

Effect of time on the Ag to AgO phase transformation in an aqueous/organic system

I. F. Caballero*, E. G. Palacios

Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, ESIQIE, 07738, Mexico City, México

*Corresponding author, icaballeroc1700@alumno.ipn.mx, 5548309003.

Received: 17-11-2023

Accepted: 06-06-2024

Published: 07-06-2024

ABSTRACT

The present work shows the synthesis of Ag nanoparticles in a two-phase system (organic/aqueous), in which the amphiphilic properties of naphthenic acid are used for the formation of reverse micelles that act as micro reactors. Therefore, the appropriate energy conditions are given for the precipitation of metallic Ag nanoparticles, using AgNO₃ as a precursor. Likewise, the effect of the synthesis reaction time was studied to know its relationship with the final morphology of the material. X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy, coupled with Energy Dispersive Spectroscopy, were used to characterize the solids. The results show that in the Ag⁺ → Ag⁰ reduction reaction carried out at t = 1.5 h and T = 200 °C, metallic silver nanoparticles precipitate of FCC structure, with homogeneous globular morphology and average diameter of 50 nm. By prolonging the residence time of the system at 200 °C (artificial aging), the material undergoes a series of transformations both in size and morphology, causing partial oxidation of the silver. At TEA of 0.5 h, the particles grow without evident structural change; by increasing TEA to 1 h, the transformation in solid state is observed, obtaining a mixture of phases, AgO, Ag₃O₄ and Ag₂O, coming from the partial oxidation of silver, with monoclinic and hexagonal structures and the dimensions nano and micrometric. Finally, increasing the aging time to 1.5 h only causes an increase in particle size, without modification in the structures obtained at shorter times.

Keywords: Artificial aging, solid state transformation, Ag to AgO oxidation, naphthenic acid.

Efecto del tiempo en la transformación de fase de Ag a AgO en un sistema bifásico orgánico/acuoso

RESUMEN

El presente trabajo muestra la síntesis de nanopartículas de Ag en un sistema bifásico (orgánico/acuoso), en el cual las propiedades anfífilas del ácido nafténico son aprovechadas para la formación de micelas inversas que actúan como micro reactores. De esta manera se forman las condiciones energéticas adecuadas para la precipitación de nanopartículas de Ag, utilizando AgNO₃ como precursor. Se estudió el tiempo de reacción de la síntesis para conocer su relación con la morfología final del material. Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido, acoplada con Espectroscopía Dispersiva de Energía, se utilizaron para caracterizar los sólidos. Los resultados muestran que en la reacción de reducción Ag⁺ → Ag⁰ que se lleva a cabo a t = 1.5 h y T = 200 °C, precipitan nanopartículas de Ag de estructura FCC, con morfología globular homogénea y diámetro promedio de 50 nm. Al prolongar el tiempo de residencia a 200 °C (tiempo de envejecimiento artificial; TEA), el material muestra una serie de transformaciones tanto en tamaño como en morfología, provocando la oxidación parcial de la plata. A TEA de 0.5 h, las partículas crecen sin cambio estructural evidente; al aumentar el TEA a 1 h, se observa la transformación en estado sólido, obteniéndose una mezcla de fases, AgO, Ag₃O₄ y Ag₂O, provenientes de la oxidación parcial de la plata, de estructuras monoclinica y hexagonal y dimensiones nano y micrométricas. Finalmente, el aumento del TEA a 1.5 h solo propicia aumento de tamaño, sin modificación en las estructuras obtenidas a tiempos menores.

Palabras claves: Envejecimiento artificial, Transformación en estado sólido, Oxidación de Ag, Ácido nafténico.

INTRODUCCIÓN

La plata es un elemento químico importante en el desarrollo científico y tecnológico debido a sus múltiples propiedades físicas y químicas. Entre ellas destacan su excelente conductividad térmica y eléctrica y sus propiedades fotocatalíticas, las cuales son fuertemente dependientes del tamaño y la forma de la partícula, que a su vez es dependiente del método de síntesis [1, 2]. Por ello, hasta el día de hoy este material y sus métodos de preparación han sido objeto de múltiples investigaciones científicas [3].

Las nanopartículas de plata tienen una gran variedad de aplicaciones en el área médica por sus propiedades antimicrobianas [4], por lo que se utilizan también en recubrimientos de superficies, textiles, detergentes y juguetes [5]. También se emplea como catalizador en reacciones de oxidación [6, 7], sensores químicos de vapores [8], material de alta conductividad eléctrica en adhesivos y microcircuitos [9] y tiene usos farmacológicos múltiples en terapias de cáncer y diagnóstico genético [10, 11]. Debido a sus propiedades ópticas, se emplea en sensores de radiación, pantallas LCD y LED, celdas solares, imagenología médica, limitadores ópticos y espectroscopía, entre otras aplicaciones [12]. Actualmente, la investigación se enfoca al desarrollo de métodos de síntesis más simples y que permitan la obtención de grandes cantidades de nanopartículas (10 – 100 nm), para tener mayores áreas de contacto e incrementar la eficiencia en las reacciones químicas.

Análogamente, también es muy amplia la cantidad de métodos de síntesis de nanomateriales de plata, de diversos morfologías y tamaños. Por lo general, la síntesis es compleja e involucra tiempos largos, altas temperaturas de síntesis y la utilización de reactivos de alto costo y en algunos casos peligrosos, como la evaporación térmica [13, 14], la reducción fotoquímica y radioquímica [15] y la irradiación por microondas [16]. Por ello, el desarrollo de nuevos métodos de síntesis, que compitan con los ya existentes involucrando menores costos, tiempos de

síntesis más cortos y menos operaciones unitarias, así como más amigables con el medio ambiente, es preponderante.

En el presente trabajo se presenta una alternativa de síntesis a temperatura moderada y tiempos de reacción cortos, basada en la metodología experimental del proceso de despojado hidrolítico [17] y las propiedades anfílicas de los ácidos carboxílicos. Mediante despojado hidrolítico, óxidos e hidróxidos de una variedad de metales [18, 19] precipitan a temperaturas entre 170 y 200 °C, poniendo en contacto una solución orgánica, conteniendo el metal de interés, con agua [20]. En el presente trabajo, el ion metálico se disuelve directamente en agua; la solución acuosa formada se pone en contacto con una solución orgánica de ácido nafténico en keroseno y se eleva la temperatura a 200 °C, obteniéndose nanopartículas de plata de alta pureza. El despojado hidrolítico involucra una reacción interfacial de hidrólisis de carboxilatos metálicos, mientras que en el presente caso la reacción llevada a cabo en la interfase es la reducción del ion metálico de Ag.

El ácido Nafténico utilizado, debido a su naturaleza química, es una especie anfílica, con fórmula $R-(C_5H_8)-CH_2-COOH$; por el número de anillos en la molécula pertenece a la familia $z = -2$ [21].

De acuerdo a la técnica, las fases orgánica y acuosa, inmiscibles entre sí, se ponen en contacto (Figura 1 A). Al aumentar la temperatura en el sistema, la fase acuosa comienza a presentar turbidez generando su segregación en pequeñas gotas que circulan por el seno de la fase orgánica (Figura 1 B).

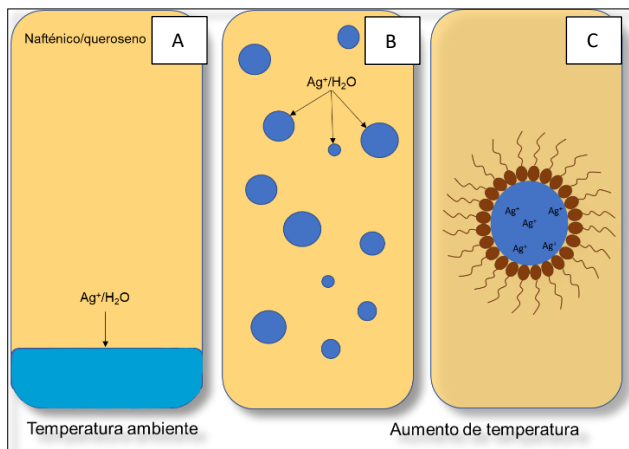


Fig. 1. Proceso de micelización inversa. A) temperatura ambiente B) formación de gotas por efecto de la temperatura C) micela inversa hinchada.

Una vez que la fase acuosa forma pequeñas islas con alta energía superficial, las moléculas del ácido carboxílico, debido a su naturaleza anfifílica, se adsorben en la interfase orgánico/acuoso para disminuir la tensión interfacial; esto forma una micro emulsión tipo w/o, al producirse la micelización inversa [22, 23] y formar agregados coloidales (Figura 1 C) [24], en cuya zona de exclusión precipita la plata metálica producto de la reacción redox que se efectúa en la interfase.

MATERIALES

Se utilizó Nitrato de plata (AgNO_3 – 99.9% Fermont), ácido nítrico HNO_3 , ácido Nafténico ($\text{R}-(\text{C}_5\text{H}_8)-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – Técnico Fluka) y Keroseno (Técnico J.T. Baker), tubos de ensayo sin labio y acetona (Técnico Fluka). Para toda la síntesis se utilizó agua desionizada.

PROCEDIMIENTO

La solución acuosa (AgNO_3 0.2 M) se pone en contacto con la fase orgánica (ácido nafténico en keroseno al 33% v/v) en relación volumétrica O/A = 10/2, dentro de tubos de

ensayo sin labio, que son sellados a flama para formar cápsulas. El sistema bifásico se introduce en una mufla precalentada a 200 °C, manteniendo la temperatura constante por el tiempo establecido para cada experimento (1.5, 2, 2.5, 3 h). El precipitado obtenido se filtra (Whatman #502), se lava repetidas veces con acetona para retirar la fase orgánica retenida y se seca en horno por 6 h a 80 °C sin atmosfera controlada, debido a que la oxidación de plata no se lleva a cabo bajo esas condiciones de temperatura y presión.

RESULTADOS Y DISCUSION

El material obtenido fue caracterizado mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). La determinación de las fases presentes en los sólidos sintetizados se llevó a cabo utilizando un difractómetro Bruker D8 Focus, usando una radiación $\text{CuK}\alpha$ con longitud de onda de $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, en el intervalo 2θ de 10 a 90 grados a una velocidad de barrido de 4 grados por minuto. La morfología del material obtenido, analizando tamaño, forma y homogeneidad de los precipitados se realizó con un microscopio electrónico Jeol JSM 6701F, el cual cuenta con un detector de espectroscopía dispersiva de energía, EDS, para el análisis químico cualitativo y semicuantitativo de las especies químicas presentes en el material.

Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 2 se observa el patrón DRX de la muestra correspondiente a 1.5 h de tiempo en la mufla; el sólido obtenido corresponde a la precipitación de plata metálica, con estructura cúbica centrada en las caras (FCC), parámetro de red $a=4.086 \text{ \AA}$ y grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (base de datos cristalográficos, carta PDF#040783).

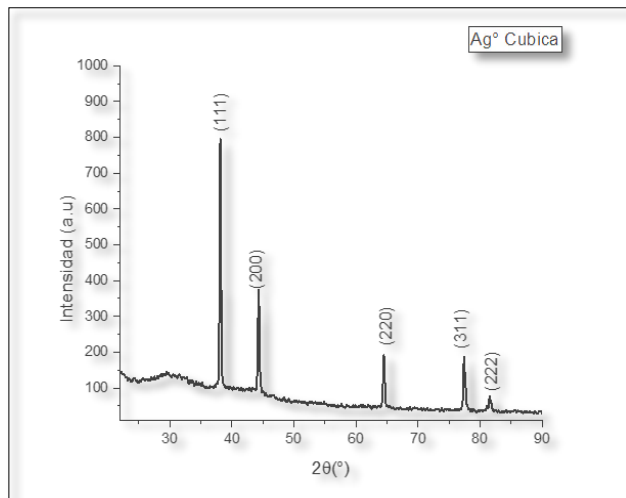


Fig. 2. Patrón DRX de la muestra a $T=200^{\circ}\text{C}$, $t=1.5$ h.

Se muestra que la reducción de Ag^+ a Ag metálica se lleva a cabo por completo al tiempo de reacción de 1.5 h, obteniéndose polvos con alta cristalinidad y pureza, sin presencia de fases secundarias. Al prolongar el tiempo de permanencia del sistema a más de 1.5 h y manteniendo la temperatura constante, se obtienen los efectos de un envejecimiento artificial en el material: aumento de tamaño y cambio de morfología. La reducción de Ag^+ a Ag^0 se lleva a cabo mediante una reacción redox en la interfase, entre el ácido nafténico y los iones de plata presentes en la fase acuosa, siendo promovida por la temperatura y la presión que se generan en el sistema. De esta forma, el ácido carboxílico presentaría un proceso de descarboxilación, generando la oxidación del ácido nafténico y la reducción del ión Ag^+ , produciendo CO_2 y un alcohol primario en la fase orgánica ($\text{R-CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{R-CH}_2\text{OH}$). La reducción de sales metálicas han sido reportadas en trabajos donde se utilizan ácidos orgánicos como agentes reductores [23, 25, 26].

Después de media hora de tiempo de envejecimiento artificial (TEA), no se observan cambios notables en la estructura de los polvos (Muestra B), sin embargo, para el TEA de 1 h (figura 3), el patrón DRX indica que la fase

principal en el material obtenido es plata metálica (PDF#040783, α -Ag), además de una mezcla de tres tipos de óxidos de plata con estructuras diferentes entre sí: dos de estructura monoclinica, AgO y Ag_3O_4 , y una de estructura hexagonal, Ag_2O (cartas PDF#191155, PDF#741750 y PDF#841264, respectivamente).

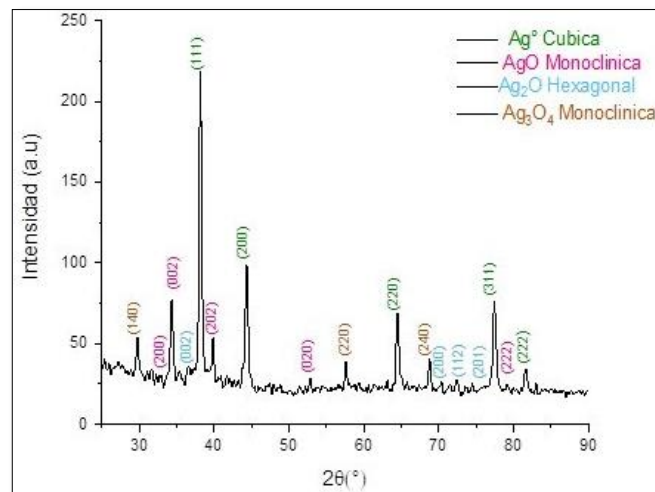


Fig. 3. Patrón DRX de la muestra a $T=200^{\circ}\text{C}$, TEA = 1 h.

Dados los resultados obtenidos en el difractograma de la Muestra C, se realizó una medición cuantitativa del $\%(\text{w/w})$ en fase utilizando la suma de las intensidades de los planos correspondientes a cada fase en la muestra, lo cual se presenta en la tabla 1, junto al parámetro de red para cada estructura cristalina identificada. El análisis muestra que prácticamente la mitad de la plata precipitada se oxida por efecto del TEA, siendo la fase monoclinica en sus dos estructuras la que tiene un mayor porcentaje (36%) después de la plata metálica, que sigue prevaleciendo como fase predominante. De igual manera, la variación del parámetro de red está fuertemente relacionada con el cambio de morfología, cuyo análisis se presenta más adelante.

Tabla 1. Fases presentes en la muestra C

Material	Estructura	Parámetro de red (Å)	% (w/w) en fase
Ag	FCC	a=4.084	51.484
AgO	monoclínica	a=5.790 b=3.50 c=5.510 β =107.5	22.632
Ag ₂ O	hexagonal	a=3.072 c= 4.941	11.995
Ag ₃ O ₄	monoclínica	a=3.578 b= 9.207 c=5.677 β =106.12	13.887

De acuerdo con el diagrama de fases Ag-O [27], la presencia de estos óxidos en el material al aumentar el tiempo en el horno puede deberse a una transformación en estado sólido, ocurrida de acuerdo con las condiciones energéticas (temperatura y presión). La morfología de las muestras obtenidas al variar el tiempo permite analizar la ocurrencia de esta reacción invariante. El mecanismo de transformación de Ag a AgO es complejo de analizar, debido a la naturaleza de las reacciones redox que se llevan a cabo en el sistema al prolongar el tiempo de permanencia a las condiciones de temperatura y presión posterior a la precipitación de plata metálica. El análisis de estos fenómenos, junto a la evidencia experimental requerida, será presentado en un estudio posterior.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las micrografías presentadas en la figura 4 muestran la evolución en la morfología de las partículas precipitadas de

Para la muestra B con 0.5 h de TEA (figura 4 (B)), se observa crecimiento longitudinal en las partículas y un cambio a morfologías aciculares, atribuible al inicio de la

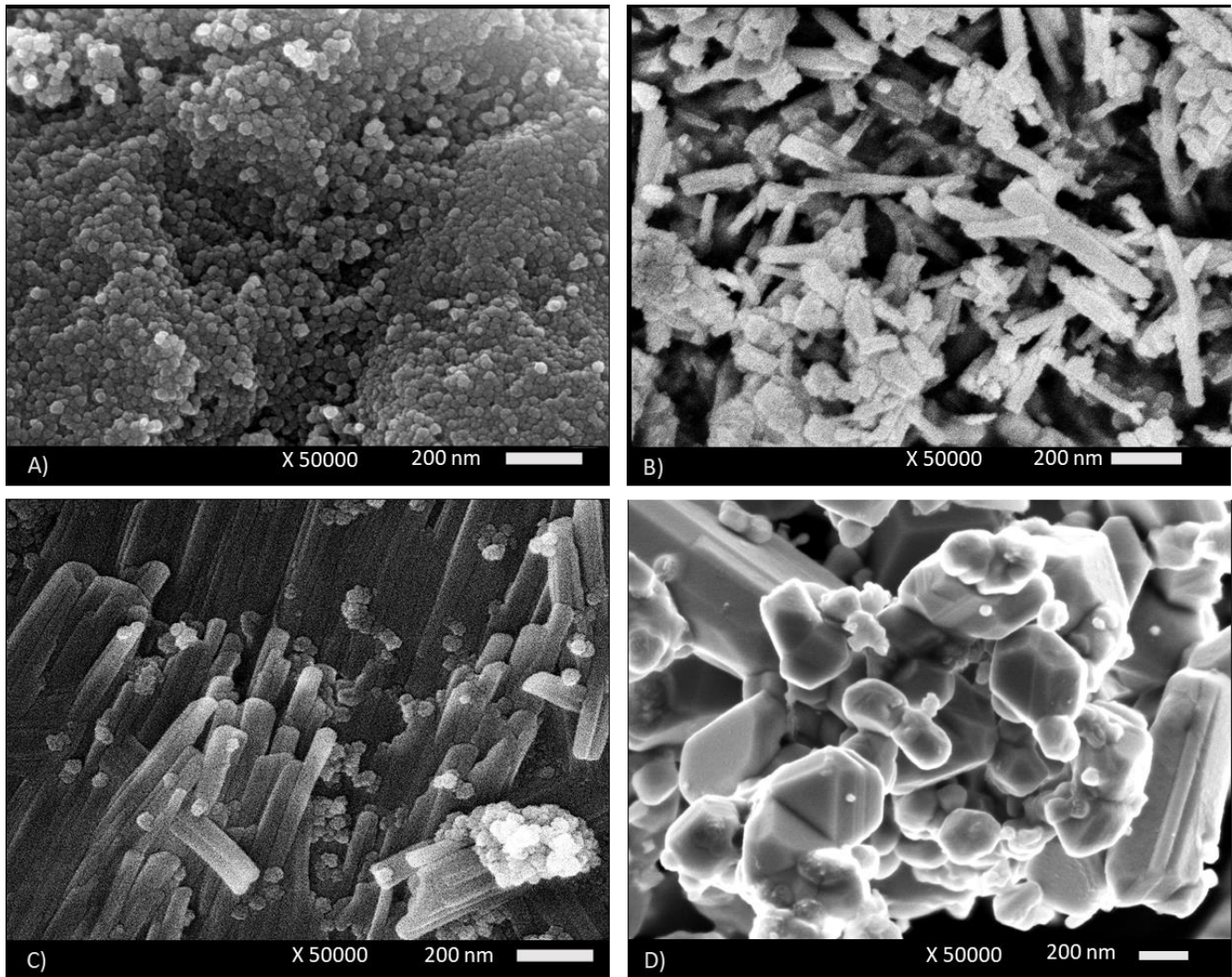


Fig 4. Efecto del TEA en la morfología de las muestras obtenidas a 200 °C. X 50000. A) muestra $t = 1.5h$; B) muestra, TEA = 0.5h; C) muestra TEA = 1h; D) muestra TEA = 1.5h.

plata (muestra A) y el cambio de morfología obtenido al aumentar el TEA (muestras B, C y D), provocando el cambio en el parámetro de red al transformarse la fase.

En la figura 4 (A), se observan partículas homogéneas con formas globulares y partículas de tamaños menores a 100 nm. La alta energía superficial de estas partículas propicia aglomeración en los polvos obtenidos.

transformación de fase desde un sistema cristalino FCC (plata metálica) a la estructura cristalina monoclinica de óxido de plata. A partir de 1h de TEA (figura 4 (C)), el crecimiento de las partículas tiende a formar barras apiladas que se mezclan con las partículas esféricas, presentando una combinación de fases debido a la oxidación parcial del material. Finalmente, el material obtenido a 1.5 h de TEA muestra una morfología prismática de cristales de plata

junto con los óxidos de plata de tamaño micrométrico, figura 4 (D).

El cambio en la morfología de las partículas obtenidas al prolongar el tiempo en el horno, indica que la transformación de fase en estado sólido en el material se inicia con el crecimiento de las partículas de plata metálica y su posterior oxidación, formando en el material una mezcla de fases Ag/AgO, para TEA mayores a 0.5 h. El cambio morfológico observado para TEA mayor a 0.5 y menor de 1.5 h, es similar a los que se presentan en materiales que sufren transformación eutéctica [28], cuya principal característica es la formación de laminillas intercaladas de las fases presentes, como se observa en la figura 4(C) y con más detalle en la figura 5.

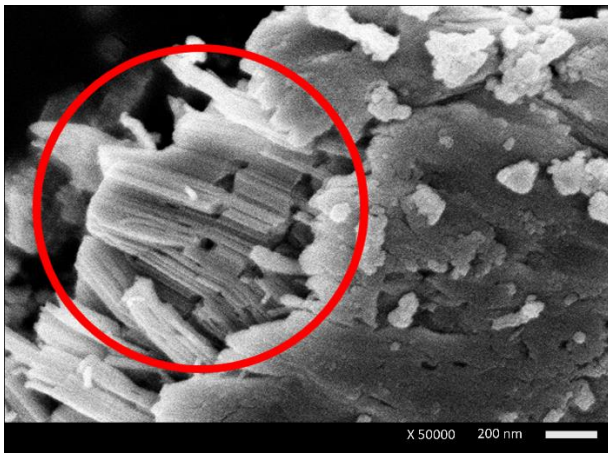


Fig. 5. MEB, X 50000. Muestra con TEA = 1 h.

Estos resultados corroboran la evidencia obtenida por DRX, que indica que la reacción de reducción de plata se lleva a cabo en 1.5 h; en ese punto, algunas de estas partículas de Ag metálica con alta energía superficial al crecer, favorecen la transformación de fase (oxidación parcial) ocurrida en el material debido al TEA [29]. Asimismo, estos resultados demuestran como la oxidación en el material genera una variación en la forma y tamaño de las partículas, dada la diferencia de estructuras cristalinas entre las fases presentes.

En la figura 6, se analiza mediante EDS el efecto de la cantidad de oxígeno proveniente de la oxidación, sobre la morfología del material, comparando la muestra sin TEA con la muestra con TEA de 1 h. Como puede observarse, el efecto del envejecimiento a una hora no solo propicia la oxidación de la Ag, sino que modifica su morfología, pasando de estructuras globulares a prismas cuando aumenta el porcentaje de oxígeno en el material.

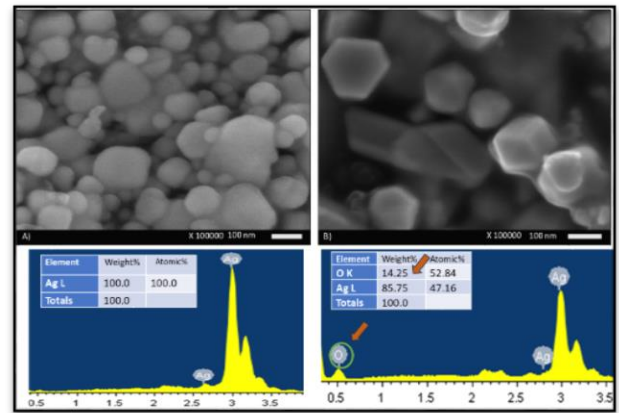


Fig. 6. EDS, X 100000. Comparación morfológica por la cantidad de oxígeno entre: A) precipitados sin TEA; B) partículas con TEA = 1 h.

Para analizar el efecto del TEA sobre el tamaño, se tomó una zona representativa de cada muestra y se midieron algunas partículas para obtener un tamaño promedio, Fig 7.

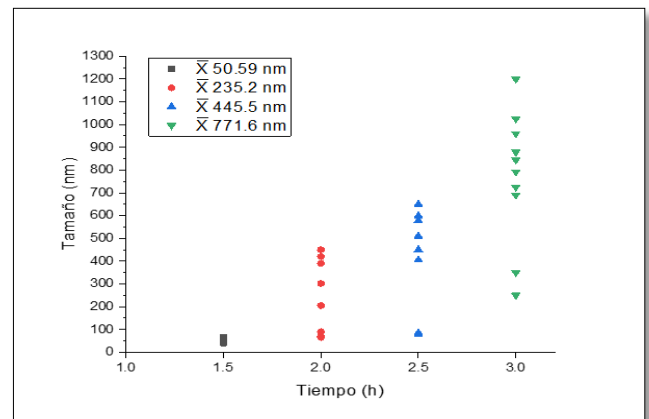


Fig. 7. Relación entre el tamaño de partícula y el tiempo de permanencia en el horno.

Se observa que, para Ag metálica, el diámetro de partícula promedio es de 50.59 nm y a partir de 0.5 h de TEA, donde se muestra el comienzo de la oxidación de la plata, el promedio de tamaño aumenta; este aumento de tamaño promovería la transformación de fase observada, tal como ocurre en otros sistemas ya reportados [29, 30]. A 1 h de envejecimiento, se presenta una mezcla de fases, con 51% Ag y 49% de los óxidos junto con una mezcla de tamaños nanométricos y micrométricos, lo cual hace evidente que la oxidación del material está fuertemente ligado a el aumento de tamaño; conforme aumenta el tiempo de TEA. Las partículas crecen de manera no uniforme; la Fig. 7 muestra que las partículas con un radio menor a 100 nm tienden a oxidarse en menor proporción, ya que las partículas de mayor tamaño (radio > 200 nm) en su mayoría corresponden a los óxidos de plata. Para TEA de 1.5 h, el material sigue teniendo una relación de fases similar a la obtenida a 1 h, pero con un aumento de tamaño mayor; esto muestra que se alcanza el radio crítico de partícula entre 0.5 y 1 h de TEA, favoreciendo termodinámicamente la transformación de fase de plata a óxido de plata. Pasando este tamaño (TEA > 1 h) la oxidación ya no continúa.

Tabla 2. Resultados de la síntesis.

Muestra	t (h) a T=200 °C	Tamaño promedio (nm)	Morfología	Fase
A	1.5	50.59	Globular	Ag
B	2	235.2	Acicular	AgO
		50.59	Globular	Ag
C	2.5	40.5	Globular	Ag
		445.5	Barras	AgO AgO ₂ Ag ₃ O ₄
D	3	771.6	Prismática	Ag AgO AgO ₂ Ag ₃ O ₄

CONCLUSIÓN

De acuerdo a los resultados obtenidos, mediante el método de síntesis propuesto es posible la obtención de partículas nanométricas de plata metálica a temperaturas moderadamente bajas, tiempos cortos de reacción y la utilización de menos reactivos, lo cual implica una disminución en los costos de procesamiento del material. Asimismo, se pudo observar que, con tiempos mayores a 2 h de permanencia a 200 °C del sistema, se dan las condiciones necesarias para que se lleve a cabo una transformación de fase (oxidación de plata), obteniéndose una metafase compuesta por Ag-AgO sin la necesidad de oxidar la plata en etapas posteriores. Por otro lado, se pudo observar que para el TEA entre 0.5 y 1 h se obtiene una mezcla de fases con una morfología similar a las ocurridas en transformaciones eutécticas. Este resultado abre la posibilidad de establecer una nueva ruta de formación de materiales multifuncionales, que hoy en día son muy estudiados por sus novedosas aplicaciones en el campo de la tecnología.

REFERENCIAS

- [1] Velikov K., Zegers G, van Blaaderen A. (2003) "Synthesis and Characterization of Large Colloidal Silver Particles". *Langmuir*, 19:1384-1389.
- [2] C.R. Rekha, V.U. Nayar, K.G. Gopchandran. (2018) "Synthesis of highly stable silver nanorods and their application as SERS substrates" *Advanced Materials and Devices*, 3:196-205.
- [3] Pei Zhang, Ian Wyman, Jiwen Hu, Shudong Lin, Zhiwei Zhong, Yuanyuan Tu, Zhengzhu Huang, Yanlong Wei. (2017) "Silver nanowires: Synthesis technologies, growth mechanism and multifunctional applications". *Materials Science and Engineering B*, 223:1-23.

- [4] Monge M., (2009) “Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas”. *An. Quim.*, 105(1):33-41.
- [5] D. Hegemann D., Amberg, M., Ritter A., Heuberger M. (2009) “Recent developments in Ag metallised textiles using plasma sputtering”. *Materials Technology: Advanced Performance Materials*, 24:41-45.
- [6] Cervantes-Reyes A, Saxl T, Stein PM, Rudolph M, Rominger F, Asiri AM, Hashmi ASK. (2021) “Expanded Ring NHC Silver Carboxylate Complexes as Efficient and Reusable Catalysts for the Carboxylative Cyclization of Unsubstituted Propargylic Derivatives”. *ChemSusChem*, 14:2367-2374.
- [7] Martín G., Viniegra, M., Vargas, R., Garza, J. (2020) “Óxidos nanoestructurados de metales de transición con aplicaciones en catálisis”. *Mundo Nano*, 14:1-16.
- [8] Montes V., Squillaci M., Diez M., Khac Q., Stellacci F., Samori P. (2020) “Chemical sensing with Au and Ag nanoparticles”, *Chem. Soc. Rev*, 50:1269-1304.
- [9] Luis M. Liz M, (2004) “Nanometals: formation and color, *Materials today*”, 7:26-31.
- [10] Kim J., Kuk E., Nam Y., Kim J., Sung S., Lee H, Kim S., Park Y., Park Y., Hwang C., Kim Y., Lee Y., Hong D., Cho M., (2007) “Antimicrobial effects of silver nanoparticles”. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 3:95-101.
- [11] Kovács, D., Igaz, N., Marton, A., Ronavari A., Belteky, P., Bodai L., Spengler G., Tizslavicz L., Razga Z., Hegyi P. (2020) “Core-shell nanoparticles suppress metastasis and modify the tumour-supportive activity of cancer-associated fibroblasts”. *Nanobiotechnol*, 7:26-31.
- [12] Zhang X., Liu Z., Shen W., Gurunathan, S. (2016) “Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches”. *International Journal of Molecular Sciences*. 17:1534.
- [13] Sergeev, G. B. (2006). “Nanochemistry”. *Amsterdam: Elsevier*.
- [14] Yu Z., Yang Z., Wang S., Jin Y., Liu J., Gong M., Sun X. (2005) “Growth of GaN nanorods via Au catalyst-assisted CVD”. *Chemical Vapor Deposition*, 11:433-436.
- [15] Maillard M., Huang P., Brus L., (2003) “Silver nanodisk growth by surface plasmon enhanced photoreduction of adsorbed $[Ag^+]$ ”, *Nano Letters*, 3:1611-1615.
- [16] Patel K., Kapoor S., Dave D., Murkherjee, T. (2005) “Synthesis of nanosized silver colloids by microwave dielectric heating”, *Journal of Chemical Sciences*, 117:53-60.
- [17] Doyle, F. M., Monhemius, A. J. (1994) “Kinetics and mechanisms of precipitation of nickel ferrite by hydrolytic stripping of iron (III)-nickel carboxylate solutions”. *Hydrometallurgy*, 35:251-265
- [18] Konishi Y., Nomura T., Mizoe K., Nakata K. (2004) “Preparation of Cobalt Ferrite Nanoparticles by Hydrolysis of Cobalt-Iron (III) Carboxylate Dissolved in Organic Solvent”. *Mater. Trans.* 45:81-85.
- [19] Palacios E, Monhemius A, (2001) “Infrared spectroscopy of metal carboxylates: I. Determination of free acid in solution”, *Hydrometallurgy*, 62:135-143.
- [20] Doyle G., Monhemius, A., (1985) “Hydrolytic stripping of single and mixed metal-versatic solutions”, *Metall Trans*, 16:671-677.
- [21] Jean-Louis SALAGER, (1993) “Surfactantes en solución acuosa, cuaderno” *FIRP S201-A*, Versión # 2.
- [22] J Yanga L. (2004) “An improved Brust’s procedure for preparing alkylamine stabilized Pt, Ru nanoparticles”, *Colloids and Surfaces*, 240:1-3.
- [23] Kashiwagi Y., Yamamoto M., 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*, 300:169-175.
- [24] Turkivecpe J., Cooper P., Hiller J. (1951) “A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold”. *Discussions of the Faraday Society*, 11:55-75.
- [25] Esteves H., Menezes V., Silva D., Correia C., Braga A. (2023) “Mechanisms for the Oxidative Addition of Palladium (0) Complexes to Arenediazonium Salts”. *Organometallics*, 22:3178-3191.
- [26] Bolliger R., Wolf E., Blacque O., Braband H., Alberto R. (2024) “Reactivities of Some Unsaturated Hydrocarbons with the Half-Sandwich Complex $[Re(\eta^6-C_6H_6)(NCCH_3)_3]^+$ ”, *Organometallics*.
- [27] Karakaya I., (1992) “The Ag-O (Silver-Oxygen) System”, *Royal Military College of Canada*, 13:137-142.

[28] Genau A., Ratke L., (2012) “Morphological characterization of the Al–Ag–Cu ternary eutectic”, *International Journal of Materials Research*, 103:469-475.

[29] Gonzales L., Hernandez I., Diaz L., Dorantes H., Arce E., Suárez R., Cruz J. (2010) “Temperature effects during Ostwald ripening on structural and bandgap properties of TiO₂ nanoparticles prepared by sonochemical synthesis”, *Materials Science and Engineering*, 175:9-13.

[30] Gonzales L., Hernandez I., Robles F., Dorantes H., Arce E. (2008) “Sonochemical synthesis of nanostructured anatase and study of the kinetics among phase transformation and coarsening as a function of heat treatment conditions”, *Journal of the European Ceramic Society*, 28:1585–1594.