

EFFECTS OF POLAR SOLVENTS ON THE SIZE OF GOLD NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY CHEMICAL REDUCTION METHOD

Do Thi Hue¹, Tran Thi Thuc¹, Le Tien Ha^{2*}

¹TNU – University of Education, ²TNU – University of Sciences

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p>Received: 11/02/2022</p> <p>Revised: 25/4/2022</p> <p>Published: 26/4/2022</p>	<p>In this study, the polarity of the solvent is mentioned as a tool to adjust the size of gold nanoparticles (GNPs) synthesized by chemical method. The influence of the polarization coefficients of the reaction medium on the synthesis of GNPs was investigated. GNPs were synthesized using L-ascorbic acid (L-AA), reducing Au³⁺ ions in the presence of polyvinylpyrrolidone (PVP) surface stabilizer and ethanol solvent. The polarity index of the reaction medium was adjusted by varying the volume ratio of ethanol to water. The results of absorption spectroscopy, dynamic light scattering, and transmission electron microscopy images show that the size of GNPs gradually increases (20 nm - 220 nm) with the decreasing value of the polarization index of the medium (~ 8,0 đến 5,0). Furthermore, the high polarization index of the medium resulted in small size spherical nanoparticles, while the low polarization index of the medium resulted in different shaped GNPs. These results show that the growth and aggregation kinetics of Au atoms strongly depend on the solvent molecules' polarity.</p>
<p>KEYWORDS</p> <p>Ethanol</p> <p>GNPs</p> <p>L-ascorbic acid</p> <p>Polarization coefficient</p> <p>Polyvinylpyrrolidone</p>	

ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI PHÂN CỰC LÊN QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP CÁC HẠT NANO VÀNG KÍCH THƯỚC KHÁC NHAU

Đỗ Thị Huệ¹, Trần Thị Thục¹, Lê Tiến Hà^{2*}

¹Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên

²Trường Đại học Khoa học – ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
<p>Ngày nhận bài: 11/02/2022</p> <p>Ngày hoàn thiện: 25/4/2022</p> <p>Ngày đăng: 26/4/2022</p>	<p>Trong nghiên cứu này, tính phân cực của dung môi được đề cập đến như một công cụ để điều chỉnh kích thước của các hạt nano vàng (GNPs) tổng hợp bằng phương pháp hóa khử. Ảnh hưởng của các hệ số phân cực của môi trường phản ứng đến việc tổng hợp các GNPs đã được khảo sát. Ethanol làm dung môi phân cực, hỗn hợp ethanol-nước đóng vai trò là môi trường phản ứng, axit L-ascorbic (AA) làm chất khử và polyvinylpyrrolidone làm chất ổn định được sử dụng để tổng hợp GNPs. Chỉ số phân cực của môi trường phản ứng được điều chỉnh bằng cách thay đổi tỷ lệ thể tích của ethanol với nước. Kết quả về phổ hấp thụ, tán xạ ánh sáng động và ảnh hiển vi điện tử truyền qua cho thấy kích thước của GNPs tăng dần (20 nm - 220 nm) với giá trị giảm dần của chỉ số phân cực của môi trường (~ 8,0 đến 5,0). Hơn nữa, chỉ số phân cực của môi trường cao tạo ra các hạt nano cầu kích thước nhỏ, trong khi chỉ số phân cực của môi trường thấp dẫn đến GNPs có hình dạng khác nhau. Những kết quả này cho thấy rằng tính động học của sự phát triển và tụ hợp của các nguyên tử Au⁰ phụ thuộc rất nhiều vào sự phân cực của các phân tử dung môi.</p>
<p>TỪ KHÓA</p> <p>Axit ascorbic</p> <p>Ethanol</p> <p>GNPs</p> <p>Hệ số phân cực</p> <p>Polyvinylpyrrolidone</p>	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.5531>

* Corresponding author. Email: letienha@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Các hạt nano vàng (GNPs) với các đặc tính quang ưu việt là một ứng cử viên có tiềm năng ứng dụng lớn trong nhiều lĩnh vực khoa học và kỹ thuật, đặc biệt là các ứng dụng y - sinh như phân phối thuốc [1], [2], cảm biến sinh học [3], [4], xúc tác [5] và điều trị bệnh bằng liệu pháp quang - nhiệt [6]. Sở dĩ GNPs có được nhiều ứng dụng như vậy là do hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR) phụ thuộc mạnh vào kích thước, hình dạng và môi trường bao quanh hạt [7]. Đặc biệt là GNPs có khả năng hợp sinh cao, tương thích tốt với các môi trường sinh học, nhất là các hạt nano đơn phân tán với kích thước và hình thái đồng nhất. Nhiều phương pháp đã được thiết kế để kiểm soát các thuộc tính của GNPs bằng cách kết hợp các chất phản ứng khác nhau, sử dụng các chất ổn định bề mặt [8], [9], các điều kiện phản ứng bao gồm nhiệt độ, pH và nồng độ của các chất tham gia phản ứng [4], cũng như môi trường phân tán (chẳng hạn như các loại dung môi khác nhau) [10]. Các phương pháp này đều dựa trên một nguyên lý chung là dùng các tác nhân khử để khử ion Au^{3+} thành các nguyên tử Au^0 , tuy nhiên với các tác nhân khử khác nhau sẽ cho ra đời các phương pháp khác nhau, chẳng hạn như phương pháp khử hóa học [8], [9], [11], phương pháp khử sinh học [12], phương pháp quang hóa [13] hay phương pháp điện hóa [14]... Trong đó, tổng hợp các GNPs theo phương pháp hóa khử được xem là một trong những phương pháp hiệu quả nhất, ở đó các ion Au^{3+} bị khử bởi một chất khử chẳng hạn như Natri citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) [15], axit ascorbic ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) [16] và axit tannic ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$) [17] hay natri bohydride (NaBH_4) trong môi trường nước. Trong quá trình này, tương đối kích thước nhỏ và GNP tương thích sinh học được sản xuất. Tuy vậy, trong môi trường nước, việc kiểm soát được kích thước và độ đơn phân tán của các hạt cần phải được kiểm soát nghiêm ngặt về các điều kiện phản ứng như nhiệt độ, nồng độ các chất tham gia và pH của dung dịch. Hơn nữa, trong môi trường nước tinh khiết, việc đánh dấu GNPs bởi các phân tử thuốc hữu cơ và chức năng hóa bề mặt GNPs với các phân tử tương thích sinh học khác nhau rất khó thực hiện do các thành phần hữu cơ trong nước ít tan và có tính kỵ nước [18]. Do đó, để khắc phục những hạn chế của các phương pháp tổng hợp GNPs trong nước, chúng tôi tối ưu hóa phản ứng bằng cách kiểm soát các thuộc tính của dung môi trong quá trình tổng hợp hạt.

Dung môi đóng một vai trò quan trọng trong sự hình thành và phát triển của các hạt keo kim loại trong quá trình tổng hợp. Sự tương tác giữa bề mặt hạt nano và các phân tử dung môi hoặc tương tác giữa các phân tử dung môi và phân tử phối tử ảnh hưởng đáng kể đến kích thước và hình thái của sản phẩm cuối tạo thành [19], [20]. Nói chung, sự hình thành và phát triển của các hạt nano kim loại trong dung dịch được kiểm soát bởi lớp điện kép được hình thành xung quanh các hạt nano kim loại trong dung dịch. Sự hình thành lớp điện kép này được chi phối bởi bản chất của các phân tử dung môi. Trong môi trường phân tán có độ phân cực càng cao thì lượng ion tích điện được hấp phụ bởi các hạt nano bề mặt càng lớn, theo đó một lớp điện kép với lực tĩnh điện lớn hình thành xung quanh các hạt keo [21]. Kết quả là thế zeta của hạt tăng lên, và sự kết tụ của các hạt bị ngăn cản lại bằng lực đẩy giữa chúng. Tuy vậy, điện tích bề mặt xung quanh các hạt nano có thể được điều khiển bởi độ phân cực của dung môi và sự tương tác giữa các hạt trước khi tối ưu hóa kích thước và hình dạng [22]. Chẳng hạn, bằng cách sử dụng tác nhân, Thiol, Song và các cộng sự đã tổng hợp được GNPs có đường kính 1–6 nm trong dung môi hữu cơ [23]. Mặc dù một số công trình đã tối ưu hóa kích thước của GNPs trong các phân cực của dung môi, nhưng kích thước cuối cùng của các hạt nhỏ dưới 20 nm không thể hoàn toàn đáp ứng các ứng dụng chính của các hạt nano vàng trong điều trị và phân phối thuốc.

Mặt khác, sự tương tác giữa các phân tử dung môi và các phối tử trong dung dịch ảnh hưởng đáng kể đến sự phát triển của các hạt nano. Khi nồng độ, trọng lượng và chiều dài của phân tử phối tử càng lớn thì càng kích hoạt sự phát triển và tụ hợp của các hạt nano trong dung dịch [24]. Hơn nữa, với sự tham gia trực tiếp của dung môi trong sự phát triển của hạt nano, sự tương tác giữa các phân tử phối tử với các phân tử dung môi cho phép tổng hợp GNPs với nhiều loại quy mô kích thước.

Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất một phương pháp để tối ưu hóa kích thước và hình thái GNPs bằng cách sử dụng các dung môi phân cực để kiểm soát sự ổn định và điện tích bề mặt của các hạt trong dung dịch. GNPs được tổng hợp bằng phương pháp hóa khử sử dụng axit L-ascorbic làm chất khử và PVP làm chất ổn định. Chỉ số phân cực của môi trường phản ứng được điều khiển bằng cách thêm ethanol vào nước với nhiều tỷ lệ thể tích khác nhau để tổng hợp GNPs với nhiều loại kích thước trong một bước duy nhất.

2. Thực nghiệm

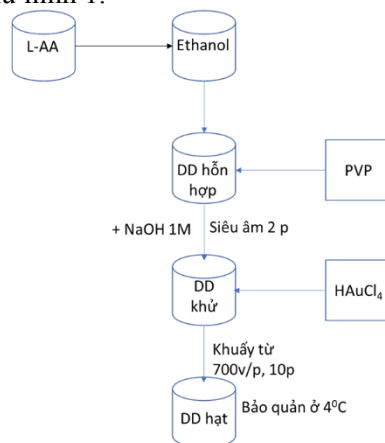
2.1. Nguyên liệu - Hóa chất

Muối vàng $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), L-AA (L-Ascorbic Acid), PVP (polyvinylpyrrolidone -W 60000) được cung cấp bởi Merck, Ethanol (99,90%) và NaOH (99%) được cung cấp bởi Sigma - Aldrich và nước khử ion lấy từ máy Milli-Q và được sử dụng cho việc pha các chất cũng như trong thí nghiệm.

2.2. Tổng hợp GNPs trong dung môi ethanol

Trước hết dung dịch chất khử được chuẩn bị bằng cách cho 0,5 ml dung dịch L-AA 0,1 M vào trong các dung dịch chứa 5 ml ethanol với các nồng độ đã chuẩn bị: 100%, 90%, 70%, 50%, 30%, 10%. Sau đó, thêm PVP vào hỗn hợp dung dịch trên sao cho nồng độ cuối cùng của PVP trong dung dịch đạt 1%, hỗn hợp dung dịch được rung siêu khoảng 2 phút. Cuối cùng, điều chỉnh pH của dung dịch tới giá trị pH trong khoảng 10 -11 bằng cách thêm từ từ dung dịch NaOH 1M vào dung dịch trong khi khuấy từ nhẹ. Để tổng hợp được các hạt nano vàng, một lượng HAuCl_4 0,5 mM được đưa vào trong dung dịch chất khử đã chuẩn bị sao cho tổng thể tích dung dịch bằng 10 ml. Hỗn hợp được khuấy từ 700 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong khoảng 10 phút. Sau đó bảo quản dung dịch trong điều kiện lạnh khoảng 4°C để ngăn cản sự kết tụ của các hạt. Dung dịch hạt sau đó được li tâm để loại bỏ các sản phẩm phụ và các chất dư trong dung dịch.

Sơ đồ chế tạo được mô tả như hình 1.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp các hạt nano vàng

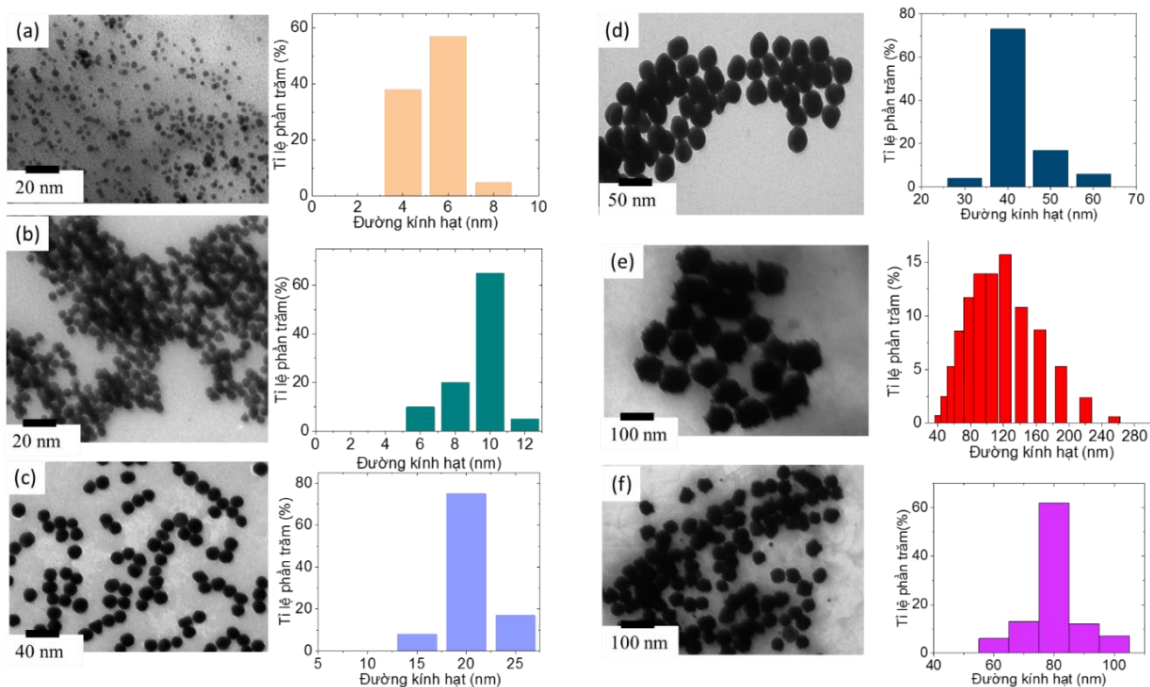
2.3. Các kỹ thuật đo đạc

Các hạt nano vàng sau khi li tâm làm sạch nhiều lần được khảo sát hình thái và kích thước bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL JEM-1010 vận hành ở điện thế 80 kV, các đặc trưng quang học của các hạt nano vàng được khảo sát trên hệ máy quang phổ hấp thụ UV-VIS (Jasco V-770 UV-Vis) làm việc trong phạm vi bước sóng từ 200 nm đến 1000 nm. Kích thước trung bình, sự phân bố kích thước, chỉ số đa phân tán PDI và thế zeta của các dung dịch được đo trên máy Zetasizer (Nano-ZS; Malvern Instruments, Malvern, UK). Các phép đo này được thực

hiện thông qua sự phát hiện các ánh sáng tán xạ gây ra bởi các hạt trong mẫu tuân theo nguyên lý tán xạ ánh sáng động học (DLS).

3. Kết quả và thảo luận

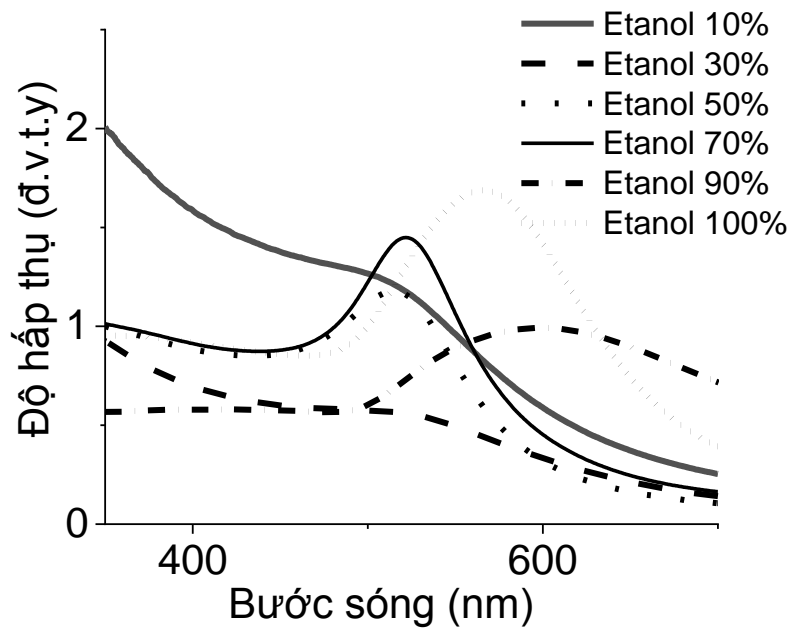
Hình 2 là ảnh TEM và phổ phân bố kích thước thu được khi phân tích ảnh TEM của các hạt nano vàng được tổng hợp với các tỉ lệ phần trăm của ethanol trong nước khác nhau: 100%, 90%, 70%, 50%, 30%, 10%. Các kết quả cho thấy khi tỉ lệ phần trăm của ethanol trong nước tăng lên từ 10% đến 90% thì kích thước trung bình của hạt nano vàng thu được cũng tăng lên từ $6 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$, $10 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$, $20 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$; $40 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$; $120 \text{ nm} \pm 80 \text{ nm}$.



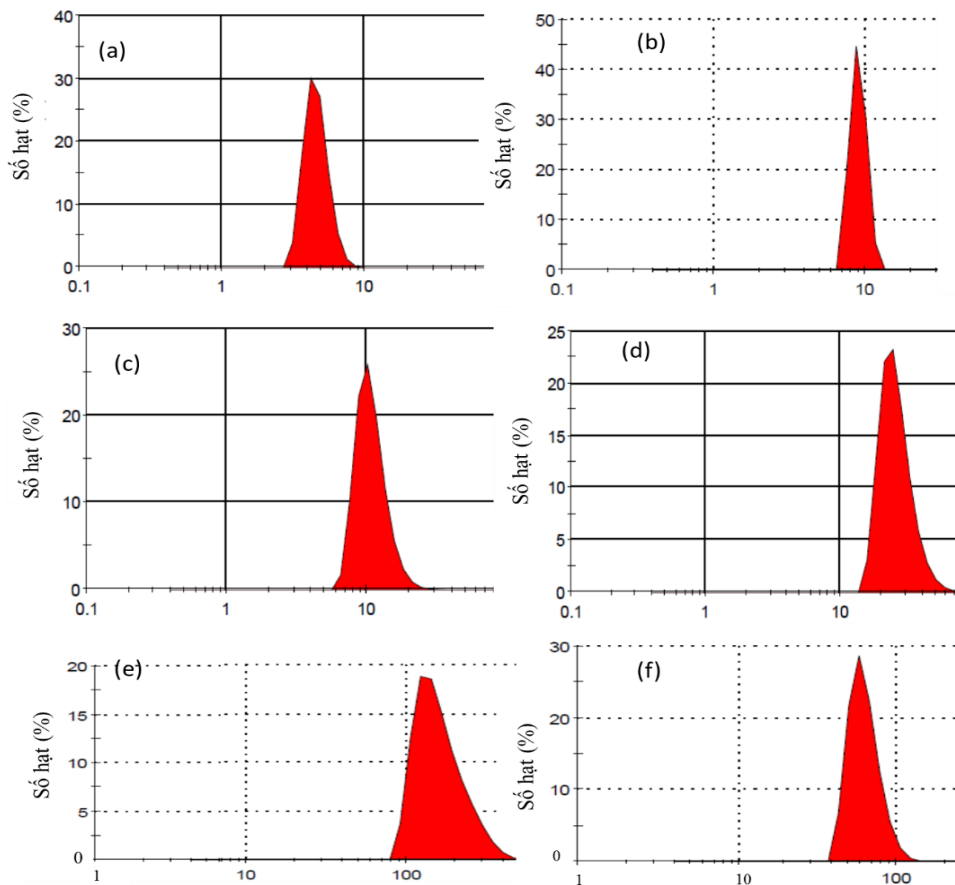
Hình 2. Ảnh TEM và phân bố kích thước TEM của các hạt nano vàng tổng hợp được với các nồng độ ethanol khác nhau

Các hạt có kích thước càng nhỏ thì phân bố kích thước càng đồng đều, trong khi các hạt có kích thước lớn phổ phân bố kích thước rất rộng, đồng thời hình dạng của các hạt cũng không còn đồng nhất là hình cầu nữa. Tuy nhiên, khi ethanol trong dung dịch đạt nồng độ tuyệt đối thì kích thước hạt lại giảm chỉ còn $80 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$, đồng thời phân bố kích thước hẹp hơn so với khi nồng độ phần trăm ethanol trong dung dịch là 90%.

Sự tăng kích thước của hạt khi nồng độ phần trăm của ethanol trong dung dịch tăng được giải thích do sự ảnh hưởng của độ phân cực của dung môi trong dung dịch. Khi nồng độ ethanol trong dung dịch thấp tương ứng với hệ số phân cực của dung môi cao thì các hạt có kích thước nhỏ được tạo thành, khi nồng độ ethanol cao tức là độ phân cực của dung môi trong dịch thấp thì các hạt nano vàng kích thước lớn hơn được tạo thành. Điều này là do ảnh hưởng của cả dung môi và các phối tử trong dung dịch. Chúng đóng một vai trò quan trọng trong việc kiểm soát sự phát triển và kết tụ của hạt nano trong việc tổng hợp các hạt nano keo. Trong quá trình hình thành hạt nano, phân tử dung môi và phân tử phối tử kiểm soát và làm chậm sự phát triển của các hạt bằng cách ngăn chặn sự liên kết bề mặt của các hạt.



Hình 3. Phổ hấp thụ UV-Vis của các dung dịch nano vàng tổng hợp với các nồng độ ethanol khác nhau



Hình 4. Phổ phân bố kích thước DLS của các dung dịch nano vàng với tỉ lệ ethanol khác nhau 10% (a), 30% (b), 50% (c), 70% (d), 90% (e), 100% (f)

Tuy nhiên, trong những điều kiện nhất định của hỗn hợp dung môi, các phân tử dung môi và các phân tử phối tử cũng có thể kích hoạt sự phát triển và kết tụ các hạt nano trong dung dịch keo.

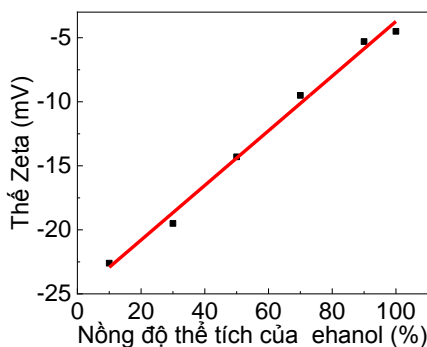
Phổ hấp thụ UV – Vis và DLS cũng cho kết quả tương tự khi khảo sát với các nồng độ ethanol khác nhau trong dung dịch. Phổ hấp thụ UV-Vis (Hình 3 khi nồng độ ethanol trong dung dịch nhỏ 30%, phổ cộng hưởng plasmon có dạng đặc trưng của các hạt có kích thước nhỏ (dưới 10 nm) với độ rộng bán phổ lớn, đỉnh cộng hưởng plasmon nằm trong một dải rộng từ 505 nm đến 515 nm. Khi nồng độ ethanol trong dung dịch lớn hơn các phổ cộng hưởng có độ rộng bán phổ hẹp dần, đỉnh cộng hưởng plasmon dịch dần về phía sóng dài, chứng tỏ các hạt có kích thước lớn dần lên.

Với nồng độ ethanol trong dung dịch là 50%, 70%, độ rộng bán phổ hẹp chứng tỏ độ đồng đều về hình dạng và kích thước của các hạt trong dung dịch là cao. Trong khi đó, khi nồng độ ethanol trong dung dịch tăng lên 90% (độ phân cực thấp), phổ cộng hưởng plasmon mở rộng và dịch về phía sóng dài, chứng tỏ các hạt trong dung dịch không còn đồng nhất về kích thước nữa, đồng thời trong dung dịch xuất hiện các hạt có kích thước lớn. Khi nồng độ ethanol trong dung dịch đạt tuyệt đối thì phổ hấp thụ lại dịch về phía sóng ngắn hơn (so với khi nồng độ ethanol 90%), đồng thời phân bố kích thước cũng hẹp hơn.

Tất cả các kết quả trên một lần nữa được khẳng định thông qua phổ phân bố kích thước DLS (Hình 4). Điều này chứng tỏ sự tin cậy của các kết quả thu được. Các kết quả cho thấy sự phát triển và kết tụ của GNPs tăng lên khi phần trăm khối lượng ngày càng tăng của ethanol trong hỗn hợp dung môi với sự có mặt của PVP. Để giải thích cho các kết quả này cần đề cập đến cơ chế tương ứng cho sự tăng trưởng của GNPs giới hạn bởi các phân tử PVP trong hỗn hợp dung môi kép ethanol-nước. Khi nồng độ ethanol cao, chỉ số phân cực thấp, các hạt có kích thước lớn hơn được hình thành là kết quả của sự phát triển và kết tụ của các hạt do chuỗi polyme PVP mở rộng ở chỉ số phân cực thấp của ethanol-dung môi hỗn hợp. Trong giai đoạn đầu, sau khi tạo mầm các monome, sự tăng trưởng của GNP được điều chỉnh bởi các phân tử dung môi. Trong dung dịch keo, các phân tử dung môi phân cực cao phân bố điện tích bề mặt cao trên bề mặt hạt nano và xây dựng một lớp điện kép mạnh để ngăn chặn các hạt phát triển hơn nữa, trong khi độ phân cực thấp chỉ số phân tử dung môi tạo thành một đôi điện yếu lớp xung quanh các hạt dẫn đến tăng trưởng cao hơn hoặc tập hợp [28]. Mối tương quan giữa bề mặt điện tích và chỉ số phân cực của phản ứng có thể được giải thích sử dụng phương trình Poisson được đưa ra trong phương trình:

$$\epsilon\epsilon_0 \frac{d^2\psi(x)}{d^2x} = -\rho(x)$$

Trong đó, ρ là mật độ điện tích, ψ là thế điện, ϵ là điện tích cho phép của chân không, ϵ_0 là hằng số chất điện môi và x là khoảng cách giữa hạt mặt.



Hình 5. Sự phụ thuộc của thế Zeta vào tỉ lệ phần trăm của ethanol trong dung dịch

Sự tương quan giữa tỉ lệ nồng độ ethanol trong dung dịch và điện thế Zeta của dung dịch được thể hiện trên hình 5. Có thể nhận thấy rõ ràng rằng sự phụ thuộc của thế Zeta của dung dịch vào tỉ lệ phần trăm về thể tích của ethanol trong dung dịch là tuyến tính. Khi phần trăm về thể tích của ethanol trong dung dịch tăng từ 10% đến 100% thì thế Zeta của dung dịch tăng từ -23 mV đến -5 mV.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thảo luận về ảnh hưởng tính phân cực của dung môi hữu cơ lên việc tổng hợp các hạt nano vàng trong sự có mặt của PVP với chất khử là axit L-ascorbic. Tính phân cực của dung môi hữu cơ được thay đổi bằng cách thay đổi nồng độ ethanol trong nước từ 10% đến 100%. Các phép đo hấp thụ UV – Vis, phép đo DLS và phép đo TEM cho thấy rằng kích thước hạt tăng khi tỉ lệ nồng độ ethanol trong nước tăng, tức là chỉ số phân cực của dung môi giảm. Những kết quả này được giải thích dựa trên sự tăng trưởng có kiểm soát của các hạt nano vàng qua hai giai đoạn trong quá trình khử. Sự phát triển của hạt nano vàng được kiểm soát bởi các phân tử dung môi bằng cách tạo thành một lớp điện kép mạnh bao quanh hạt. Sau đó, việc kết tụ và ổn định của các hạt nano vàng được điều chỉnh bởi chất ổn định hoặc phân tử phối tử trong giai đoạn thứ hai. Qua ảnh TEM cho thấy các dạng hình cầu được hình thành khi chỉ số phân cực của dung môi cao, dạng bất thường của các hạt nano vàng được hình thành khi chỉ số phân cực thấp. Điều này mở ra một hướng nghiên cứu mới để tổng hợp các hạt có hình dạng khác nhau bằng cách thay đổi sự phân cực của dung môi.

Lời cảm ơn

Công trình này được tài trợ bởi Đề tài Khoa học và Công nghệ cấp Bộ thực hiện từ năm 2021 với mã số B2021-TNA-14.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] A. B. Suneev, K. Vanish, K. Javad, P. S. Amrinder, and K. Suresh, "Role of gold nanoparticles in advanced biomedical applications," *Nanoscale Adv.*, vol. 2, pp. 3764-3787, 2020, doi: 10.1039/D0NA00472C.
- [2] K. Murali, M. S. Neelakandan, and S. Thomas, "Biomedical Applications of Gold Nanoparticles," *JSM Nanotechnol Nanomed*, vol. 6, no. 1, p. 1064, 2018.
- [3] Y. Xinjun, J. Yang, and C. Qinyuan, "Applications of Gold Nanoparticles in Biosensors," *Nano LIFE*, vol. 06, no. 02, p. 1642001, 2016.
- [4] H. Michael, L. G. Alan, and C. Serge, "Nanomaterials for biosensing applications: a review," *Front. Chem*, vol. 27, 2014, doi: 10.3389/fchem.2014.00063.
- [5] A. Didier, "Introduction: Nanoparticles in CatalysisChem," *Rev*, vol. 120, no. 2, pp. 461-463, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00696.
- [6] S. Krzysztof, G. Michał, and K. M. Barbara, "Gold Nanoparticles in Cancer Treatment," *Mol. Pharmaceutics*, vol. 16, no. 1, pp. 1-23, 2019.
- [7] B. Xue, W. Yueying, S. Zhiyun, F. Yanmin, C. Yuanyuan, Z. Deyuan, and F. Lin, "The Basic Properties of Gold Nanoparticles and their Applications in Tumor Diagnosis and Treatment," *Int. J. Mol. Sci*, vol. 21, no. 7, p. 2480, 2020, doi: 10.3390/ijms21072480.
- [8] M. H. Hussain, N. F. Abu Bakar, and A. N. Mustapa, "Synthesis of Various Size Gold Nanoparticles by Chemical Reduction Method with Different Solvent Polarity," *Nanoscale Res Lett.*, vol. 15, p. 140, 2020, doi: 10.1186/s11671-020-03370-5.
- [9] N. InèsHammamia, A. Alabdallaha, and M. Aljomaa, "Gold nanoparticles: Synthesis properties and applications," *Journal of King Saud University – Science*, vol. 33, no. 7, p. 101560, 2021.
- [10] P. Zhao, N. Li, and D. Astruc, "State of the art in gold nanoparticle synthesis," *Coord Chem Rev*, vol. 257, pp. 638-665, 2013.

- [11] F. J. Florez-Barajas, Z. C. Sanchez-Acevedo, and Y. H. Peña-Pedraza, "Synthesis and characterization of gold nanoparticles in solution using chitosan as reducing agent," *Respuestas*, vol. 24, no. 2, pp. 49-55, 2019.
- [12] K. X. Lee, K. Shameli, Y. P. Yew, S. Y. Teow, H. Jahangirian, R. Rafiee-Moghaddam, and T. J. Webster, "Recent Developments in the Facile Bio-Synthesis of Gold Nanoparticles (AuNPs) and Their Biomedical Applications," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 15, pp. 275-300, 2020, doi: 10.2147/IJN.S233789.
- [13] T. Ahmad, "Reviewing the tannic acid mediated synthesis of metal nanoparticles," *J. Nanotechnol*, vol. 2014, pp. 1-11, 2014.
- [14] M. Sastry, "The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and Applications," In: R. Rao CN, Müller A, Cheetham AK (ed), vol. 2, pp. 31-44, 2004.
- [15] A. Emmanuel, P. Luca, G. Asterios, and M. Luca, "A model for the formation of gold nanoparticles in the citrate synthesis method," *Chemical Engineering Science*, vol. 191, no. 14, pp. 318-331, 2018.
- [16] K. Sun, J. Qiu, and J. Liu, "Preparation and characterization of gold nanoparticles using ascorbic acid as reducing agent in reverse micelles," *J Mater Sci*, vol. 44, pp. 754-758, 2009, doi: 10.1007/s10853-008-3162-4.
- [17] S. Aswathy and D. Aromal, "Facile one-pot synthesis of gold nanoparticles using tannic acid and its application in catalysis," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 44, no. 7-8, pp. 1692-1696, 2012.
- [18] R. M. Tilaki, A. I. Zad, and S. M. Mahdavi, "The effect of liquid environment on size and aggregation of gold nanoparticles prepared by pulsed laser ablation," *J. Nanoparticle Res*, vol. 9, pp. 853-860, 2007.
- [19] A. Chander, S. Avinash, S. Rompivalasa, Y. Sujata, M. Priyanka, K. Rajendra, and B. T. G. Murali, "Solvent assisted size effect on AuNPs and significant inhibition on K562 cells," *RSC Adv*, vol. 9, pp. 33931-33940, 2019.
- [20] H. Mohamed, B. HussainAbu, F. Noor, N. Bakar, N. FitrahAna, and Mustapa, "Synthesis of Various Size Gold Nanoparticles by Chemical Reduction Method with Different Solvent Polarity," *Nanoscale Research Letters*, vol. 15, no. 1, pp. 124-129, 2020.
- [21] N. Gacem and P. Diao, "Effect of solvent polarity on the assembly behavior of PVP coated rhodium nanoparticles," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 417, pp. 32-38, 2013.
- [22] T. H. Y. Doan, V. H. Lim, Y. Adachi, and T. D. Pham, "Adsorption of Binary Mixture of Highly Positively Charged PTMA5M and Partially Negatively Charged PAA onto PSL Particles Studied by Means of Brownian Motion Particle Tracking and Electrophoresis," *Langmuir*, vol. 37, no. 41, pp. 12204-12212, 2021.
- [23] W. Agudelo, Y. Montoya, and J. Bustamante, "Using a non-reducing sugar in the green synthesis of gold and silver nanoparticles by the chemical reduction method," *DYNA*, vol. 85, no. 206, pp. 69-78, 2018.
- [24] J. Gregory and S. Barany, "Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures," *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 169, pp. 1-12, 2011.