayor concentración de KBr.

Además, se observa un estrechamiento de los picos, que se hacen más agudos al aumentar la concentración de KBr. Esto se daría por la actividad del KBr como agente de recubrimiento que, como se dijo anteriormente, es capaz de bloquear la unión de nuevos átomos de plata a las AgNPs formadas, lo que hace que la varianza de tamaño sea menor.



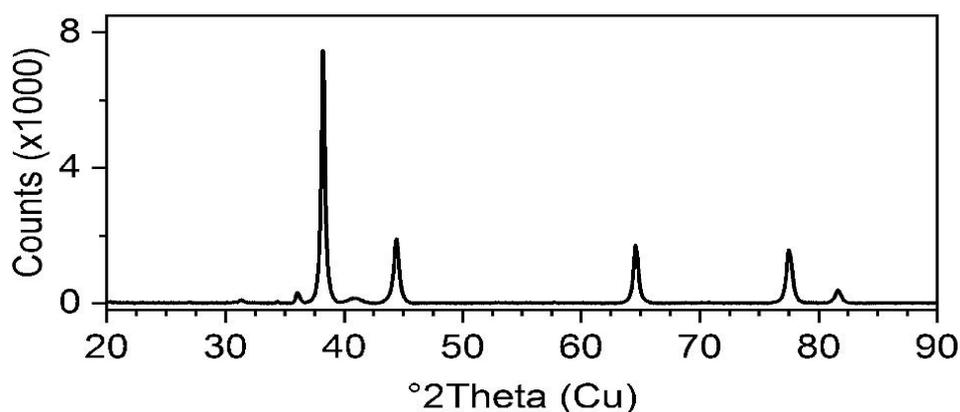
**Figura 6.** Relación entre el KBr:Ag Ratio y longitud de onda de absorción.

Esta hipótesis se comprobó con la imagen obtenida en la microscopía de transmisión (Figura 7). Se observa que, para las AgNPs en que no se añadió KBr, la forma de estas era triangular, cosa que concuerda con una estabilización por aniones citrato, que estabilizan el plano (111), favoreciendo el crecimiento plano hasta un tamaño de  $64 \pm 10$  nm. Esto se debe, como se explicó antes, a la unión del ión citrato a la superficie de la partícula en crecimiento, dotándola de una carga superficial negativa que previene la agregación de distintas NPs, por repulsión electrostática. Sin embargo, las suspensiones con un alto ratio de KBr (0,25:1) dieron lugar a AgNPs esféricas, con un tamaño menor ( $35 \pm 4$  nm para las naranjas) y más similares entre sí.



**Figura 7.** Microscopía TEM de las nanopartículas obtenidas. Las letras corresponden a los colores de nanopartícula (A) amarillo, (B) naranja, (C) violeta y (D) azul.

Con la intención de confirmar la naturaleza de las NPs sintetizadas, se decidió realizar un estudio de PXRD, en un equipo un PANalytical X'Pert Pro MPD con las características citadas previamente. En el espectro se observa una serie de picos muy definidos a  $38,3^\circ$ ,  $41,8^\circ$ ,  $63,7^\circ$  y  $78,1^\circ$ . El pico entorno a  $38^\circ$  es consistente con el crecimiento forzado por el  $\text{Na}_3\text{Ct}$  en el plano (111). El resto de los picos, como se comprobó empleando una base de datos, son consistentes con la presencia de compuestos de plata y cobre, lo que confirma que las NPs sintetizadas son AgNPs.



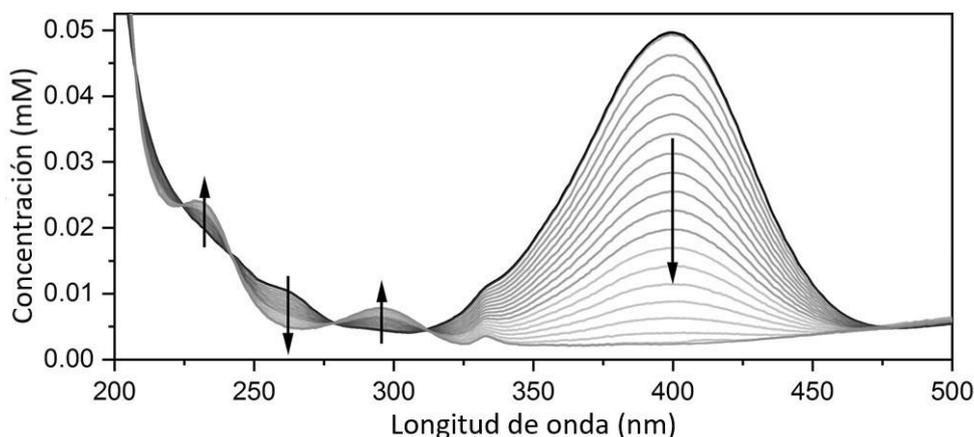
**Figura 8.** PXRD de las AgNPs sintetizadas con un ratio de KBr:Ag de 0.005.

Al realizar una comprobación los días posteriores a la síntesis para decidir si la descomposición de las AgNPs podía reducir su actividad catalítica (la cual se comentará a continuación), se observó que estas

fueron estables durante al menos toda la semana en que se emplearon, sin requerir ser almacenadas ni a temperatura reducida, ni protegidas de la radiación Uv. Esta comprobación se realizó midiendo de nuevo su espectro de absorción al comienzo del día y comparando su absorbancia con la de la misma disolución en días anteriores, sin observarse una reducción apreciable del valor de absorción máxima.

### 6.5. Reducción de 4-nitrofenol empleando AgNPs como catalizadores.

El estudio catalítico en la reducción de 4-nitrofenol promovida por AgNPs tuvo una duración de entre 5 y 10 minutos por muestra, lo que permitió obtener un gran número de datos en un corto periodo de tiempo. En el espectro de absorción representado en la Figura 9 se observa la existencia de 4 picos principales. De esos cuatro picos, hay dos que pertenecen al 4-nitrofenol, a 405 nm y 273 nm, ordenados por su intensidad. Los otros dos picos pertenecen al 4-aminofenol, a 383 nm y 231 nm, respectivamente, con una intensidad mucho menor a los de la forma oxidada.

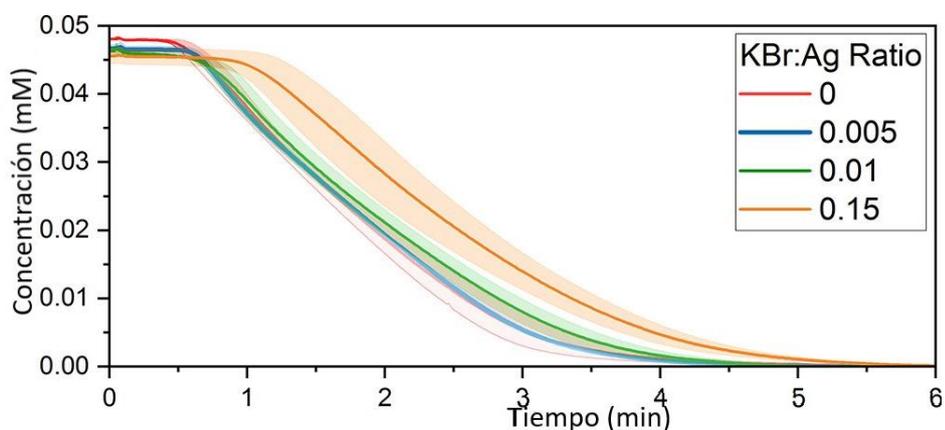


**Figura 9.** Cambio del espectro durante el proceso de reducción de 4-nitrofenol empleando las AgNPs con un ratio KBr:Ag de 0.15.

Durante los experimentos, se observa como los picos a 405 y 273 nm disminuyen rápidamente al añadir las AgNPs, una vez pasado el periodo de inducción. A su vez, los picos a 383 y 231 nm aumentaron en intensidad, indicando que el 4-nitrofenol se estaba reduciendo y convirtiéndose en 4-aminofenol, cosa que no ocurre en ausencia de las AgNPs. Es interesante indicar que en el espectro se observan una serie de puntos isobésticos, puntos en que los picos de 4-nitrofenol y 4-aminofenol se encuentran, de forma que el aumento de la absorbancia de uno anula la disminución de la absorbancia del otro, manteniéndose por consiguiente la absorbancia molar en ese punto constante durante todo el experimento.

Al ser la absorbancia una función de la concentración se opta por tratar los datos para obtener el espectro mostrado en la Figura 9, en el que se representa la concentración molar en lugar de la absorbancia frente

a la longitud de onda, lo que da una imagen más clara del cambio que se está produciendo en el seno de la disolución.



**Figura 10.** Perfil de la reacción con distintas concentraciones de KBr. Media de tres réplicas.

La Figura 10, en la que se representa la absorbancia monitorizada a 405 nm, de nuevo en unidades de concentración, frente al tiempo, presenta en todo caso un llano al comienzo de la reacción, un periodo de inducción, que se alarga al aumentar la concentración de KBr en la disolución durante la síntesis de las AgNPs. Se observa que, una vez terminado este periodo de inducción, todas las muestras presentan una pendiente similar, lo que indica que el tamaño de las AgNPs no modifica sus propiedades catalíticas más allá de esta fase inicial. Esto podría deberse a la presencia de oxígeno en la mezcla, de forma que es capaz de oxidar la superficie de las AgNPs impidiendo que los reactivos se adsorban. Al aumentar la cantidad de KBr, el tamaño de las AgNPs y, por consiguiente, su superficie disminuye. En las AgNPs más pequeñas es de esperar, dado que la concentración de oxígeno en la suspensión sería similar para todas, que el porcentaje de superficie oxidado sea mayor. En presencia de un reductor como es el  $\text{NaBH}_4$ , la superficie de plata oxidada se volvería a reducir, pero sería necesario más tiempo para alcanzar el número de sitios activos reducidos en la superficie de las AgNPs más pequeñas. Es decir, se necesita recuperar un mayor porcentaje de la superficie para que la reacción tenga lugar que en el caso de las AgNPs más grandes. Es necesario por este motivo trabajar siempre con un exceso de  $\text{NaBH}_4$ , ya que parte va a ser consumido en el proceso de reducción de la superficie de las AgNPs.

Una vez pasado este periodo de inducción, los datos de la reacción pueden ser ajustados a una cinética de primer orden. Aunque el mecanismo no está perfectamente definido en la bibliografía, asumiendo que la cinética es de primer orden, se puede observar que al aumentar el ratio de Br:Ag, el tiempo de inducción aumenta, y el ratio de consumo de sustrato se reduce. Esto es consistente con el menor número de huecos catalíticos disponibles por la unión de bromuros a la superficie de las AgNPs, que es un proceso ajeno a la oxidación mencionada antes e inevitable con el método de síntesis elegido.

## **7 Conclusiones.**

Las nanopartículas de plata son compuestos que presentan unas rutas sintéticas sencillas, que no requieren de material ni de reactivos exóticos, y con gran variedad de aplicaciones de gran interés. El control de calidad en el proceso de síntesis es sencillo, ya que, para un análisis rutinario, un estudio de absorción Vis-Uv es más que suficiente. En el caso del presente estudio, demostraron una gran habilidad para catalizar la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, que podría ser de potencial interés industrial al permitir eliminar un contaminante transformándolo en un precursor muy utilizado en la industria farmacéutica, con una eficacia muy alta y un coste mínimo.

En el caso de que se decida emplear este compuesto, es necesario entender su sensibilidad a la presencia de iones externos durante su síntesis que, como se ha visto, afecta enormemente a su tamaño y, por consiguiente, a sus propiedades, si bien su alta estabilidad y su velocidad para catalizar la reacción, unido a un precio mucho más comedido que el de alternativas como el paladio o el platino, hacen de estos inconvenientes obstáculos salvables.

## 8 Bibliografía.

- (1) Zivic F., Grujovic N., Ahad I.U., Brabazon D. (2018) Introduction—The Current Status and Momentum in Nanotechnology Commercialisation. In: Brabazon D. et al. (eds) Commercialization of Nanotechnologies—A Case Study Approach. Springer, Cham. **2017**. pp 1-14. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-56979-6\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-56979-6_1). (Fecha de consulta Dic 8 2020).
- (2) Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties | Elsevier Enhanced Reader <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0001868620302943?token=24D8C86A4B853203DC8B26E02D342CA3054AE3914EAE8E20066B193D090497CDC2D9AE0FC7F8C5CCB0621E03CE0E35E0> (Fecha de consulta Dic 8, 2020). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102246>.
- (3) Sajid, M.; Plotka-Wasyłka, J. Nanoparticles: Synthesis, Characteristics, and Applications in Analytical and Other Sciences. *Microchem. J.* **2020**, *154*, 104623. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104623>. (Fecha de consulta Dic 16, 2020).
- (4) Chen, G.; Qiu, H.; Prasad, P. N.; Chen, X. Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (10), 5161–5214. <https://doi.org/10.1021/cr400425h>. (Fecha de consulta Dic 16, 2020).
- (5) Lu, S.; Yu, J.; Cheng, Y.; Wang, Q.; Barras, A.; Xu, W.; Szunerits, S.; Cornu, D.; Boukherroub, R. Preparation of Silver Nanoparticles/Polydopamine Functionalized Polyacrylonitrile Fiber Paper and Its Catalytic Activity for the Reduction 4-Nitrophenol. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *411*, 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.120>. (Fecha de consulta Dic 7, 2020).
- (6) Pradhan, N.; Pal, A.; Pal, T. Silver Nanoparticle Catalyzed Reduction of Aromatic Nitro Compounds. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *196* (2), 247–257. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)01040-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)01040-8). (Fecha de consulta Dic 7, 2020).
- (7) Nanoparticles for Undergraduates: Creation, Characterization, and Catalysis | Journal of Chemical Education <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.0c00499> (Fecha de consulta Dic 17, 2020).
- (8) Liu, T.; Dong, J. X.; Liu, S. G.; Li, N.; Lin, S. M.; Fan, Y. Z.; Lei, J. L.; Luo, H. Q.; Li, N. B. Carbon Quantum Dots Prepared with Polyethyleneimine as Both Reducing Agent and Stabilizer for Synthesis of Ag/CQDs Composite for Hg<sup>2+</sup> Ions Detection. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *322*, 430–436. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.034>. (Fecha de consulta Dic 7, 2020).
- (9) Wei, L.; Lu, J.; Xu, H.; Patel, A.; Chen, Z.-S.; Chen, G. Silver Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Therapeutic Applications. *Drug Discov. Today* **2015**, *20* (5), 595–601. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2014.11.014>. (Fecha de consulta Dic 7, 2020).

- (10) Araujo, T. P.; Quiroz, J.; Barbosa, E. C. M.; Camargo, P. H. C. Understanding Plasmonic Catalysis with Controlled Nanomaterials Based on Catalytic and Plasmonic Metals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2019**, *39*, 110–122. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.01.014>. (Fecha de consulta Feb 14, 2021).
- (11) Paul, D.; Sachan, D.; Das, G. Silver Nanoparticles Embedded on In-Vitro Biomineralized Vaterite: A Highly Efficient Catalyst with Enhanced Catalytic Activity towards 4-Nitrophenol Reduction. *Mol. Catal.* **2021**, *504*, 111433. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111433>. (Fecha de consulta May 11, 2021)
- (12) Frank, A. J.; Cathcart, N.; Maly, K. E.; Kitaev, V. Synthesis of Silver Nanoprisms with Variable Size and Investigation of Their Optical Properties: A First-Year Undergraduate Experiment Exploring Plasmonic Nanoparticles. *J. Chem. Educ.* **2010**, *87* (10), 1098–1101. <https://doi.org/10.1021/ed100166g>. (Fecha de consulta Abr 21, 2021).