



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES

“Síntesis de nanopartículas de plata con *Opuntia joconostle* y su uso en la detección colorimétrica de iones metálicos”

PRESENTA:

Q. Rosa Gómez Sánchez

DIRECTOR:

Dr. en C. Q. Víctor Sánchez Mendieta

CODIRECTOR:

Dr. en C. M. Raúl Alberto Morales Luckie

Toluca, Estado de México, Septiembre de 2022



“Síntesis de nanopartículas de plata con *Opuntia joconostle* y su uso en la detección colorimétrica de iones metálicos”

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Química Inorgánica 3 del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM en Toluca, Estado de México, México.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Estado de México por la formación proporcionada.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo de investigación.

Al director de tesis Dr. en C.Q. Víctor Sánchez Mendieta.

Al codirector de tesis Dr. en C. de M. Raúl Alberto Morales Luckie.

Al Dr. en C. de M. Alfredo Rafael Vilchis Néstor por su apoyo en la obtención de imágenes TEM.

Al Dr. Víctor Fabián Ruíz Ruíz por su apoyo en la obtención e interpretación de espectros de UV-Vis.

Al Dr. Enrique Vigueras Santiago por su apoyo para realizar análisis de Espectroscopía UV-Vis.

A la M. en C. Lizbeth Triana Cruz del CCIQS UAEM-UNAM por su apoyo en la obtención de los análisis de Espectroscopía de infrarrojo.

CONTENIDO

Resumen	10
Abstract.....	12
Capítulo 1: Antecedentes.....	15
1.1. Propiedades del agua	15
1.2. Contaminación del agua.....	16
1.3. Aguas residuales contaminadas con metales pesados	17
1.4. Nanomateriales	20
1.5. Métodos de síntesis de nanomateriales	21
1.6. Síntesis verde de nanopartículas metálicas	23
1.6.1. Uso de extracto de plantas en la síntesis de nanopartículas metálicas ..	26
1.6.2. <i>Opuntia spp.</i>	27
1.7. Nanopartículas de plata (AgNPs).....	32
1.8. Propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas	37
1.9. Nanopartículas como sensores de iones metálicos en agua.....	39
Capítulo 2: Técnicas de caracterización de nanopartículas metálicas.....	44
2.1. Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis).....	44
2.2. Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	50
2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	54
Capítulo 3: Justificación, hipótesis y objetivos.....	61
3.1. Justificación	61
3.2. Hipótesis	62
3.3. Objetivos.....	62
3.3.1. Objetivo General	62
3.3.2. Objetivos específicos	62
Capítulo 4: Desarrollo Experimental.....	64
4.1. Materiales y reactivos	64
4.2. Síntesis y caracterización	64
4.2.1. Preparación de extracto de fruto de <i>Opuntia joconostle</i>	64
4.2.2. Síntesis de AgNPs usando el extracto de fruto de <i>Opuntia joconostle</i> ...	65
4.2.3. Caracterización de las AgNPs obtenidas	67
4.2.3.1 Espectroscopia UV-Vis.....	67
4.2.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	68
4.2.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	68
4.2.4. Evaluación de las AgNPs como posibles sensores	68
Capítulo 5: Resultados y Discusión.....	71
5.1 Síntesis y caracterización de AgNPs usando extracto de fruto de <i>Opuntia joconostle</i>	71
5.1.1. Caracterización de las AgNPs obtenidas	72
5.1.1.1. Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	72

5.1.1.2. Espectroscopía UV-Vis.....	73
5.1.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	74
5.2 Evaluación de AgNPs como posibles sensores de iones metálicos en solución	77
Capítulo 6: Conclusiones.....	84
6. Conclusiones	84
Capítulo 7: Referencias.....	87
7. Referencias.....	87
Anexos.....	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Moléculas de agua interaccionando (Fuentes, 2013).	16
Figura 2. Cadena de alimentación de metales pesados, imagen modificada de referencia (Ali, 2019).	18
Figura 3. Escala de nanómetros a metros (Nanotecnológico, 2021).	21
Figura 4. Métodos de síntesis de nanopartículas (Kuchur, 2020).	22
Figura 5. Principios de química verde, imagen realizada con la información de referencia (Das, 2019).	23
Figura 6. Proceso de síntesis verde de AgNPs (Gómez, 2018).	24
Figura 7. Fruto de <i>Opuntia joconostle</i> .	30
Figura 8. a) Espectro UV-Vis siguiendo la síntesis a diferentes tiempos, b) Imagen obtenida mediante SEM de AgNPs mediada por <i>Eucalyptus camaldulensis</i> (Alghoraibi, 2020).	33
Figura 9. Imágenes de TEM de AgNPs sintetizadas mediante a) Método hidrotermal, b) Método ultrasónico, c) Distribución de tamaño de AgNPs (Nouri, 2020).	34
Figura 10. Espectro de cambio de color inicial ASE: extracto de piel de almendra, AgNO ₃ y AgNPs (Sadalage, 2020).	35
Figura 11. Aplicación de detección colorimétrica en la detección del ion Fe(II) y bacteriana de AgNPs (Sadalage, 2020).	36
Figura 12. Representación esquemática del mecanismo propuesto, redox en la detección de Hg(II) (De, 2020).	37
Figura 13. Ilustración esquemática de resonancia de plasmón superficial (Masson, 2020).	38
Figura 14. Representación esquemática del mecanismo de agregación en la detección de Cr(VI) y Pb(II) (De, 2020).	39
Figura 15. Representación esquemática de la formación del complejo metal-ligando que conduce a la agregación de nanopartículas (Silva, 2019).	40
Figura 16. Imagen de suspensiones de AuNPs después de estar en contacto con solución acuosa de iones metálicos en una concentración 10 ⁻³ M (1:1 v / v) (Silva, 2019).	41
Figura 17. Imagen de viales que tienen AuNPs y los diferentes iones metálicos analizados, (Silva, 2017).	41
Figura 18. Representación gráfica del fundamento utilizado en la espectrofotometría por la ley de Lambert-Beer (Hernández, 2002).	45
Figura 19. Esquema de los componentes principales del equipo UV-Vis (Yu, 2009).	46
Figura 20. Efectos en la forma y posición de la banda SPR debidos a: a) Tamaño de partícula, b) Forma de la partícula, c) Acumulación de carga en la superficie, d) Medio dieléctrico circundante, e) Interacción entre partículas (García, 2011).	49
Figura 21. Tipos de vibraciones moleculares a) Vibraciones de tensión, b) Vibraciones de flexión (Olsen, 1990).	51
Figura 22. Esquema del espectrómetro infrarrojo (Willard, 1986).	52
Figura 23. Esquema del espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (Willard, 1986).	53
Figura 24. Esquema de técnica TEM (LINAN, 2017).	56

Figura 25. Imagen obtenida por HR-TEM (Valencia, 2021).....	57
Figura 26. Esquema comparativo de a) Microscopio óptico, b) Microscopio electrónico de transmisión, c) Microscopio electrónico de barrido (Mathews, 2002).	59
Figura 27. Esquema de la metodología de obtención del extracto acuoso de <i>Opuntia joconostle</i>	65
Figura 28. Representación esquemática de la metodología de síntesis de AgNPs.....	71
Figura 29. Espectros IR a) Las AgNPs obtenidas con las condiciones que indica la Tabla 7 letra b. b) Extracto de <i>O. joconostle</i>	73
Figura 30. Espectros UV-Vis de suspensiones coloidales de AgNPs bajo las condiciones de la Tabla 7.....	74
Figura 31. Imágenes obtenidas mediante TEM obtenidas en las condiciones de la Tabla 7 letra b.	75
Figura 32. Histograma de distribución del tamaño de AgNPs biogénicas, sintetizadas en las condiciones de la Tabla 7 letra b.	76
Figura 33. a) Micrografía HR-TEM y b) Patrón SAED de AgNPs biogénicas.	77
Figura 34. Espectros UV-Vis de AgNPs en su interacción con diferentes iones metálicos en solución.	78
Figura 35. a) Espectros UV-Vis de soluciones aumentando la concentración de Hg(II), expresada en ppm, b) Cambio de intensidad de absorción en función de la concentración de Hg(II) mostrando el comportamiento lineal en el rango de concentración de 10 - 100 ppm	79
Figura 36. Imágenes obtenidas mediante TEM de las AgNPs después de la interacción con el ion Hg(II) en solución.....	80
Figura 37. Espectros UV-Vis de las dispersiones de AgNPs en contacto con disoluciones de agua potable enriquecida con diferentes concentraciones de iones Hg(II).	81
Figura 38. Espectros UV-Vis de las dispersiones de AgNPs en contacto con disoluciones de agua potable enriquecida con diferentes concentraciones de iones Cr(VI).	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros (P.M. promedio mensual, P.D. promedio diario) (NOM-001-ECOL-1996, 1996)	20
Tabla 2. Entidades biológicas utilizadas en síntesis de MNPs.	26
Tabla 3. Composición nutrimental mineral y antioxidante de dos variedades de <i>O. joconostle</i>	31
Tabla 4. Contenido de flavonoides y fenoles en diferentes partes de la fruta de <i>O. joconostle</i> . Pericarpio, mesocarpio, endocarpio (µg/g fw) (Osorio, 2011).	32
Tabla 5. Regiones del espectro infrarrojo, tabla realizada a partir de información de fuente (Skoog, 1992).....	50
Tabla 6. Diseño de experimentos para la obtención de AgNPs.....	66
Tabla 7. Composición volumétrica de soluciones de AgNPs.....	67

ABREVIATURAS

nm	Nanómetro	LaB ₆	Hexaboruro de lantano
NPs	Nanopartículas	dw	Materia seca
Ag(I)	Ion plata +1	fw	Materia fresca
Ag ⁰	Plata metálica		Anchura a media altura que
AgNPs	Nanopartículas de Plata	FWHM	presenta un pico de emisión
CuNPs	Nanopartículas de Cobre		determinado
SPR	Resonancia de plasmón superficial	P.M	Promedio diario
UV-vis	Ultravioleta-visible	P.D	Promedio mensual
fcc	Cubica centrada en caras	CuONPS	Nanopartículas de óxido de
eV	Electrón voltios		cobre
XPS	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X	AuNPs	Nanopartículas de oro
KV	Kilovoltios	CCl ₂ -CCl ₂	Tetracloroetano
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	SEM	Microscopía electrónica de
TEM	Microscopía electrónica de transmisión	Cd(II)	Ion cadmio
AgNO ₃	Nitrato de plata	Pb(II)	Ion plomo
M	Molar	Hg(II)	Ion mercurio
HMs	Metales pesados	Se(II)	Ion selenio
-SH	Grupo tiol	As(V)	Ion arsénico
-SOR	Especie reactiva	KBr	Bromuro de potasio
CO ₂	Dióxido de carbono	CCl ₄	Tetracloruro de carbono
Cr(VI)	Ion cromo	CS ₂	Sulfuro de carbono
Ni(II)	Ion níquel	CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
Cu(II)	Ion cobre	Zn(II)	Ion zinc
pH	Potencial de hidrógeno	S/m	Siemens/metro
W/Km	Watts/Kelvin.metros		

RESUMEN

Las actividades industriales y tecnológicas contribuyen de manera importante a la entrada de metales pesados en el ambiente. Estas actividades utilizan fuentes de energía como los combustibles fósiles (gas, petróleo, carbón) para transformar las materias primas en productos terminados. La mayoría de las industrias se ocupan de las emisiones que generan, pero en muchas ocasiones esto no es suficiente. Una consecuencia de los metales pesados en los ecosistemas es su potencial bioacumulación en diferentes partes del cuerpo, comprometiendo la salud de los seres vivos que en ellos habitan. Li (2017), enfatiza que es necesario monitorear la concentración de los metales pesados, en el agua potable, alimentos, fluidos biológicos, etc.

Los métodos habituales para analizar la concentración de metales pesados en el medio ambiente, acuático y terrestre; incluyen espectroscopía de absorción atómica, electroforesis capilar, espectroscopía ultravioleta-visible, entre otras. Roto (2019), mencionó diversas desventajas del uso de estas técnicas de análisis como; por ejemplo, largos procedimientos de preparación de muestras, instrumentos en su mayoría costosos, además de la falta de dispositivos portátiles para la detección *in situ*, y el hecho de que se requiere de personal calificado. Otro método para la detección rápida de analitos en solución es la colorimétrica, basada en la resonancia de plasmón de superficie (SPR), que, además de su simplicidad ofrece sensibilidad y selectividad.

Este trabajo se desarrolló con el fin de obtener y caracterizar nanopartículas de plata, utilizando, por primera vez, extracto de fruto de la especie *Opuntia joconostle* como agente reductor del precursor metálico y estabilizador de las nanopartículas formadas. Este método se considera eficiente, de bajo costo y permite el aprovechamiento de los recursos renovables. En la parte experimental, primero se obtuvo el extracto vegetal y luego se prepararon soluciones de nitrato de plata (AgNO_3) a diferentes concentraciones, se llevó a

cabo la mezcla de las soluciones de iones metálicos con el extracto obtenido de *O. joconostle*, generando así las nanopartículas de plata (AgNPs) biogénicas deseadas.

Para la caracterización de las AgNPs se emplearon distintas técnicas: espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), así como microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM). También se realizó la evaluación, del uso de las nanopartículas metálicas obtenidas como sensores colorimétricos en la detección de los iones metálicos: As(V), Co(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II), Fe(II), Zn(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II), en soluciones acuosas.

El principal resultado de esta investigación fue la detección selectiva del ion Hg(II), de manera colorimétrica y plasmónica, mediante una solución coloidal de AgNPs sintetizadas con un extracto acuoso de la fruta de *Opuntia joconostle*.

ABSTRACT

Industrial and technological activities are major contributors to the entry of heavy metals into the environment. These activities use energy sources such as fossil fuels (gas, oil, coal) to transform raw materials into finished goods. Most industries deal with the emissions they generate, but this is not enough. A consequence of heavy metals in ecosystems is their bioaccumulation, compromising the health of living beings, due to short term life span. Li (2017) emphasizes that it is necessary to monitor the concentration of heavy metals in drinking water, food, biological fluids.

The usual methods to analyze the concentration of heavy metals in the environment, both aquatic and terrestrial; They include atomic absorption spectroscopy, capillary electrophoresis, ultraviolet-visible spectroscopy, among others. Roto (2019) mentions the disadvantages of using these analysis techniques such as long sample preparation procedures, mostly expensive instruments, in addition to the lack of portable devices for *in-situ* detection, also qualified personnel is required. Another method for rapid detection of analytes in solution is surface plasmon resonance (SPR)-based colorimetry, which in addition to its simplicity, offers sensitivity and selectivity.

In this research, silver nanoparticles were obtained, and characterized, using fruit extract of the *O. joconostle* species as a reducing agent of the metal precursor and stabilizer of the nanoparticles formed. This method is considered an efficient, low-cost approach and allows the use of renewable resources. In the experimental process, an extract plant was obtained and then solutions of silver nitrate (AgNO_3) were prepared at different concentrations, then the mixture of these separated silver ion solutions was mixed with the *O. joconostle* extract produced biogenic nanoparticles.

Different techniques were used for the characterization of silver nanoparticles (AgNPs), such as: ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared

spectroscopy (FT-IR), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM). The use of biogenic metallic nanoparticles as colorimetric sensors in the detection of metal ions, such as: As(V), Co(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II), Fe(II), Zn(II), Cr(VI), Ni(II), and Cu(II) in aqueous solutions was also evaluated.

The main result in this investigation was the selective sensing of Hg(II) (ion, both colorimetrically and plasmonically, by means of a AgNPs colloidal solution synthesized using aqueous extract of *Opuntia joconostle* fruit.

Capítulo 1

CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

1.1. Propiedades del agua

Peón (2007), menciona que el 70 % de la superficie terrestre es agua, siendo agua dulce solo el 2.5 % de este total, de la cual, el 1 % se deposita en forma de ríos y lagos (para consumo humano), mientras que el 25 % es agua residual, el 69 % se encuentra en forma de hielo en los polos, solo el 1 % está disponible para el consumo humano en ríos y estanques. El agua es el solvente de casi todas las reacciones químicas en las células, por lo que la mayoría de los organismos se componen de 70 % de agua en volumen.

El agua existe en forma sólida, líquida y gaseosa. En los polos de la tierra, el agua es sólida, en los océanos, lagos y ríos, es líquida, y durante el día, debido a la absorción de la energía solar, parte del agua superficial se evapora, sube a la atmósfera y forma gotas, que dispersan la luz, formando nubes visibles con el tiempo y en las condiciones adecuadas, las gotas se condensan para volverse más pesadas y depositarse como gotas de lluvia líquidas; si el aire está frío, tienden a formar copos de nieve que cae al suelo y continúa nuevamente el ciclo (Fuentes, 2013).

El agua pura tiene propiedades físicas y químicas inusuales, siendo inodora, incolora e insípida. Sus propiedades pueden explicarse por la geometría de la molécula; la estructura del agua consta de un átomo de oxígeno (O) y dos átomos de hidrógeno (H). Los átomos de O tienen una fuerte afinidad por los electrones de H, lo que da como resultado una carga parcial negativa ($O \delta_{(-)}$), mientras que el H tiene una carga positiva parcial ($H \delta_{(+)}$). Es una molécula polar debido a la presencia de regiones cargadas negativa y positivamente en su estructura que permiten la atracción mutua (los átomos de O atraen las regiones positivas de otra molécula, en este caso H), a esta atracción se le llama puente de hidrógeno. El ángulo de unión H – O – H en el agua es de 104.5° y es una molécula no lineal, como se observa en la **Figura 1**.

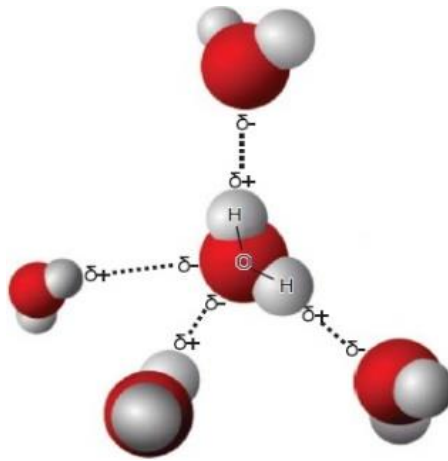


Figura 1. Moléculas de agua interaccionando (Fuentes, 2013).

1.2. Contaminación del agua

La contaminación del agua surge del deterioro de las propiedades físicas, químicas y biológicas de un ecosistema debido a la presencia de diferentes componentes, lo que resulta en un desequilibrio en su composición. Li (2017), considera que el establecimiento de numerosas industrias que fabrican diversos productos, el crecimiento de la agricultura, la eliminación inadecuada de fertilizantes y pesticidas, las industrias metalúrgicas, el uso de automóviles y la creciente construcción de obras viales, además de utilizar el agua para necesidades básicas como beber y limpiar, han incrementado la contaminación de cuerpos de agua como ríos, lagos, océanos y arrecifes de coral, también aumentando los efectos nocivos que los acompañan.

Hay diferentes tipos de contaminantes que modifican las propiedades físicas y químicas del agua. Algunos ejemplos son:

- Microorganismos como parásitos, bacterias y hongos en heces fecales de humanos y animales como: *Cryptosporidium*, *Giardia*, *Áscaris*, *Escherichia coli* (Ríos, 2017).
- Tintes y colorantes para la industria textil, principalmente compuestos orgánicos diseñados para ser altamente resistentes.
- Uso de metales en el campo agrícola en el uso de insecticidas, fertilizantes, pesticidas.

- Metales pesados como arsénico, plomo, cadmio, mercurio, principalmente de actividades industriales y agrícolas, o simplemente de depósitos geográficos.
- Metales radiactivos como el radio y el uranio de la actividad volcánica en diferentes partes de la Tierra.

Ali (2019), plantea que los contaminantes afectan los ecosistemas y degradan sus hábitats, los contaminantes disueltos en el agua son transportados por flujos subterráneos, no hay forma de evitar que se mezclan lentamente con las aguas subterráneas y, con el tiempo, las áreas contaminadas se vuelven cada vez más grandes.

1.3. Aguas residuales contaminadas con metales pesados

Silva (2018), resalta que la contaminación por metales pesados es debido a que estos iones metálicos no son biológicamente degradables, lo que significa que una vez liberados permanecen en el medio ambiente durante muchos años, alterando los organismos vivos presentes. La transferencia de nutrientes de estos elementos a través de las cadenas alimentarias acuáticas y terrestres puede causar complicaciones graves para la vida silvestre y la salud humana. Ali (2019), menciona que la exposición humana a los metales pesados se produce por inhalación, ingestión y absorción dérmica.

Los metales pesados se definen de dos maneras, ya sea por su alto peso atómico o por su alta densidad ($>5 \text{ mg/cm}^3$). Briffa (2020); destaca que, actualmente el término “metal pesado” se utiliza para denominar a los elementos químicos metálicos y metaloides que son tóxicos para el medio ambiente y el ser humano. Algunos metaloides, metales más ligeros como selenio, aluminio y arsénico son tóxicos, mientras que algunos otros metales suelen no serlo como el oro.

Los metaloides son elementos predispuestos a formar enlaces covalentes con grupos orgánicos generando efectos tóxicos principalmente el arsénico y el aluminio, cuando se

unen a los elementos no metálicos de macromoléculas celulares. Los metales pesados pueden ingresar a los organismos a través de beber agua contaminada, inhalación del ambiente, el contacto con la piel en áreas agrícolas, e ingestión de alimentos contaminados (Walker, 2012).

Ali (2019), destaca que la toxicidad de los metales pesados en un organismo depende de factores como la naturaleza del metal, el papel biológico que tiene, el organismo al que es expuesto y el periodo de vida del organismo cuando está expuesto. Si un organismo se ve afectado, esto afectará a toda la cadena alimenticia, debido a que los humanos suelen ser los últimos consumidores, esto nos afectará debido a que habríamos acumulado más metales pesados, a medida que aumenta la concentración a lo largo de la cadena alimenticia. En la **Figura 2**, se esquematiza la forma en la que los metales pesados ingresan a la vida marina por medio del agua o los sedimentos, para después de ser ingeridos por los humanos. Cuando los metales pesados se tragan, se bioacumulan en nuestro sistema, provocando cambios biológicos.

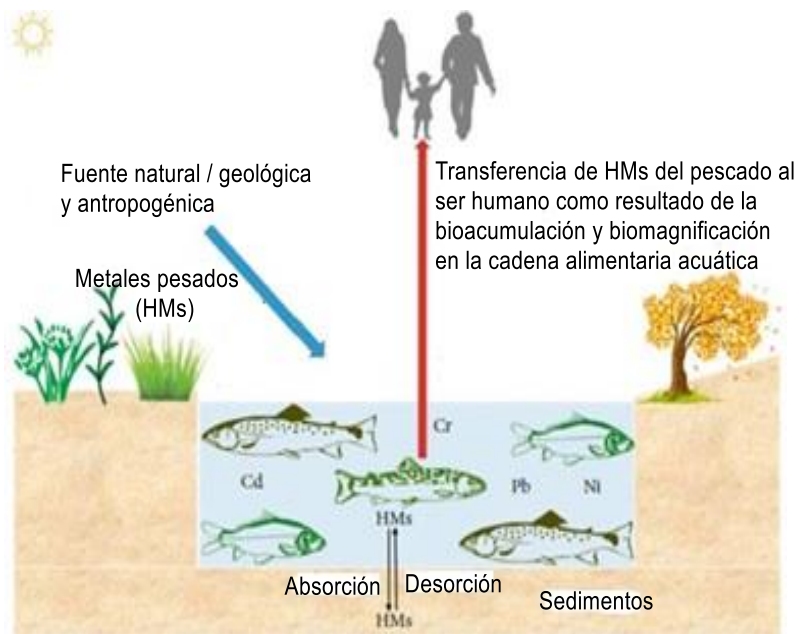


Figura 2. Cadena de alimentación de metales pesados, imagen modificada de referencia (Ali, 2019).

Algunos metales pesados son esenciales, como el cobre, el níquel, el cromo, el zinc, el hierro y el selenio, porque desempeñan un papel importante en los sistemas biológicos ya sea en la regulación ácido-base del organismo, componentes de enzimas clave, proteínas y hormonas, siendo esta la razón por la que, tanto el exceso como la deficiencia afectan al cuerpo humano (Walker, 2012).

Ali (2019), destaca que también hay metales pesados no esenciales como cadmio, plomo, arsénico y mercurio que son tóxicos incluso en concentraciones muy bajas debido a que provocan daños directos e indirectos en las proteínas nucleares junto con el ADN. En el daño directo ocurren cambios conformacionales de las biomoléculas debido al metal en cuestión; por otro lado, el daño indirecto, da como resultado la formación de especies reactivas en el sistema enzimático que agotan las células de antioxidantes, como las enzimas con grupos tiol (-SH) en su estructura, en donde aumenta la producción de especies reactivas de oxígeno (-SOR), que conlleva al estrés oxidativo.

Las concentraciones de metales pesados deben ser monitoreadas en diferentes medios, incluyendo cuerpos de agua, sedimentos y suelos. El análisis proporciona información sobre la distribución, origen y destino de estos elementos en el medio ambiente, así como su bioacumulación en la cadena alimentaria. Para ello, existen normas en cada país para divulgar los valores máximos permisibles según criterios científicos, técnicos y económicos basados en datos generales de exposición experimental.

En México existe la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que especifica los límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales vertidas a aguas y predios nacionales. La **Tabla 1** muestra estos valores permitidos.

Tabla 1. Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros (P.M. promedio mensual, P.D. promedio diario) (NOM-001-ECOL-1996, 1996)

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS																				
Parámetros	Ríos						Embalses naturales y artificiales				Aguas costeras						Suelo			
	Uso agrícola		Uso público urbano		Protección de vida acuática		Uso agrícola		Uso público urbano		Explotación pesquera y otros		Recreación		Estuarios		Uso agrícola		Humedales naturales	
(mg/L)	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuro	1	3	1	2	1	2	2	3	1	2	1	2	2	3	1	2	2	3	1	2
Cobre	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6
Cromo	1	1.5	0.5	1	0.5	1	1	1.5	0.5	1	0.5	1	1	1.5	0.5	1	0.5	1	0.5	1
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.2	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.6	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

1.4. Nanomateriales

Durante décadas, la investigación científica se ha centrado en la fabricación y manipulación de materiales a nanoescala, un campo conocido como nanotecnología. Friederici (2013), menciona que el término nanomaterial hace referencia a materiales con un tamaño de entre 1 nm y 100 nm, tomando en consideración que $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$. Roto (2019), agrega que, a esta escala, el material presenta propiedades físicas y químicas comparadas a las que se exhiben a macroescala. En la **Figura 3** se observan ejemplos de la escala manométrica, y se muestra que las nanopartículas varían en tamaño de 1 a 100 nm.

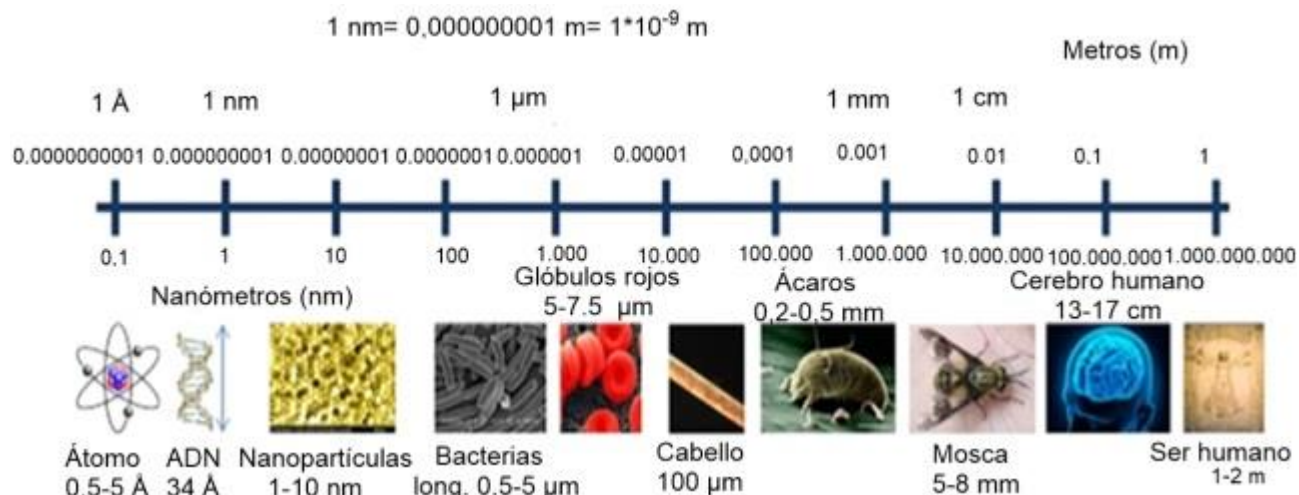


Figura 3. Escala de nanómetros a metros (Nanotecnológico, 2021).

Las propiedades de los nanomateriales se ajustan controlando su tamaño, entorno químico, composición y forma, lo que permite su uso en diversas aplicaciones como actividad catalítica, tratamiento de aguas residuales, conversión de energía solar, administración dirigida de fármacos, actividad antimicrobiana, detección colorimétrica, entre otras. Silva (2019), señala que los nanomateriales ofrecen ventajas y desventajas dependiendo de la estrategia de diseño por el cual se obtienen, una de las características que identifican a las nanopartículas es la mayor área superficial a esta escala, produciendo una modificación de las propiedades ópticas, mecánicas, magnéticas, químicas y físicas.

1.5. Métodos de síntesis de nanomateriales

Los métodos de síntesis de nanopartículas metálicas (MNPs, por sus siglas en inglés) se dividen principalmente en las dos categorías siguientes:

- **"Top-down":** Que incluye los métodos físicos, entre ellos los métodos destructivos como la molienda y desgaste, la ablación por láser, la pulverización catódica y la descomposición térmica; consiste en dividir los sólidos en masa en proporciones controladas más pequeñas hasta lograr el tamaño deseado (Kuchur, 2020).

- **"Bottom-up"**: métodos químicos, incluida la deposición química de vapor, sol-gel y pirólisis, obtenidos mediante el ensamblaje de átomos o entidades moleculares en fase gaseosa o solución hasta obtener un agregado de moléculas a nanoescala, en presencia de estabilizadores adecuados para evitar la aglomeración de partículas; Zanella (2014), menciona que esta síntesis permite un mejor control del tamaño, forma de las nanopartículas y reduce la cantidad de impurezas.

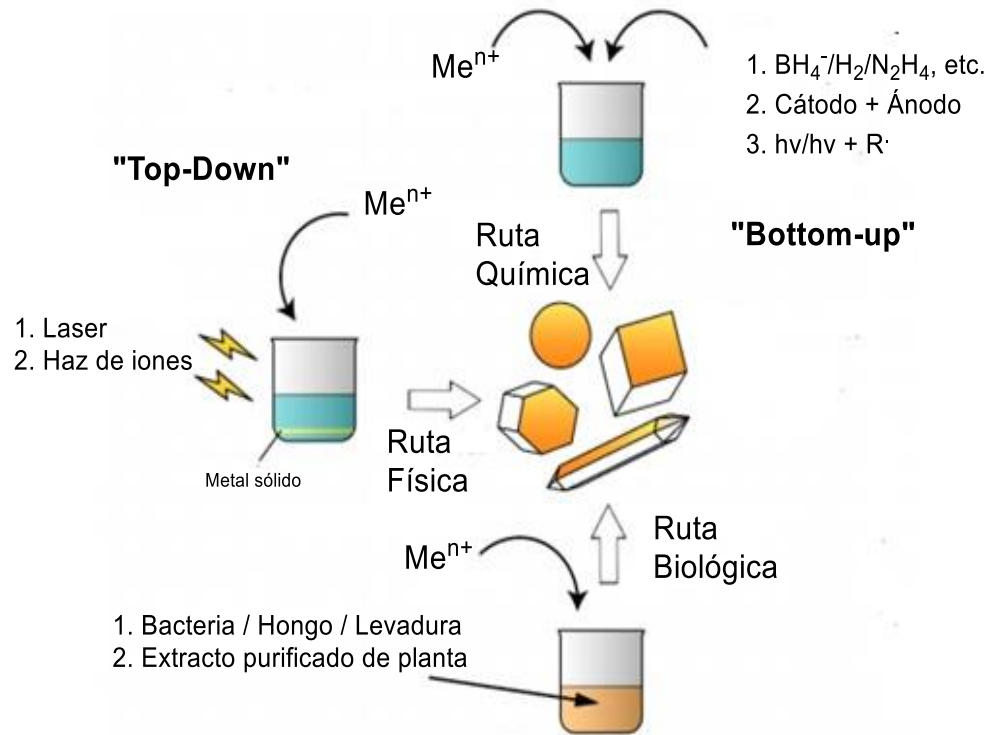


Figura 4. Métodos de síntesis de nanopartículas (Kuchur, 2020).

En la **Figura 4** se identifican las tecnologías utilizadas tradicionalmente como métodos químicos y físicos para síntesis de nanopartículas metálicas, mostrando que por ruta química y física suelen ser costosas y generan desechos peligrosos para el medio (Thakkar, 2010). La biosíntesis, en la actualidad, es de un interés especial por su enfoque ecológico, la aplicación de agentes reductores naturales utilizando bacterias, extractos de plantas y hongos, y la síntesis en general es a presión y temperatura ambiente y no genera residuos tóxicos (Sorbiun, 2018).

1.6. Síntesis verde de nanopartículas metálicas

López (2013), agrega que, para la formación de nanopartículas metálicas biogénicas, se utiliza el método de reducción de sales metálicas utilizando reductores sintéticos o biorreductores también referida como química verde; otra opción es utilizar surfactantes para formarlas. Como se observa en la **Figura 5** la química verde ofrece ventajas importantes sobre los métodos químicos y físicos.

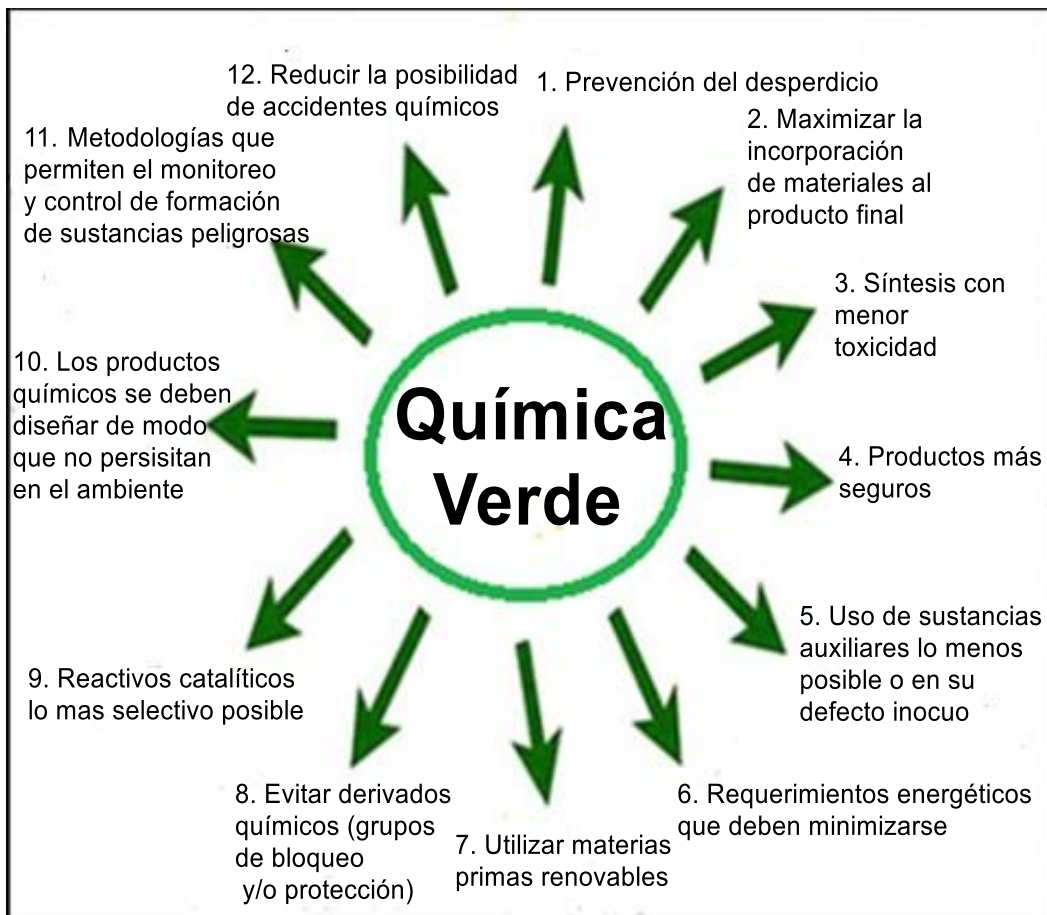


Figura 5. Principios de química verde, imagen realizada con la información de referencia (Das, 2019).

Los métodos microbianos para sintetizar nanopartículas metálicas requieren procesos de mantenimiento para cultivar y purificar los materiales resultantes y, en ocasiones, la adhesión de bacterias u hongos a las superficies de las nanopartículas aumenta su toxicidad. Mohamad (2018), afirma que, en comparación con los métodos microbianos, la

síntesis de nanopartículas mediada por plantas tiene la ventaja de que es simple, de un sólo paso, rentable, respetuosa con el medio ambiente y relativamente reproducible, además de proporcionar materiales más estables, lo que brinda oportunidades de expansión.

Mohamed (2020), enfatiza que para la síntesis de MNPs a partir de extractos de plantas, las condiciones de temperatura y presión son ambientales generalmente, como agente proveedor de iones metálicos es la sal precursora, además de que el agente reductor es el extracto, debido a la presencia de una gran cantidad de biomoléculas como polifenoles, flavonoides, terpenoides, taninos entre otros; las biomoléculas permiten la pasivación, asegurando que estas nanopartículas se mantengan estables y eviten su aglomeración sin la adición de ningún otro estabilizador. Sadalage (2020), sostiene que para la optimización de la biosíntesis de MNPs, las variables a tomar en cuenta son: concentración del extracto vegetal, relación estequiométrica de reactivos (sales precursoras), pH, temperatura y tiempo de reacción.

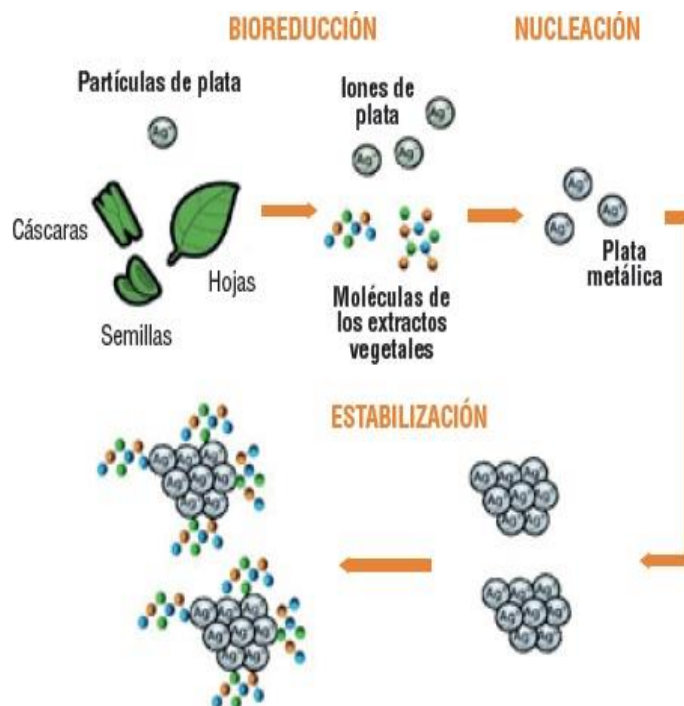


Figura 6. Proceso de síntesis verde de AgNPs (Gómez, 2018).

En la **Figura 6**, Gómez (2018), propone un mecanismo de síntesis, en el cual las biomoléculas presentes en el extracto permiten la reducción de iones de plata (Ag(I)) a plata metálica (Ag^0) y colisionan entre sí para formar un núcleo estable, los átomos actúan entonces como centros de nucleación y mientras los átomos estén presentes, el núcleo crece, formando partículas. Gayda (2019), sostiene que las biomoléculas en la superficie estabilizan a la partícula (uniéndose a diferentes ligandos), formando una capa superficial sobre las partículas, evitando así su agregación. Marslin (2018), añade que los extractos de plantas de hojas, cortezas, semillas, flores y frutos se han utilizado para sintetizar MNPs.

Ahmad (2019), expresa que los compuestos fenólicos son metabolitos secundarios ampliamente distribuidos en la naturaleza, que afectan el sabor y apariencia de los alimentos vegetales. Estos se componen de anillos aromáticos, grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) y uno o más grupos hidroxilo ($-\text{OH}$), sus estructuras varían desde polímeros de peso molecular bajo hasta aquellos de alto peso molecular, y los grupos funcionales estructurales presentes en estas estructuras son responsables de la reducción de iones metálicos para uso en síntesis de nanopartículas. Silva (2019), relaciona que algunos de los compuestos polifenólicos como ácidos fenólicos, estilbenos, lignanos, alcoholes fenólicos, taninos y flavonoides como las principales moléculas reductoras y estabilizantes.

Los polifenoles exhiben propiedades que dependen de su estructura específica, incluyen principalmente:

- Reduce la actividad, exhibe propiedades antioxidantes.
- Propiedades de enlace, que se atribuyen a la actividad quelante de los metales (formación de compuestos de coordinación).
- Propiedades fisicoquímicas, especialmente reactividad química y transformación.
- La capacidad de transferencia de electrones y/o átomos de hidrógeno durante la neutralización de radicales libres.

1.6.1. Uso de extracto de plantas en la síntesis de nanopartículas metálicas

En la **Tabla 2**, se nombran algunas entidades biológicas utilizadas para la biosíntesis de nanopartículas junto con algunas propiedades y sus aplicaciones:

Tabla 2. Entidades biológicas utilizadas en síntesis de MNPs.

Entidad biológica	Parte de la entidad	NPs	Sal metálica	Tamaño	Forma	SPR	Metabolitos identificados	Aplicaciones	Referencia
<i>Acalypha hispida</i>	hoja	Ag	AgNO ₃	20-50 nm	cuasi esférica	425 nm	flavonoides, alcaloides, polifenoles	detección colorimétrica Mn(II)	(Sithara, 2017)
<i>Allium cepa</i> L.	cáscara	Ag	AgNO ₃	---	Esférica	405 nm	flavonoides, alcaloides, polifenoles	actividad antimicrobiana, biosensor Hg(II)	(Santhosh, 2020), (Alzahrani, 2020)
<i>Lavandula dentada</i> (reductor estabilizante), <i>mentha</i> (funcionalizante)	hoja	Ag	AgNO ₃	<60 nm	Esférica	410-450 nm	flavonoides, alcaloides, polifenoles	detección colorimétrica Hg(II)	(Demirezen, 2021)
<i>Cinnamomum tamala</i>	hoja	Au	HAuCl ₄	---	triangular y hexagonal, esférica	---	flavonoides, alcaloides, polifenoles	detección colorimétrica Hg(II)	(Zohora, 2017)
<i>Ziziphus mauritiana</i>	hoja	Ag	AgNO ₃	7-22 nm	Esférica	402 nm	taninos, fenoles, saponinas	detección colorimétrica Hg(II)	(Memon, 2020)
<i>Citrullus lanatus</i> (sandía)	fruto	Ag	AgNO ₃	20-40 nm	Esférica	AgNPs 420 nm Cys-Ag NPs 15 nm	riboflavina, polifenoles, alcaloides, ácido ascórbico, tiamina, niacina	detección colorimétrica de Ni(II)	(Khwannimita, 2017)
		Ag	AgNO ₃	10-50 nm	Esférica	410 nm		detección colorimétrica Cu(II), Hg ²⁺	(Maiti, 2015)
				20 nm	esférica	447 nm		---	(Ndikau, 2017)
<i>Syzygium aromaticum</i>	brote	Ag	AgNO ₃	20-60 nm	Esférica	427 nm	eugenol, estigmasterol	detección colorimétrica Hg(II)	(De, 2020)
		Au	AuCl ₃	35 nm		530 nm	campesterol, sesquiterpenos	detección colorimétrica Cr(VI), Pb(II)	
<i>Camellia sinensis</i>	hoja	Au	HAuCl ₄	50nm, 18 nm	esférica, triangular, hexagonal	529 nm	catecol, cafeína, epicatequina, ácido benzoico	detección colorimétrica Sr(II), Pb(II), Ca(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II)	(Silva, 2019)
<i>Almendra</i>	piel	Ag	AgNO ₃	20-30 nm	Esférica	418 nm	flavonoides, alcaloides, polifenoles	actividad antibacteriana, detección colorimétrica de Fe(II)	(Sadallage, 2020)
<i>Camellia sinensis</i>	hoja	Ag	AgNO ₃	10-40 nm	esférica, esférica	394 nm	catecol, cafeína, epicatequina, ácido benzoico	detección colorimétrica Cu(II), Pb(II), detección de fluorescencia (Rh6G)	(Silva, 2017)
<i>Vigna mungo</i>	semilla	Ag	AgNO ₃	18 nm	Esférica	430 nm	saponinas, taninos, flavonoides	detección colorimétrica Hg(II)	(Choudhary, 2019)

<i>lignosulfonato de sodio</i>	madera	Ag	AgNO ₃	33 nm	Esférica	420 nm	flavonoides, alcaloides, polifenoles	detección colorimétrica Cu(II), Pb(II), Cd(II)	(Modrzejewska, 2020)
		Au	KAuCl ₄	10 nm	esférica, triangular	530 nm		detección colorimétrica Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II)	
<i>Bistorta amplexicaulis</i>	raíz	Ag	AgNO ₃	50-60 nm	Esférica	427 nm	flavonoides, triterpenos, carbohidratos, aminoácidos	detección colorimétrica Hg(II) y Pb(II), degradación de tinte naranja de metilo	(Ahmed, 2020)
<i>Citrus paradisi</i>	fruto	Au	HAuCl ₄	10-90 nm	triángulo, hexágono, esférica	540 nm	narangina, flavonoides	detección colorimétrica Hg(II), Cu(II), Zn(II) y fluorescente Ca(II)	(Silva, 2018)
<i>Catha edulis</i>	hoja	Ag	AgNO ₃	14.8 nm	casi amorfas	450 nm	ácido gálico, caledulinas, triterpenos, esterol	detección colorimétrica de Hg(II)	(Tsegay, 2020)
<i>Citrus limon</i>	jugo	CuO	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	5-20 nm	Esférica	650 nm	flavonoides, alcaloides, polifenoles	detección colorimétrica de Cr(VI)	(Mohan, 2015)
<i>Saponaria Officinalis</i>	raíz	Ag	AgNO ₃	---	Esférica	408 nm	flavonoides, alcaloides, polifenoles	detección colorimétrica de Hg(II)	(Farhadi, 2012)
<i>Musa acuminato</i>	cáscara	CuO	CuSO ₄ ·5 H ₂ O	50- 70 nm	Esférica	280 nm	carotenoides, terpenoides	actividad antibacteriana, detección colorimétrica Hg(II)	(Chaudhary, 2019)

1.6.2. *Opuntia spp.*

El género *Opuntia* pertenece a un grupo de plantas perennes suculentas de la familia *Cactaceae* compuesta por aproximadamente 180 especies distribuidas en el mundo, Guedes (2016), expresa que cerca de unas 100 de estas especies forman parte del paisaje único de México por las condiciones geográficas y climáticas. Sáenz (2006), agrega que, estas especies, endémicas de regiones áridas y semiáridas, son organismos vegetales que se disponen de forma en la que almacenan el agua que necesitan para crecer en condiciones extremas, se aíslan del medio ambiente por gruesas pieles, tienen pocos estomas por unidad de superficie, permanecen cerrados durante el día y abiertos durante la noche, evitando así la pérdida de agua por transpiración durante el día y permitiendo la entrada de dióxido de carbono (CO₂) por la noche, sustancia importante para la fotosíntesis (Sáenz, 2006).

Los frutos de *Opuntia spp*, son principalmente dulces y se llaman tunas, pero la especie *Opuntia joconostle* se caracteriza por producir frutos ácidos, nombre que proviene del

náhuatl xoco=ácido, y nochtli=tuna, el fruto de joconostle es caracterizado por tener un menor tamaño en comparación con la tuna tradicional o dulce (Guedes, 2016). Gómez (2020) y Hayek (2012), resaltan que, los frutos de la especie *Opuntia spp.* son ricos en fenoles solubles, ácido fibra dietética, ácido ascórbico, polifenoles, carotenoides y pigmentos (como las betacianinas) en las frutas, que se asocian en gran medida con beneficios para la salud, incluida por su capacidad antioxidante. García (2017), da a conocer que el uso de estas especies se remonta a la época prehispánica, donde se utilizaban como alimento para animales, consumo de frutas, producción de bebidas y dulces, y como medicina alternativa para tratar enfermedades como la diabetes y la obesidad.

No solo las frutas, sino también las hojas, el cladodio y las flores contienen grandes cantidades de antioxidantes, lo que brinda la oportunidad de estudiar su papel como entidades reductoras de iones metálicos en la biosíntesis de MNPs. En la bibliografía se estudió la síntesis de AgNPs a partir de *O. ficus indica* con diferentes entidades, por ejemplo, Silva (2012), sintetizó AgNPs utilizando como extracto reductor cladodios de *O. ficus indica*, obteniendo un tamaño de partícula de 23 nm y una banda SPR en 398 nm.

Gade (2010), realizó un estudio, con hojas de *O. ficus indica* para la síntesis de AgNPs, obteniendo un tamaño de partícula de 60 - 80 nm con forma esférica principalmente, una estructura fcc y se evidenció su capacidad contra bacterias resistentes a fármacos. Muñoz (2020), reportó la síntesis de AgNPs con tamaño de partícula promedio de 60 - 80 nm de forma esférica, a partir de la fruta de *O. ficus-indica*. Rico (2010), utilizó la planta de *O. ficus-indica* para la síntesis de AuNPs obteniendo una banda de absorción a 540 nm y un tamaño promedio de partícula de 40 nm en forma principalmente esférica. En ambos trabajos la aplicación de las MNPs obtenidas fue de actividad antimicrobiana, pero también se ha demostrado que las AgNPs son efectivas en la determinación de iones metálicos en solución.

Badri (2021), realizó el estudio de la síntesis de nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs), a partir de hojas secas de *O. ficus indica*, ocupando como sal precursora $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a un pH de 6.5, la síntesis se llevó a cabo a una temperatura 80°C obteniendo una distribución de tamaño que varía de 20 - 40 nm, de formas irregulares con forma esférica y algunas se encontraron aglomeradas, evaluó la actividad catalítica.

Soltani (2021), realizó la síntesis de AuNPs con diferentes especies del género *Opuntia spp*, llevándose así la clasificación la síntesis y la optimización para la síntesis de las nanopartículas como el pH, la temperatura, el tiempo de reacción y la relación entre la sal metálica y el jarabe, eligiendo el jarabe del extracto de *Opuntia pycnantha*, las condiciones óptimas fueron a pH de 5.0 y a una temperatura a 60°C ; se reportó un SPR a 540 nm, con un tamaño promedio que se encuentra entre 1 – 5 nm, adicional a esto las AuNPs sintetizadas mostraron un potencial zeta de -19.9 mV. Estos estudios han permitido observar que el contenido de compuestos polifenólicos en las diferentes partes de la planta (cladodios, fruta y hojas), son parte fundamental para la síntesis de MNPs, y su posible aplicación *in situ* en la detección colorimétrica, catálisis, actividad antibacteriana, entre otras.

A partir de los estudios citados en donde se ocupan algunas partes de plantas de *Opuntia spp.*; específicamente se propone el uso de *Opuntia joconostle* como una posible ruta de síntesis de nanopartículas de plata para su estudio en la detección de metales pesados en solución acuosa.

Opuntia joconostle es una especie endémica, especialmente de los estados de Puebla, Estado de México, Hidalgo y Guanajuato, como dato importante esta especie florece de marzo a mayo y tienen frutos abundantemente de junio a agosto, los frutos pueden permanecer hasta por un año en la planta en estado de madurez sin presentar deterioro, además de que a diferencia de la tuna no entran en putrefacción tan rápido (López, 2016). Como se muestra en la **Figura 7**, el fruto se identifica por sus paredes gruesas (epicarpio),

poca pulpa (mesocarpio) y semillas en la parte central (endocarpio) compactada por compuesto mucilaginoso.

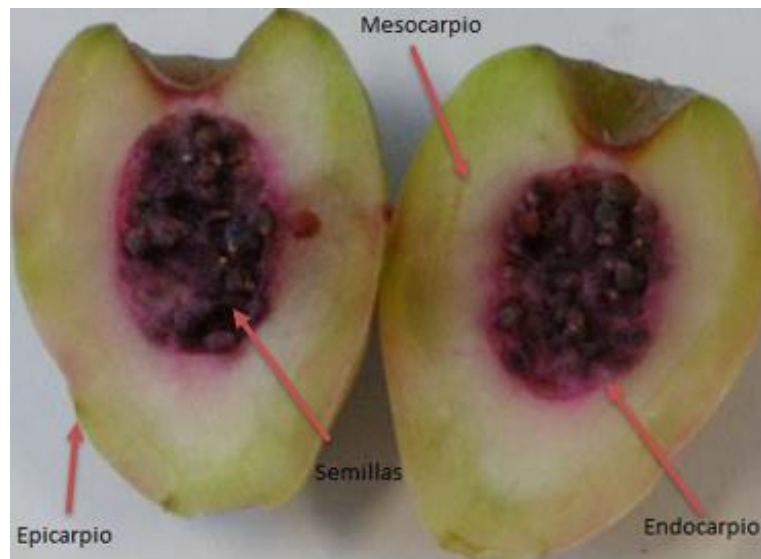


Figura 7. Fruto de *Opuntia joconostle*.

Morales (2009), señala que morfológicamente, los frutos *O. joconostle* son ovalados, esféricos o en forma de pera con un receptáculo (cicatriz de flor deprimida) en el extremo y ahuetes (forman una distribución de espinas en la areola). Morales (2014), enfatiza que el fruto se caracteriza por epicarpio rojo-rosado claro, mesocarpio blanco, endocarpio rojo oscuro, semillas marrones. Canuto (2010), destaca que la cáscara es rica en fibra, minerales fenólicos y betalaína soluble, y tiene una mayor capacidad antioxidante que algunas frutas, como fresas, frambuesas, uvas y peras. Prieto (2016), menciona que las semillas son relativamente ricas en aceite, fibra, almidón y carbohidratos. Adicionalmente Gutiérrez (2020), menciona que el rango de pH es de 2.4 - 4.8 reportado para diferentes variedades de frutos de *O. joconostle*, este pH le da una ventaja siendo debido a que es un factor protector que impide el crecimiento de microorganismos. En la **Tabla 3**, se muestra la composición de dos variantes de fruto de *O. joconostle*.

Tabla 3. Composición nutrimental mineral y antioxidante de dos variedades de *O. joconostle*

	Cuaresmeño	Rosa	Referencia
Humedad en fruta fresca	90.4 ± 0.8	85.9 ± 1.3	(Arias, 2020)
Humedad (mg/100 g dw)	7.2 ± 0.1	8.2 ± 0.2	
Proteína (mg/100 g dw)	4.0	4.8 ± 0.1	
Grasa (mg/100 g dw)	2.5 ± 0.1	11.9 ± 0.1	
Total de azúcares solubles (mg/100g dw)	9.8 ± 0.7	29.9 ± 0.5	(Arias, 2020)
Sacarosa	1.5 ± 0.2	6.3 ± 0.1	
Fructosa	1.5 ± 0.4	8.0 ± 0.3	
Glucosa	6.8 ± 0.2	15.6 ± 0.2	
Fibra total dietética (mg/100 g dw)	30.8 ± 0.7	36.8 ± 0.9	(Arias, 2020)
Fibra soluble	8.2 ± 0.4	5.8 ± 0.4	
Fibra insoluble	22.6 ± 0.4	31.0 ± 0.6	
Ácidos orgánicos (mg/100 g dw)	20.8	17.0	(Arias, 2020)
Ácido málico	1.3	2.9	
Ácido cítrico	18.9	13.6	
Acido fumárico	0.1	0.1	
Acido oxálico	0.6	0.5	
Vitamina C	723.1 ± 16.0	320.2 ± 7.5	
Acido ascórbico	169.4 ± 2.7	385.5 ± 6.1	
Ácido dehidroascórbico	337.6 ± 10.8	150.8 ± 6.1	
Minerales (mg/100 g fw)			(Fernández, 2021)
Ca	0.143 ± 0.07	N/D	
Mg	0.081 ± 0.003	N/D	
Fe	0.060 ± 0.006	N/D	
K	0.126 ± 0.0027	N/D	
Zn	0.0030 ± 0.0001	N/D	

Osorio (2011), menciona que el contenido de estos compuestos depende no solo del genotipo de la especie, sino también de las condiciones ambientales de crecimiento. Los principales fenoles y flavonoides que forman parte de la composición de cada parte del fruto de *Opuntia joconostle*, se muestran en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Contenido de flavonoides y fenoles en diferentes partes de la fruta de *O. joconostle*. Pericarpio, mesocarpio, endocarpio ($\mu\text{g/g fw}$) (Osorio, 2011).

	Pericarpio	Mesocarpio	Endocarpio
Ácido ascórbico	287.4 ± 2.7	385.5 ± 6.1	120.84 ± 2.5
Ácido protocatecuico	107.8 ± 0.45	49.0 ± 0.001	3.1 ± 0.001
Ácido 4-hidroxibenzoico	28.3 ± 0.0001	12.9 ± 0.007	N/D
Ácido cafeico	96.9 ± 0.001	N/D	N/D
Ácido vainílico	14.8 ± 0.02	7.1 ± 0.05	N/D
Ácido siríngico	4.10 ± 0.02	8.7 ± 0.04	N/D
Rutina	N/D	N/D	22.7 ± 0.001
Quercetina	8.0 ± 0.03	N/D	N/D

Por todo lo previamente documentado, se sugiere que la presencia de estas biomoléculas en el extracto de la fruta puede actuar como agente reductor y estabilizante en la biosíntesis de AgNPs, mediante el uso de disoluciones de nitrato de plata (AgNO_3) como agente precursor de iones Ag^0 .

1.7. Nanopartículas de plata (AgNPs)

La plata es un metal de transición del grupo 11 con número atómico 47, se le llama metal noble porque no se oxida tan fácilmente como el hierro; no obstante, es químicamente activo, dúctil, tiene la conductividad eléctrica más alta de cualquier metal ($6.30 \times 10^7 \text{ S/m}$), una alta conductividad térmica (406.0 W/Km), pero su precio impide su uso intensivo en aplicaciones eléctricas, generalmente se encuentra en forma de aleación y con diferentes propiedades, tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), que como su nombre lo indica tiene una celda unidad cubica con átomos en cada vértice y en el centro de cada cara del cubo.

La nanotecnología continúa permitiendo estudios extensos de las propiedades fisicoquímicas relacionadas con el tamaño y la forma de las partículas a nanoescala. Las AgNPs se han estudiado ampliamente por sus actividades antibacterianas, antifúngicas, catalíticas e insecticidas en la industria textil incorporándolas a las fibras y sirviendo como sensores de iones metálicos en soluciones acuosas.

La polidispersidad de las AgNPs es a menudo una característica si se biosíntetizan a partir de extractos de plantas, principalmente debido a la diferente composición de biomoléculas en los extractos, pero se observó anteriormente que no es un obstáculo para su uso como sensor colorimétrico de iones metálicos, dado que esta propiedad depende principalmente de la afinidad de las moléculas de la superficie de las nanopartículas por los iones metálicos, la respuesta óptica puede cambiar con la constante dieléctrica, la forma, el tamaño y las interacciones partícula-partícula, la interacción de las partículas con la luz incidente ocurre de diferentes maneras, las soluciones coloidales de AgNPs pueden tener diferentes colores debido a la interacción del espectro de absorción (Silva, 2017).

Alghoraibi (2020), reportó la síntesis de AgNPs usando hojas de *Eucalyptus camaldulensis* (comúnmente conocido como eucalipto acanelado; como se muestra en la **Figura 8a**, donde se aprecia un SPR de 450 a 475 nm y puede verse que, la intensidad de absorción aumenta con el tiempo de reacción, debido a la concentración de AgNPs sintetizadas. Además, el color cambia de amarillo claro a amarillo parduzco conforme el tiempo transcurre, se observa también un ensanchamiento de los picos, indicando una amplia distribución de tamaños. En la **Figura 8b**, a partir de las micrografías SEM, se puede ver que se reportaron nanopartículas con forma esférica de tamaño promedio aproximado de 28 nm, con cierta agregación debido al método de síntesis utilizado.

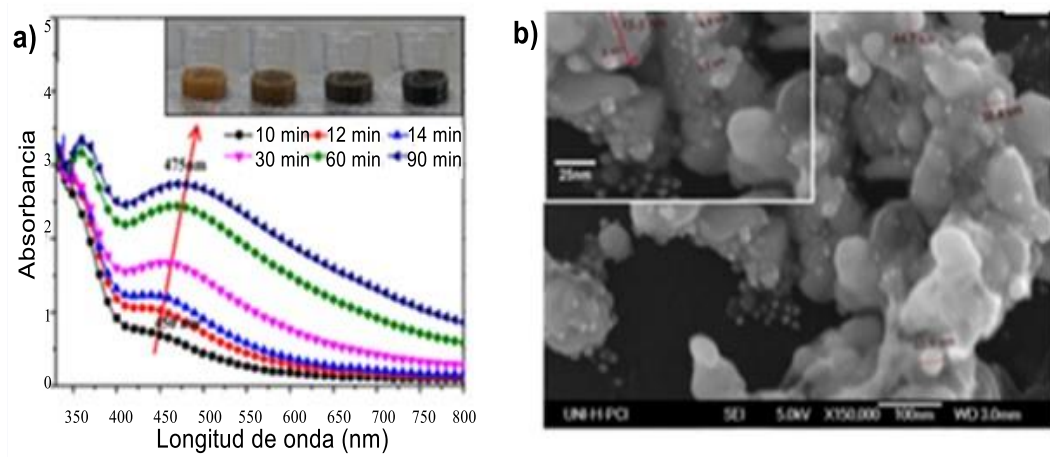


Figura 8. a) Espectro UV-Vis siguiendo la síntesis a diferentes tiempos, b) Imagen obtenida mediante SEM de AgNPs mediada por *Eucalyptus camaldulensis* (Alghoraibi, 2020).

Nouri (2020), investigó la ecosíntesis de AgNPs, utilizando extracto de hoja de *Mentha aquatica*, rescatando una diferente distribución de tamaño dependiendo del método ocupado en la síntesis, en la **Figura 9a y b**, se observa que la aplicación de ultrasonido puede lograr un tamaño esférico más pequeño (8 nm) y una monodispersidad más grande en comparación con el método hidrotermal. La **Figura 9c** muestra las diferentes distribuciones de tamaño de las nanopartículas sintetizadas. Posteriormente, se investigó la actividad antibacteriana de las AgNPs contra bacterias Grampositivas y Gramnegativas, confirmando que la reducción del tamaño de partícula permite una mayor superficie disponible para la interacción entre AgNPs, aumentando así el efecto antimicrobiano.

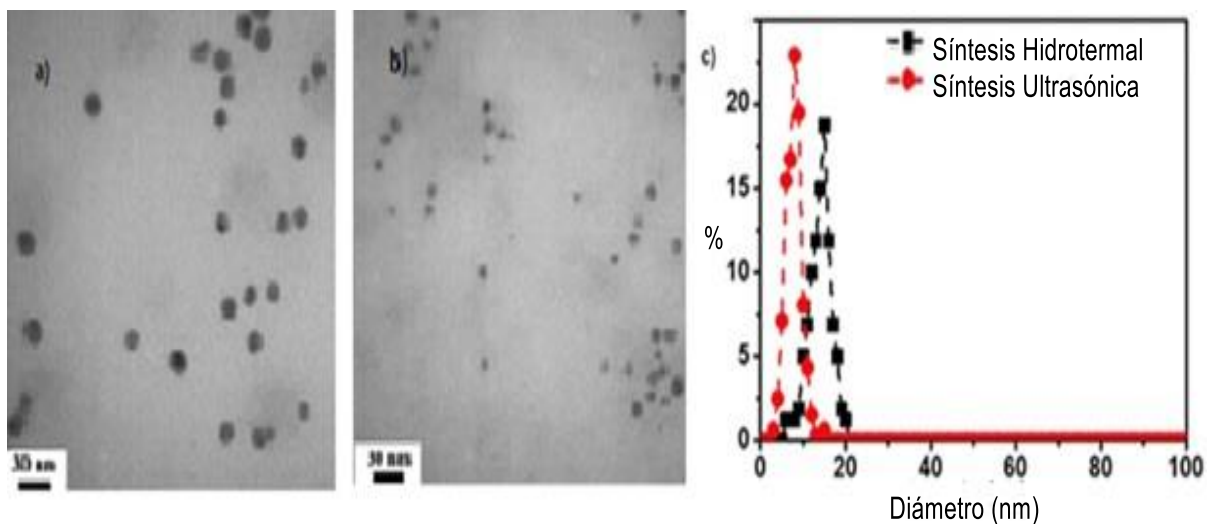


Figura 9. Imágenes de TEM de AgNPs sintetizadas mediante a) Método hidrotermal, b) Método ultrasónico, c) Distribución de tamaño de AgNPs (Nouri, 2020).

Sadalage (2020), realizó la síntesis de AgNPs empleando como agente reductor y pasivante el extracto de piel de almendra, se obtuvo una distribución de tamaño en un rango de 20 a 30 nm con formas esféricas con estructuras fcc mostrando los planos cristalinos con índices de Miller (111), (200), (220) y (311) que caracterizan a dicha estructura. En este estudio se buscó la optimización de los parámetros de la síntesis mostrando que las condiciones de síntesis optimas son, una concentración de precursores en una relación de extracto de piel de almendra 4:1.1 mM de AgNO_3 , pH 6 y el tiempo incubación durante 10 min a 70 °C. Estas

reacciones se controlaron visualmente con un cambio de color de amarillo claro a marrón anaranjado, en la **Figura 10** se observa el SPR característico a 418 nm.

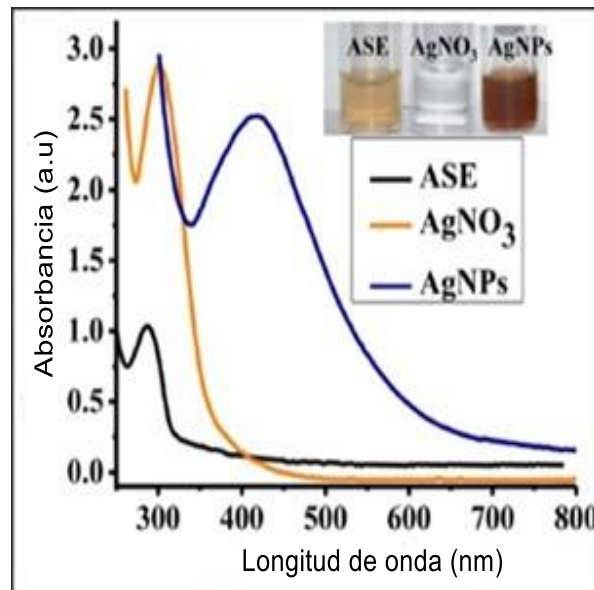


Figura 10. Espectro de cambio de color inicial ASE: extracto de piel de almendra, AgNO₃ y AgNPs (Sadalage, 2020).

En la **Figura 11** se muestra el estudio de detección colorimétrica de iones frente a 20 iones diferentes, permitiendo una respuesta colorimétrica a partir de 245 ppm frente al ion Fe(II) y una identificación plasmónica debido al cambio de la banda de absorción. La prueba de actividad antibacteriana contra bacterias gramnegativas y positivas representativas demostró que las AgNPs exhiben una buena actividad antibacteriana y pueden aplicarse para el control de infecciones debidas a bacterias gramnegativas.

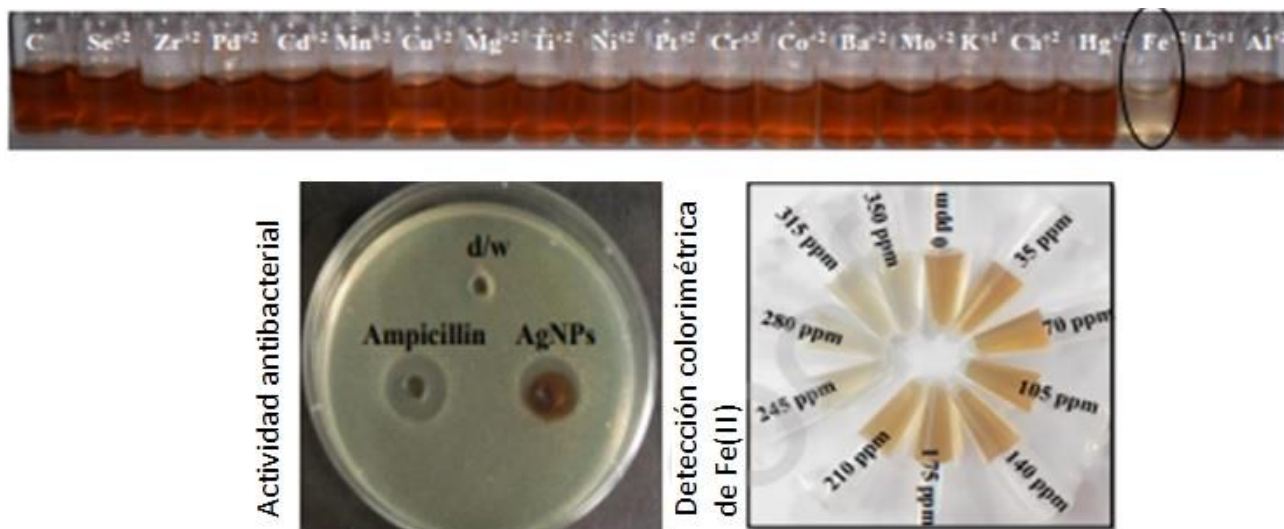


Figura 11. Aplicación de detección colorimétrica en la detección del ion Fe(II) y bacteriana de AgNPs (Sadlage, 2020).

La naturaleza química de las biomoléculas que rodean a las nanopartículas es el factor clave en la detección plasmónica selectiva de iones metálicos. El mecanismo propuesto en el estudio se propone que la detección se lleva a cabo debido a una desestabilización coloidal y formación de agregación rápida, con un cambio de SPR que resulta ser selectiva y sensible frente al ion Fe(II).

De (2020), realizó la síntesis de AgNPs con extracto de *Syzygium aromaticum* optimizando las condiciones de síntesis, se obtuvo un SPR en 427 nm y permitió la detección de Hg(II), mostrando una sensibilidad mínima de 10 mM. En la **Figura 12**, se esquematiza el mecanismo que se propuso, en donde los iones Hg(II) alejan la capa de la superficie de las nanopartículas lo que facilita la reacción de redox entre el ion Hg(II) y Ag^0 lo que explica el cambio de color en solución de amarillo a transparente y es posible que sea debido al diferente potencial de reducción de los iones (E°).

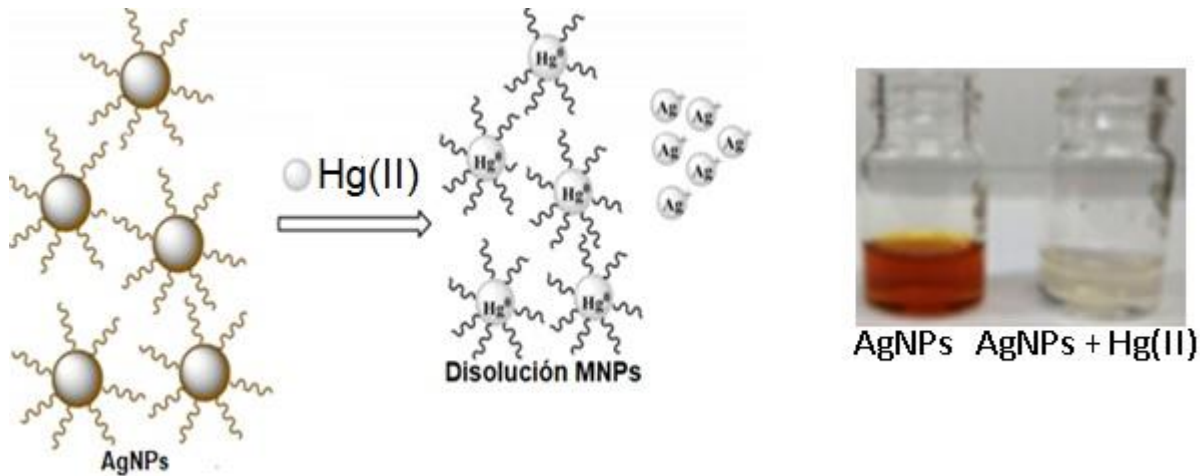


Figura 12. Representación esquemática del mecanismo propuesto, redox en la detección de Hg(II) (De, 2020).

1.8. Propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas

Conforme el tamaño de los materiales cambia de macroscópico a nanométrico, algunas propiedades se vuelven aún más pronunciadas, como lo es el aumento de área superficial que modifica las propiedades principalmente mecánicas y ópticas. Una de las propiedades ópticas más interesantes de las nanopartículas metálicas se observa en el intervalo de las longitudes de onda correspondiente al visible y se denomina resonancia de plasmón superficial (SPR, por sus siglas en inglés), a la oscilación colectiva de los electrones de la superficie de la nanopartícula ocasionada por la interacción con la luz, y se refleja a través de ondas (Belmares, 2013), (**Figura 13**).

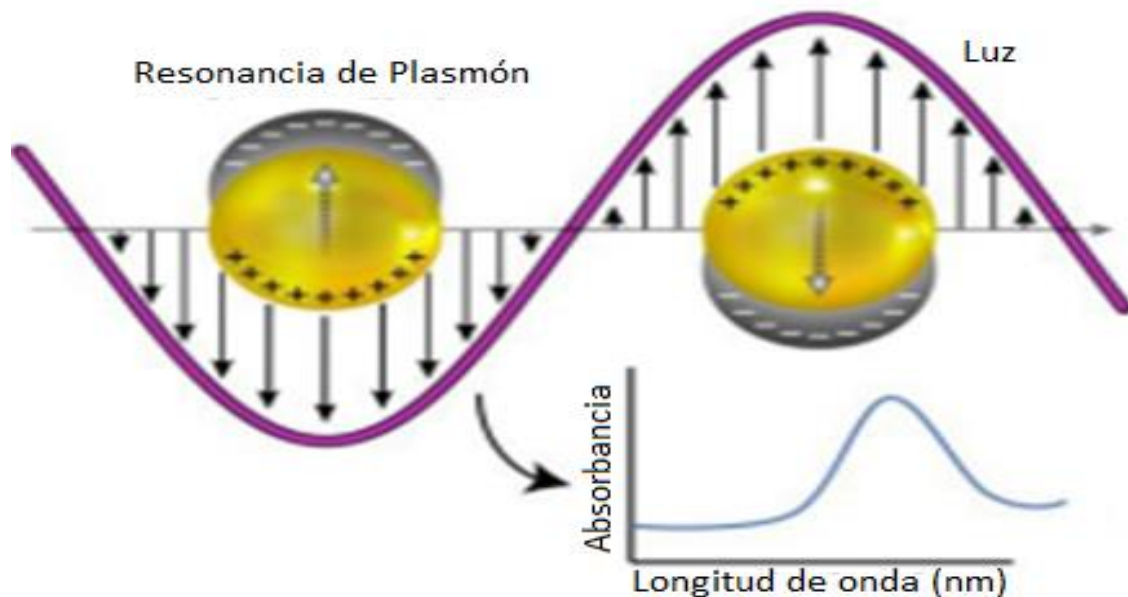


Figura 13. Ilustración esquemática de resonancia de plasmón superficial (Masson, 2020).

Kasani (2019), menciona que solo los metales con electrones libres como plata oro, cobre, y los metales alcalinos tienen plasmón en el espectro visible, causando tales colores intensos. La longitud de onda de oscilación depende de varios factores, incluyendo el tamaño de partícula, forma, la naturaleza del medio en que se encuentren y la distancia promedio entre partículas metálicas vecinas.

Masson (2020), sostiene que debido a las propiedades ópticas de sensores plasmónicos estas MNPs son ideales para el diseño de dispositivos pequeños, integrados y portátiles que se pueden emplear *in situ* para la detección de analitos relevantes en áreas como las ciencias ambientales, enfermedades infecciosas, alimentos y aplicaciones industriales en donde es necesaria una respuesta rápida o un monitoreo continuo en donde las técnicas estándares de laboratorio no son adecuadas y los dispositivos portátiles se encuentran en una posición ideal para abordar este desafío.

1.9. Nanopartículas como sensores de iones metálicos en agua

El incremento en las actividades tecnológicas e industriales ha generado un aumento de la contaminación por metales pesados en los ecosistemas ambientales lo que ha causado un grave problema mundial, sabiendo que estos no son biodegradables. A lo largo del tiempo se han establecido diferentes métodos analíticos convencionales para el monitoreo de metales pesados como: arsénico, plomo, cadmio, mercurio, cobalto, cromo, hierro y zinc, se han empleado técnicas como cromatografía líquida, espectroscopia de absorción atómica (AAS), electroforesis capilar (CE), espectroscopia UV-vis, espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XFS), voltamperometría de separación anódica (ASV), entre otras. Sin embargo, Budeli, (2020) hace mención de que estas técnicas de análisis tienen algunas limitaciones como: separación de muestra, limpieza, requerimiento de personal capacitado de la técnica y el costo del instrumento empleado.

De (2020), realizó la síntesis de AuNPs a partir del brote de *Syzygium aromaticum* (clavo), con un SPR a 530 nm, en la **Figura 14**, se muestra el mecanismo propuesto de formación de complejos con Cr(VI) o Pb(II) y las moléculas que se encuentran alrededor de las nanopartículas, también se determinó la sensibilidad mínima a 0.25 mM y 1 mM, respectivamente. Con la adición de estos iones se observó un cambio de color de rojo en presencia de Cr(VI) y un color rosado con la adición de Pb(II).

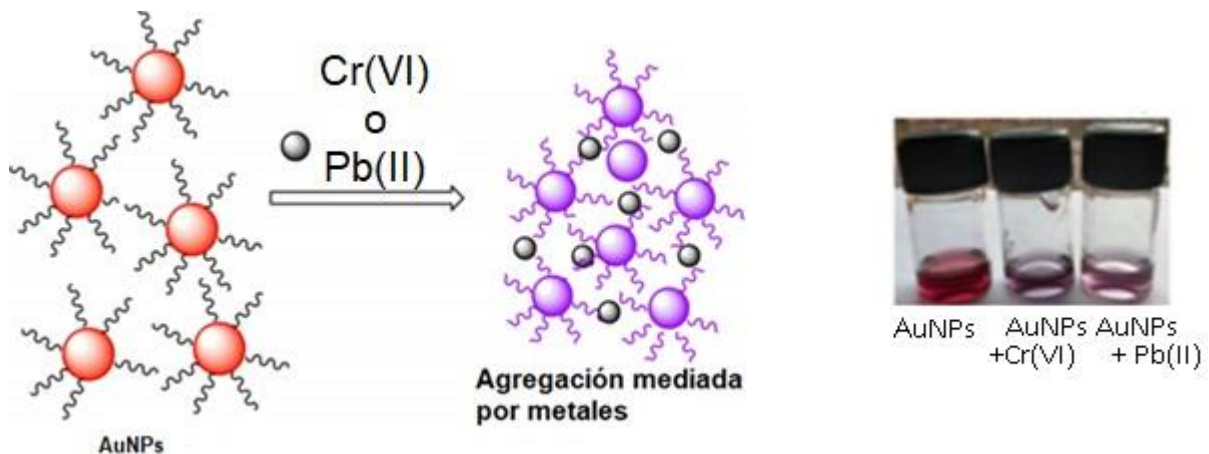


Figura 14. Representación esquemática del mecanismo de agregación en la detección de Cr(VI) y Pb(II) (De, 2020).

Silva (2019), publicó la síntesis de AuNPs usando como agente reductor y estabilizante extracto de *Citrus paradisi*. Realizó el estudio colorimétrico frente a iones metálicos encontrando que tienen la capacidad selectiva para detección de Hg(II), Ca(II) y Zn(II) por SPR, además en el estudio de la fluorescencia para detección de metales iónicos resultó tener buena sensibilidad para detección de Ca(II), Cu(II) y Pb(II) en solución acuosa. El mecanismo propuesto de la formación de complejo metal-ligante (agente de protección) que conduce la agregación de AuNPs, este mecanismo se muestra en la **Figura 15**.

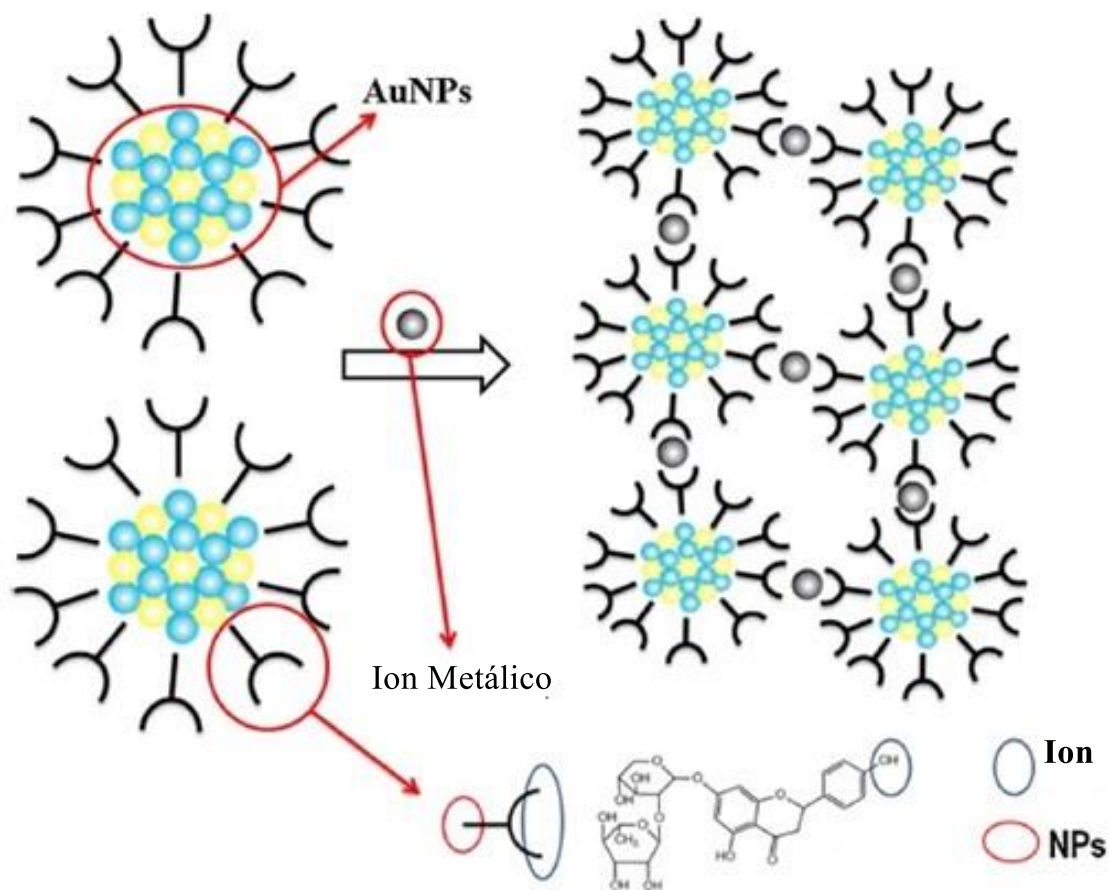


Figura 15. Representación esquemática de la formación del complejo metal-ligando que conduce a la agregación de nanopartículas (Silva, 2019).

La posible explicación del mecanismo de sensado de iones metálicos en solución es que la presencia de estos iones desestabiliza la solución coloidal de las nanopartículas formando aglomerados (compuestos coordinados), provocando con ello un cambio de color en la

solución ya sea en la región visible o en la región del ultravioleta. La **Figura 16** muestra cambios de color que presentan las soluciones de las nanopartículas frente a los iones metálicos.

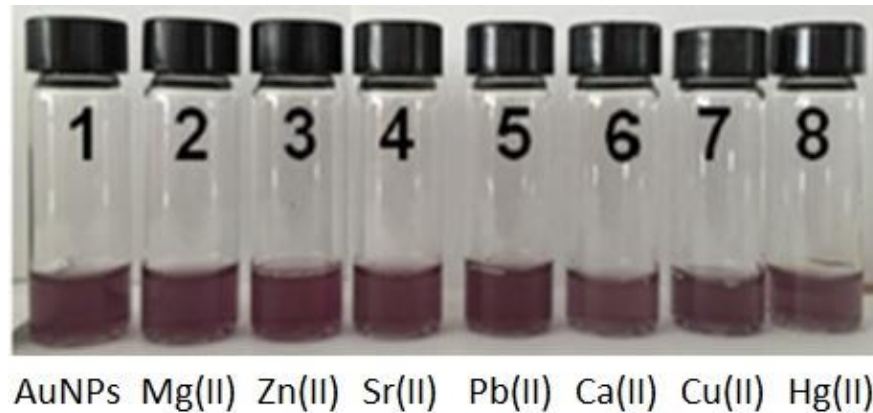


Figura 16. Imagen de suspensiones de AuNPs después de estar en contacto con solución acuosa de iones metálicos en una concentración 10^{-3} M (1:1 v / v) (Silva, 2019).

Silva (2017), reportó la síntesis de AuNPs mediante el uso de *Camellia sinensis*, obteniendo diferentes formas esféricas con tamaño promedio de 18 nm, triangulares con tamaño lateral promedio de 50 nm y hexagonales, en la **Figura 17** se observa la diferencia de color provocado por la agregación de las nanopartículas.

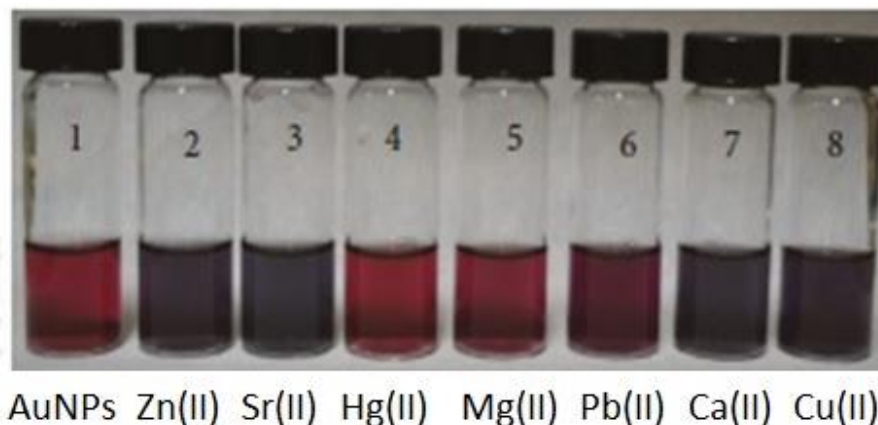


Figura 17. Imagen de viales que tienen AuNPs y los diferentes iones metálicos analizados, (Silva, 2017).

Los ensayos colorimétricos se basan en el cambio de color de la solución coloidal, el cual ocurre cuando las nanopartículas cambian de partículas a agregados, los grupos presentes en la superficie de las AuNPs que actúan como agentes estabilizantes, son los responsables de la formación de los agregados mediante interacciones ligando-metal (formando complejos), lo que provoca un cambio de color en la solución coloidal como se muestra en la **Figura 17**.

La adición de los diferentes iones metálicos en este experimento provocó un cambio de color visible de rosa a violeta-grisáceo, esto ocurrió solo frente a los siguientes iones: Zn(II), Sr(II), Ca(II) y Cu(II), este comportamiento es atribuido a la formación de complejos y posterior agregación de AuNPs, atribuido a la afinidad química, a través de interacciones electrostáticas, de los restos en las biomoléculas que rodean las nanopartículas hacia los correspondientes iones metálicos. Se observó que el cambio depende de la concentración de los iones en la solución coloidal. La comparación de los resultados de la detección demuestra que la naturaleza química de las biomoléculas que rodean a las AuNPs biogénicas es un factor clave en la detección plasmónica y la selectividad de los iones metálicos acuosos divalentes. Los estudios realizados de sensibilidad demostraron que una solución 10^{-3} M es óptima para la detección de iones y que concentraciones más bajas impiden la formación de complejos entre las AuNPs e iones metálicos apagando así la SPR.

Rai (2013), expresa que contrariamente a las técnicas convencionales, los nanosensores muestran mayor selectividad, sensibilidad, alto límite de detección, buen límite de cuantificación, detección *in situ* y rendimiento mejorado, agregando que si son derivados de las rutas verdes son materiales económicos, estables, biocompatibles y no tóxicos que ofrecen ventajas superiores, debido a sus propiedades excepcionales; se continúa investigando ampliamente las MNPs en la detección de metales pesados en ensayos de colorimetría y fluorescencia como técnicas de detección.

Capítulo

2

CAPÍTULO 2: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

En el presente trabajo de investigación se emplearon diferentes técnicas de caracterización para evaluar la síntesis y las principales propiedades fisicoquímicas de las MNPs, estas técnicas permiten la identificación y determinación de tamaño, morfología y composición química. Las técnicas que se emplearon en este proyecto son: Espectroscopía UV-Vis, Espectroscopía del Infrarrojo, Microscopía de Transmisión, a continuación, cabe destacar que estas no son las únicas técnicas de caracterización. A continuación, se describen las características principales de cada una de las técnicas ocupadas en esta investigación.

2.1. Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis)

Es también llamada espectrofotometría UV-Vis, esta técnica estudia las interacciones que suceden entre la radiación y la materia. García (2016), enfatiza su aplicación en la determinación cualitativa de muestras bioquímicas, cambios de color, análisis de semiconductores, identificación de metales en compuestos de coordinación y el seguimiento de la cinética de procesos químicos y biológicos.

Un espectrofotómetro funciona comparando la relación de intensidad de un haz láser incidente con la intensidad del haz transmitido tras interactuar con la muestra, debido a las transiciones electrónicas que sufren las moléculas en el espectro de luz, abarcando un intervalo amplio de energías (frecuencias) por lo tanto de las longitudes de onda en la región visible (entre 400 – 700 nm) y la región ultravioleta (entre 180 – 380 nm) (Ade, 2017).

Peest, (2017), menciona que las muestras analizadas por espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases y sólidos también pueden medirse (Perez, 2021). Para medidas cuantitativas la Ley de Lambert-Beer es usada para establecer la concentración de ciertos analitos (material absorbente), midiendo la intensidad de la luz

incidente (I_0) y la intensidad de la luz transmitida (I_1) que se encuentra en cubetas o celdas transparentes teniendo un camino óptico (l), medido en cm, la concentración del analito (c), y así determinar el parámetro de absorbancia A (cantidad de luz absorbida por la muestra en solución) o de transmitancia T (cantidad de luz que pasa por la muestra). En la **Figura 18** se representa el fundamento de Ley de Lambert-Beer.

$$A = -\log T = \log I_0/I_1 = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Ecuación de la Ley de Lambert-Beer

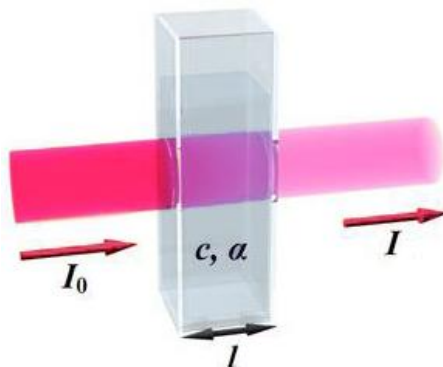


Figura 18. Representación gráfica del fundamento utilizado en la espectrofotometría por la ley de Lambert-Beer (Hernández, 2002).

El coeficiente de absorción (ε) depende de la longitud de onda y el gráfico resultante es característico de cada muestra que representa las propiedades electrónicas de esta (Skoog, 1992), como es el caso de la presencia de AgNPs con una banda de absorción correspondiente al SPR de entre 390 - 420 nm, y Au encontrado entre 500 - 520 nm aproximadamente.

Las partes principales de un espectrofotómetro son una fuente de radiación que debe ser continua y de una intensidad constante con la longitud de onda, pueden dividirse en fuentes térmicas en las que la radiación se produce en altas temperaturas (como un filamento de Tungsteno), o fuentes que su radiación se genera por descargas eléctricas a través de los gases (típicamente una lámpara de deuterio), seguido de un monocromador o filtro que produce un haz de radiación de pureza espectral (ancho de banda estrecha).

Los elementos principales de un monocromador son: a) una rejilla de entrada, que permite determinar un haz de radiación policromática entrante, b) un elemento dispersante, que puede ser un prisma o una red, y c) la rejilla de salida. Después la muestra se coloca en una celda transparente llamada cubeta, hecha generalmente de cuarzo para evitar alguna interacción de la muestra con la cubeta, aunque si la muestra lo permite también puede ser de plástico; posteriormente, un detector para medir la energía radiante transmitida a través de la muestra y que convierte las señales luminosas a eléctricas (Olsen, 1990). Los detectores usados pueden ser células fotovoltaicas, fototubos y tubos fotomultiplicadores (Universidad, 2021). En la **Figura 19** se observa un esquema de los componentes principales del equipo UV-Vis.

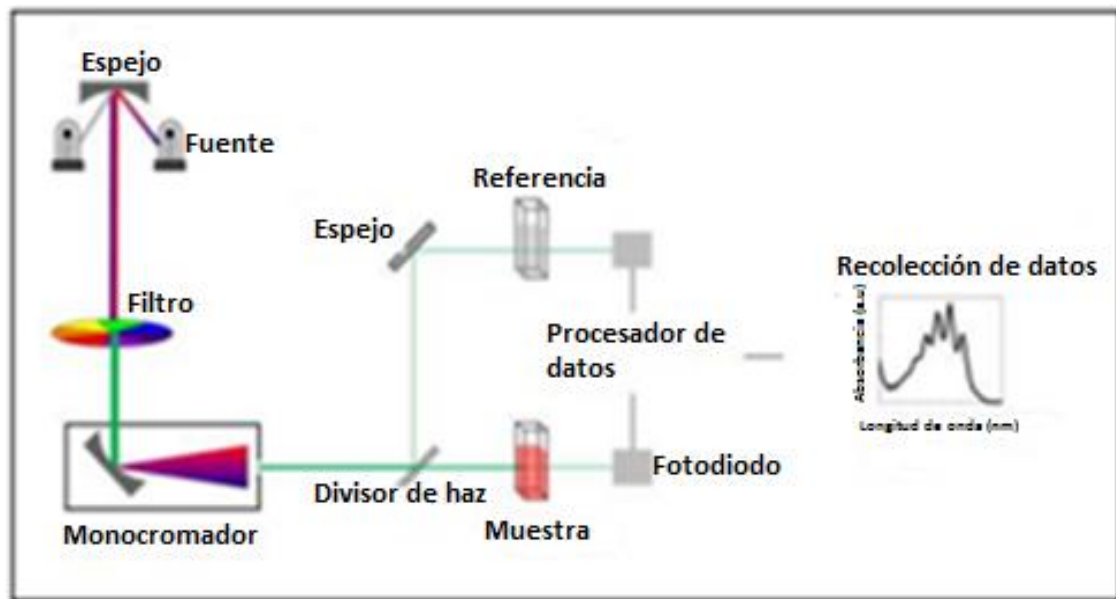


Figura 19. Esquema de los componentes principales del equipo UV-Vis (Yu, 2009).

Cuando la radiación interactúa con la materia ocurren varios fenómenos tales como: reflexión, dispersión, absorción, etc. (García, 2011). La absorción de energía de la partícula depende del material del que se constituye, de su forma y tamaño además del medio en que esté suspendida, esto debido a las gráficas de correlación entre absorbancia y longitud de

onda de la espectrofotometría, característica interesante que evidencia la señal plasmónica de las MNPs.

La posición y forma de la banda de absorción depende de los siguientes factores:

- Efecto de tamaño: La interacción del campo eléctrico con las MNPs es diferente dependiendo de la dispersión de tamaño de estas, como se observa en la **Figura 20a**. García (2011), detalla que, cuanto mayor es la dispersión de tamaño, más ancha será la banda de absorción, cuando el tamaño de la partícula decrece, la longitud de onda máxima de la banda se desplaza a longitudes de onda más cortas y la agregación provoca una disminución de la intensidad de banda, además de la posible aparición de hombros a longitudes de onda mayores.
- Efecto de forma: La síntesis verde de MNPs genera polidispersidad, principalmente la síntesis biológica a partir de extractos de plantas, está es representada como una distribución de tamaño y forma, la dispersión de tamaño induce una ampliación de la absorción, como se muestra en la **Figura 20b**, en donde García (2011), menciona un ejemplo de AgNPs con tamaño promedio de 10 nm y una dispersión de ± 4.2 nm, en donde el FWHM, de la banda de absorción del SPR es aproximadamente 3 veces menor al de las nanopartículas de 10 nm con una distribución de tamaño de ± 8.5 nm, por lo tanto, determinar el tamaño de las nanopartículas solo a partir del FWHM de la banda de absorción no es posible, pero es una aproximación del tamaño.
- Acumulación de carga en la superficie de las partículas: Si se tiene un producto con una forma diferente a esferas la acumulación de carga es diferente dependiendo de la forma, la señal del plasmón podría desplazarse, intensificarse o disminuirse dependiendo de en qué relación de aspecto se tome la medición de SPR en la partícula, como se observa en la **Figura 20c**.

- Medio circundante: Tiene dos efectos sobre este proceso de excitación de las nanopartículas, la función dieléctrica y la polarización del medio (acumulación de carga en la superficie de la partícula), como se observa en la **Figura 20d**, en donde se evidencia un desplazamiento en la longitud de onda en el plasmón superficial, tomando en cuenta que la ruta a utilizar en este estudio es la verde, las MNPs se encuentran cubiertas por las biomoléculas que evitan su aglomeración, estos agentes de protección también influyen en el entorno de las nanopartículas, la fuerza de enlace entre las nanopartículas y las moléculas inducen un efecto extra.
- Interacción de las MNPs: La interacción desplaza la longitud de onda del SPR, cuando las nanopartículas están dispuestas en geometrías particulares, se pueden crear interferencias que permiten el ajuste de la banda de excitación de las nanopartículas, la SPR requiere que todos los electrones reciban el mismo campo eléctrico, de lo contrario el movimiento de electrones es heterogéneo y, como se observa en la **Figura 20e**, provoca una acumulación de carga dentro del volumen de la partícula y aumenta las fuerzas eléctricas dando como resultado una amortización adicional a las oscilaciones.

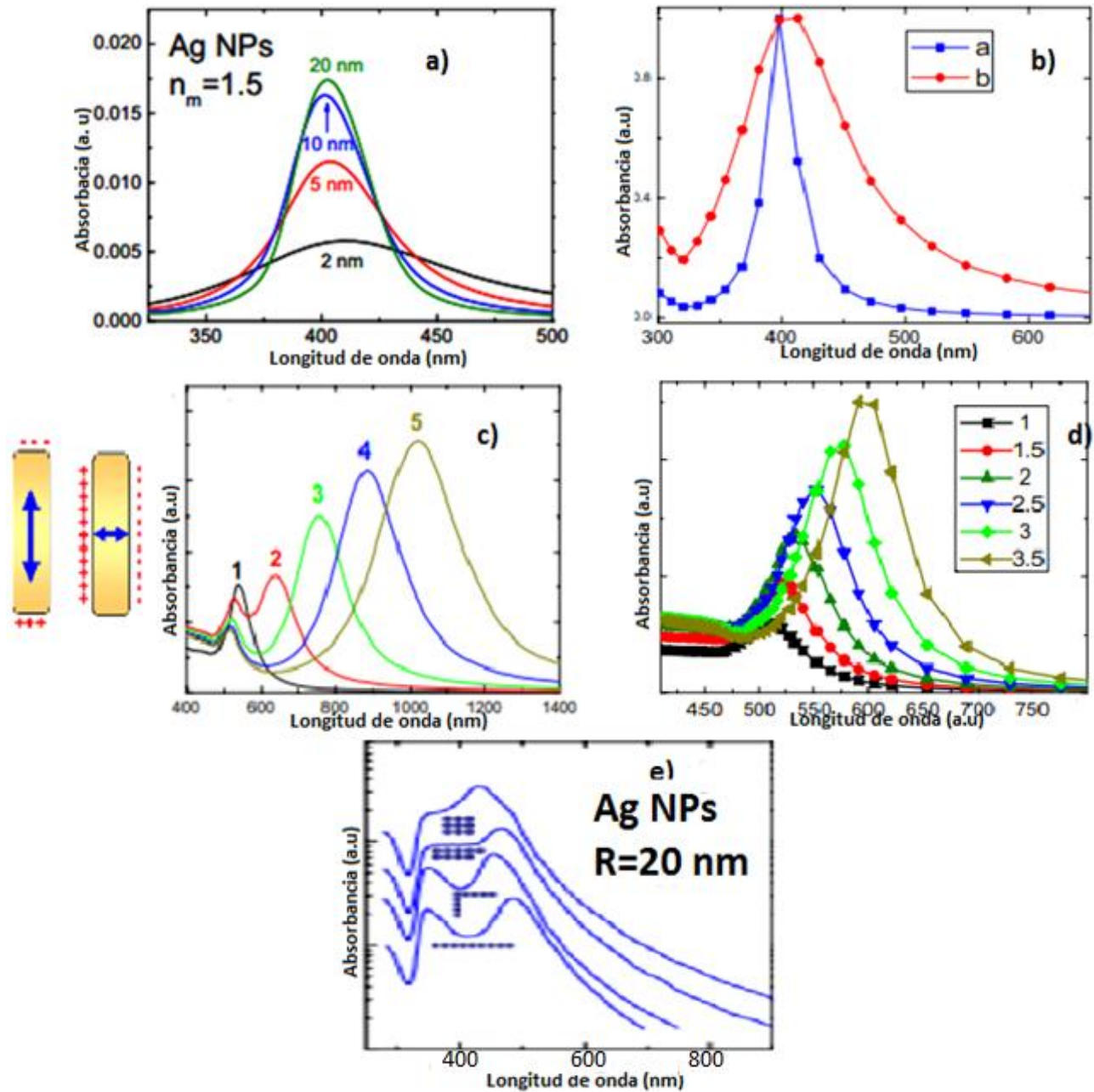


Figura 20. Efectos en la forma y posición de la banda SPR debidos a: a) Tamaño de partícula, b) Forma de la partícula, c) Acumulación de carga en la superficie, d) Medio dieléctrico circundante, e) Interacción entre partículas (García, 2011).

Preparación de muestras: La preparación es sencilla además de que es una técnica no destructiva y permite seguir la formación de las MNPs. Antes de cada medición se limpia la cubeta o celda de plástico o cuarzo de 1 cm de longitud de paso óptico, se emplea un blanco con el mismo disolvente y/o solución que se emplea en la preparación de la muestra, posteriormente se toma una muestra y se coloca en la cubeta de cuarzo o plástico, después

se coloca en el equipo, en caso de que se requiera se realizan diluciones, estas se realizan empleando el mismo disolvente empleado en la solución o agua desionizada dependiendo de los resultados que se busquen.

2.2. Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Es una técnica de caracterización cualitativa y no destructiva que permite conocer información sobre la identidad de estructuras moleculares, identificación de sustancias puras y enlaces formados mediante la identificación de grupos funcionales esto debido a que se basa en el hecho de que las moléculas tienen diferentes frecuencias a las cuales rotan o vibran, es decir, que los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales) y estas frecuencias vibracionales son determinadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular y para que un modo vibracional se active al infrarrojo. Para absorber radiación infrarroja una molécula debe sufrir un cambio neto dipolar cuando vibra o gira, el momento dipolar está determinado por la magnitud de la diferencia de carga y por la distancia entre los centros de carga (Skoog, 1992). La **Tabla 5** representa las regiones el espectro de infrarrojo, se divide en tres y son las siguientes:

Tabla 5. Regiones del espectro infrarrojo, tabla realizada a partir de información de fuente (Skoog, 1992)

Región	Intervalo de longitud de onda (μm)	Intervalo de Número de onda (cm^{-1})	Característica
Cercano	0.78 – 2.5	12800 – 4000	Puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas
Medio	2.5 – 50	4000 – 200	Vibraciones fundamentales y estructura rotacional.
Lejano	50 – 1000	200 – 10	Adyacente a la región de microondas.
Más utilizada	5.5 – 15	4000 – 670	Intervalo en espectros de infrarrojo

En cada espectro aparecen una serie de bandas o picos a determinadas frecuencias de radiación y para cada compuesto es único como una “huella dactilar” por lo que para diferentes estructuras no se tendrá el mismo patrón de bandas, producidas como resultado

de las distintas transiciones energéticas que se producen en las moléculas al pasar de unos estados vibracionales y rotacionales a otros. Gómez, (2006), concuerda con que la forma habitual para estos espectros está representada en las ordenadas por la intensidad de absorción o transmisión frente al número de onda (cm^{-1}) o de longitud de onda en abscisas (nm). El modo más sencillo de identificar un compuesto a partir de su espectro de infrarrojo es comparando su espectro con el de otros compuestos puros.

La posición en los átomos no se encuentra estática dentro de la molécula, esta energía no es suficiente para provocar transiciones electrónicas, solo vibracionales por lo que se encuentran cambiando de manera continua como consecuencia de vibraciones y rotaciones diferentes de los enlaces en la molécula (Mondragón, 2017). Las moléculas diatómicas simples, tienen solo un enlace, el cual se puede estirar, moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces y las vibraciones pueden ser conjugadas llevándolo a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características relacionadas con grupos químicos particulares y tienen localizaciones e intensidades específicas dentro del espectro de infrarrojo, encontrando comúnmente que las sustancias inorgánicas (compuestos organometálicos) y orgánicas pueden vibrar de 6 formas distintas como se muestra en la **Figura 21**.

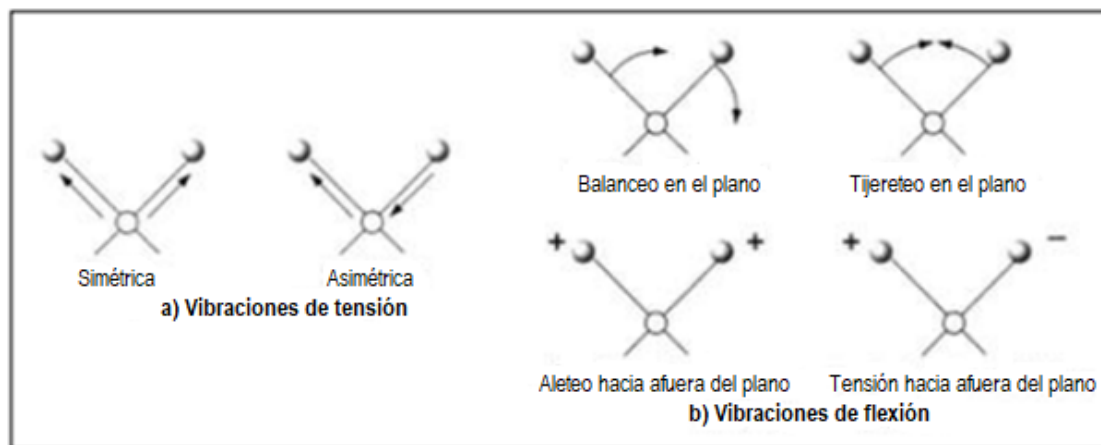


Figura 21. Tipos de vibraciones moleculares a) Vibraciones de tensión, b) Vibraciones de flexión (Olsen, 1990).

La instrumentación del equipo de infrarrojo cuenta con una fuente de energía radiante continua en esta zona del espectro (como el emisor incandescente de Nernst, un filamento incandescente o una fuente láser de CO₂), un selector de longitud de onda, un contenedor de muestra y un detector de radiación infrarroja (pueden ser térmicos, piroeléctricos o fotoconductores) (Skoog, 1992). En la **Figura 22** se observa el esquema de un espectrómetro infrarrojo. El análisis se lleva a cabo colocando la muestra en una celda, donde se somete a la fuente de luz infrarroja, realizándose un barrido desde las longitudes de onda de 4000 cm⁻¹ hasta 600 cm⁻¹, dependiendo del intervalo de interés.

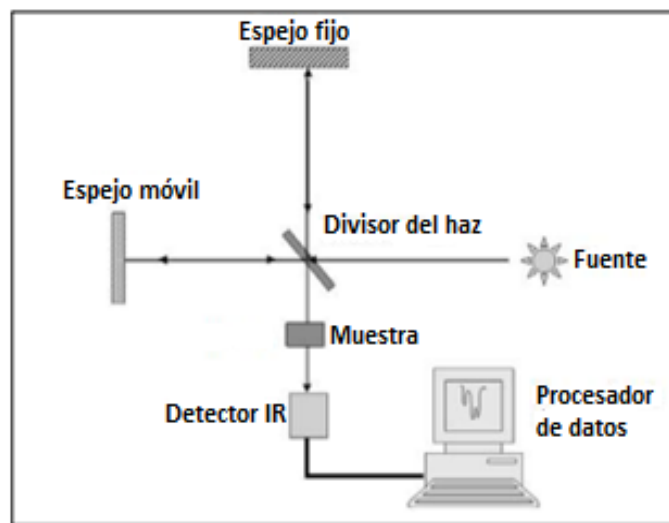


Figura 22. Esquema del espectrómetro infrarrojo (Willard, 1986).

Los equipos de infrarrojo están disponibles comercialmente como espectrofotómetros dispersivos de red, fotómetros no dispersivos y los espectrofotómetros de transformada de Fourier. Los primeros dos generalmente equipados con detectores térmicos y piroeléctricos y por el contrario los instrumentos de transformada de Fourier tienen detectores fotoconductores. Los espectrómetros de transformada de Fourier permiten solventar algunas limitaciones de los instrumentos dispersivos, particularmente el lento barrido para lo que se emplea un dispositivo óptico conocido como interferómetro que sustituye al tradicional monocromador, es la parte fundamental de este instrumento gracias al cual se obtiene un interferograma (Skoog, 1992).

Un espectrómetro por Transformada de Fourier consta de 3 elementos básicos: Fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector. En la **Figura 23** se observa un esquema del espectrómetro infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés). La función del interferómetro es que cuando el haz de la fuente llega a este, se divide mediante un espejo semipermeable en dos haces parciales que se reflejan en dos espejos, uno fijo y otro móvil, que posteriormente vuelven al espejo y se recombinan, la intensidad de señal que llega del detector después de atravesar la muestra es representada como la función de la diferencia en la trayectoria de los dos haces (retardo), llamado interferograma que es la representación de la intensidad frente al tiempo (Hernández, 2002).

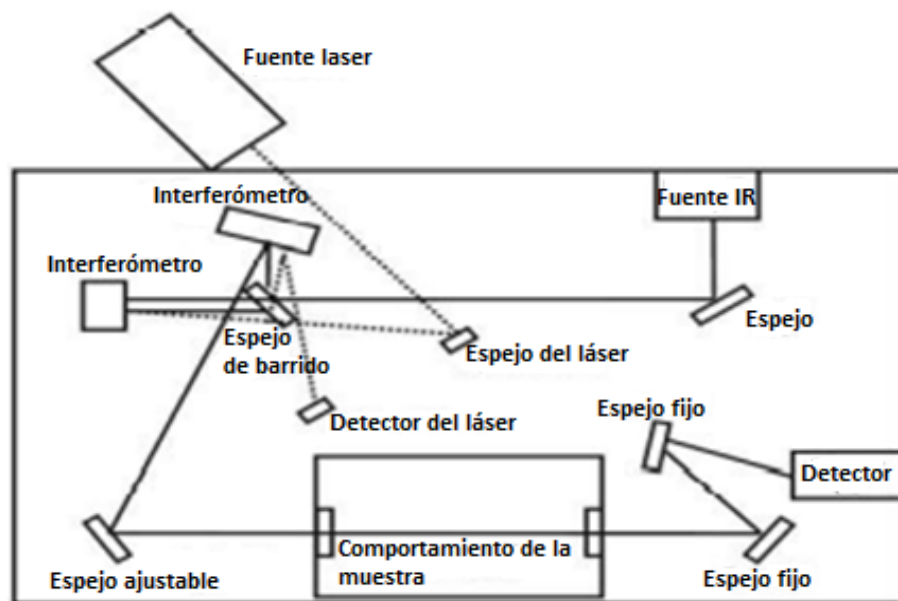


Figura 23. Esquema del espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (Willard, 1986).

El uso principal de esta técnica de caracterización en MNPs es para la caracterización de superficie detectando especies químicas enlazadas a la superficie y monitorear reacciones producidas con los agentes reductores y estabilizantes también en la superficie.

Preparación de la muestra: Las muestras analizadas pueden ser líquidas y sólidas, es una técnica de caracterización no destructiva y requiere poca o nula preparación de la muestra.

- Muestras sólidas: se pulveriza la muestra hasta que el tamaño de la partícula sea inferior a la longitud de onda de radiación (aproximadamente $>2\mu\text{m}$) para evitar efectos de dispersión, posteriormente se forma una mezcla con bromuro de potasio (KBr) y se forma una tableta transparente. O también pueden las muestras pueden ocuparse directamente dependiendo del equipo con el que se cuenta.
- Muestras líquidas, la muestra se disuelve en un disolvente orgánico no polar como tetracloruro de carbono (CCl_4) para la región de $4000 - 1330 \text{ cm}^{-1}$, o sulfuro de carbono (CS_2) para la región de $1330 - 625 \text{ cm}^{-1}$, pero debido a su alta toxicidad se puede reemplazar el CCl_4 por diclorometano (CH_2Cl_2) o tetracloroetano ($\text{CCl}_2\text{-CCl}_2$) y el CS_2 por n-hexano o n-pentano que tienen una toxicidad menor. Es conveniente enfatizar que el agua debe ser retirada de la muestra siempre que sea posible, esto debido a que tiene una fuerte absorción en la región del infrarrojo.

2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Es una herramienta importante para la caracterización estructural de materiales nanoestructurados, TEM al igual que SEM se basa en el bombardeo de la muestra con un haz de electrones de alta energía, solo que este caso la muestra es atravesada por algunos electrones produciendo diferentes tipos de interacciones y señales, una parte del haz de electrones es transmitida y otra parte se dispersa, estos sucesos son captados y reflejados por los lentes de proyección permitiendo la formación de imágenes en donde los electrones difractados y transmitidos proporcionan información morfológica y también cristalográfica de la muestra (UPV, 2021). Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una distribución repetitiva de un conjunto de átomos, dando lugar a un patrón de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados), aportan información sobre la orientación y estructura de los cristales

presentes. En TEM se examina una gran parte de la muestra contrario a SEM que explora la superficie punto por punto.

Los principales componentes del equipo de TEM son: el sistema de alto vacío, que permite el camino libre a los electrones, que para TEM es mucho mayor que SEM el requerido, la fuente de electrones que emite los electrones que colisionan y atraviesan a la muestra, generalmente es de tungsteno o LaB_6 y tiene la forma en “V” al cual se le aplica un alto voltaje provocando el desprendimiento de los electrones, el voltaje varía de entre 20000 – 300000 V. El sistema de lentes que permite que los electrones sean dirigidos y enfocados, posteriormente las lentes electromagnéticas impedirán la dispersión y dirigen al haz de electrones, una vez atravesada la muestra, las lentes de proyección forman una imagen ampliada y no invertida de la muestra, para que finalmente los electrones impacten la pantalla fluorescente que transforma la imagen electrónica en una imagen visible. En la **Figura 24** se muestra un esquema del principio básico de la técnica.

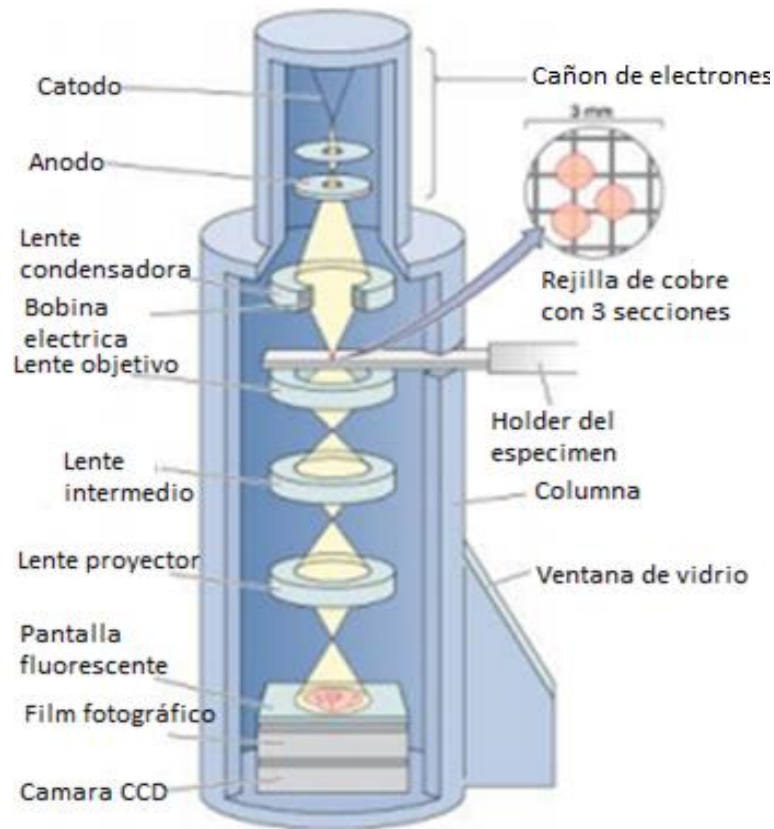


Figura 24. Esquema de técnica TEM (LINAN, 2017).

Debido a que el haz atraviesa la muestra, esta debe ser suficientemente delgada con un espesor no mayor a 200 nm y un diámetro de 3 mm. La información obtenida es una imagen con distintas intensidades de gris correspondientes al grado de dispersión de los electrones incidentes.

Derivado de la interacción entre el haz de electrones y la muestra se pueden obtener señales de:

- **Electrones transmitidos o no dispersados:** Son los que atraviesan la muestra sin interactuar con ella y son inversamente proporcionales al grosor de la muestra además producen las zonas más claras o brillantes de la imagen de transmisión.

- **Electrones dispersados elásticamente:** Son los electrones que son desviados de su trayectoria original por los átomos de la muestra, pero, sin pérdida de energía, y posteriormente transmitidos a través de ella. Si el material es cristalino los electrones son desviados en un ángulo definido por la longitud de onda del haz y la distancia entre los planos atómicos de la muestra (Ley de Bragg), proporcionando el patrón de difracción característico de la muestra. La interferencia de estos electrones con los transmitidos aumenta el contraste y son necesarios para obtener imágenes de alta resolución (HR-TEM), como se observa en la **Figura 25** obtenida por HR-TEM.

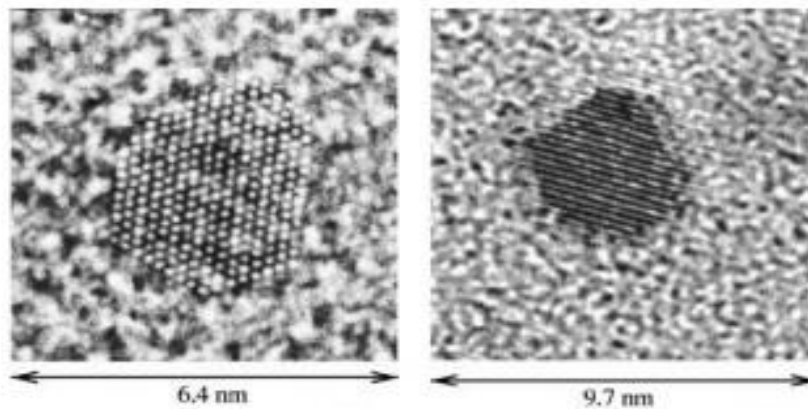


Figura 25. Imagen obtenida por HR-TEM (Valencia, 2021).

- **Electrones dispersados inelásticamente:** Son los electrones que son desviados de su trayectoria original por los átomos de la muestra con pérdida de energía, estos electrones son nuevamente transmitidos o dispersados; los electrones que son dispersados elásticamente por segunda vez forman las llamadas líneas de Kikuchi y son de suma importancia para el estudio de estructuras cristalinas, además de ser utilizados en espectroscopía por pérdida de energía de electrones (EELS), permitiendo conocer la naturaleza de los enlaces dentro de la muestra y los elementos presentes.

Preparación de las muestras: Las muestras deben ser suficientemente delgadas para que los electrones puedan atravesar. Antes de analizar se debe asegurar que la muestra fue lavada y secada con el fin de evitar subproductos no deseados, teniendo la muestra seca se muele para la obtención de un polvo muy fino, de este polvo se disuelve aproximadamente 1 mg de muestra en este caso de MNPs, se toma una gota de la suspensión coloidal y se coloca sobre rejillas de cobre recubiertas con una capa de carbono, posteriormente se dejan secar y se analizan.

En la **Figura 26** se muestra un esquema comparativo de los diferentes microscopios, tanto óptico como, TEM y SEM. Si comparamos una fuente del microscopio óptico que es luz luminosa y una fuente de electrones como un filamento de tungsteno para microscopio de SEM o TEM, descubrimos que una fuente de electrones permite una mayor resolución a escalas nanométricas.

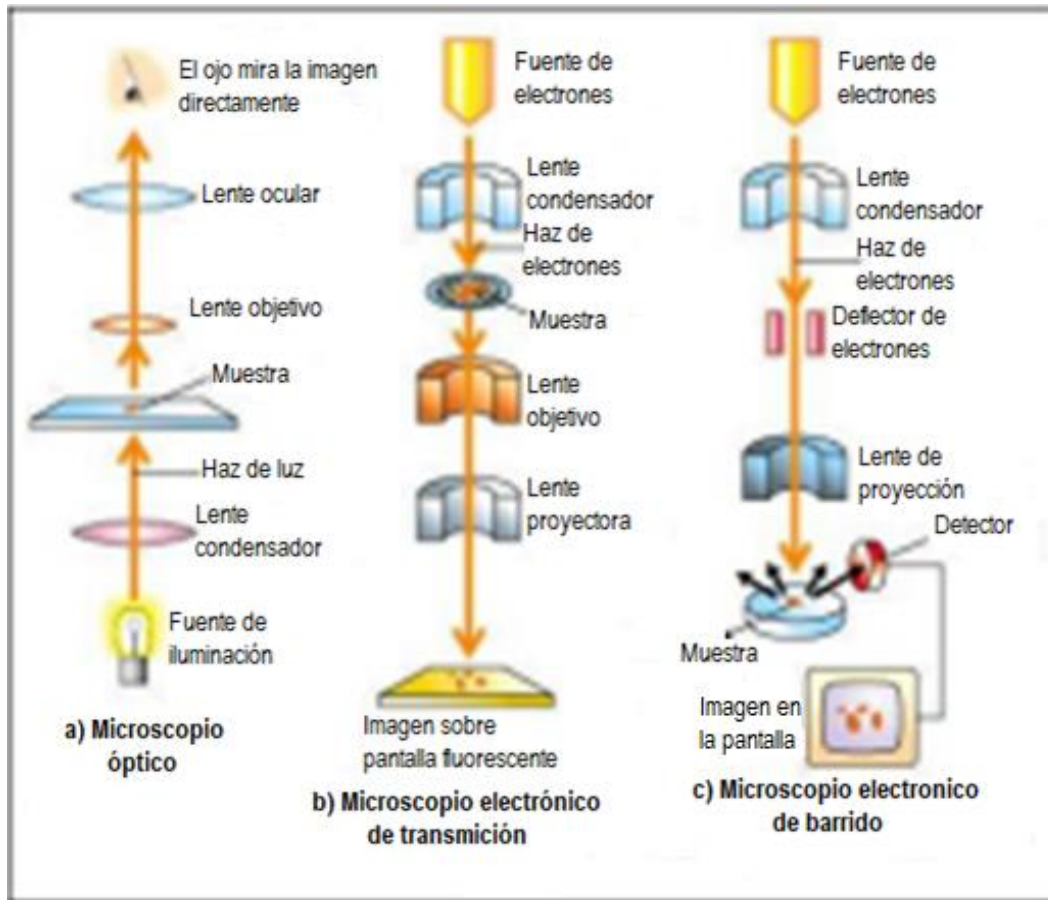


Figura 26. Esquema comparativo de a) Microscopio óptico, b) Microscopio electrónico de transmisión, c) Microscopio electrónico de barrido (Mathews, 2002).

Capítulo

3

CAPÍTULO 3: JUSTIFICACION, HIPOTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Justificación

La contaminación debida al incremento de las actividades tecnológicas, industriales y el uso diario del agua; causa que los metales pesados ingresen al ambiente, una consecuencia de los metales pesados en los ecosistemas es su potencial bioacumulación comprometiendo la salud de los seres vivos. Actualmente es necesario el constante monitoreo de estos metales, en el agua potable, los alimentos, los fluidos biológicos, entre otros.

Los métodos habituales para el análisis de la concentración de metales pesados en el medio incluyen espectroscopia de Absorción Atómica, Electroforesis Capilar y Espectroscopía UV-Vis, etc. Pero tiene algunos inconvenientes largos procedimientos de preparación de muestras, instrumentos costosos en su mayoría, además de que no se cuenta con dispositivos portátiles para la detección *in situ* y se requiere de personal calificado. Como alternativa para la detección rápida de analitos en solución es la colorimétrica basada en el fenómeno de resonancia de plasmón de superficie (SPR), especialmente de los metales de acuñación, i.e. Au, Ag o Cu, y se tiene como ventajas alta sensibilidad y selectividad, además de ser primordialmente sencillos.

Por otra parte, las MNPs sintetizadas biológicamente mediante extractos de plantas ofrecen un amplio campo de investigación en esta aplicación debido a que las biomoléculas que estabilizan las nanopartículas son las que permite al mismo tiempo permiten su uso como sensores colorimétricos para la detección de metales pesados, puesto que estas biomoléculas presentan afinidad por los cationes o aniones metálicos, adicionalmente le confieren cierta selectividad debido a que no todas las moléculas son afines al mismo ion metálico.

3.2. Hipótesis

Es posible la obtención biogénica de AgNPs empleando como agente reductor y pasivante *Opuntia joconostle*, y estas nanopartículas podrán detectar, colorimétricamente, metales pesados en agua.

3.3. Objetivos

3.3.1. Objetivo General

Evaluar las propiedades de detección colorimétrica de metales pesados de AgNPs biosintetizadas con *Opuntia joconostle*.

3.3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar AgNPs mediante extracto acuoso de *Opuntia joconostle* como biorreductor.
- Evaluar las propiedades opticas de las AgNPs biogénicas sintetizadas, como criterio para dar seguimiento a la formación de las nanopartículas.
- Evaluar la composición química, el tamaño y la morfología de las AgNPs mediante Microscopía Electrónica.
- A través de la agregación de las AgNPs biogénicas en solución acuosa llevar a cabo la de detección colorimétrica de iones metálicos: As(V), Co(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II), Fe(II), Zn(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II).

Capítulo

4

CAPÍTULO 4: DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. Materiales y reactivos

Los reactivos que se utilizaron para el desarrollo del presente proyecto de tesis fueron: Extracto de fruto de *Opuntia joconostle*, nitrato de plata (AgNO_3) como agente precursor del ion para la formación de las nanopartículas, sales solubles en agua de metales pesados como sulfato de cobre (CuSO_4), nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), cloruro de zinc (ZnCl_2), acetato mercurico ($\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), cloruro de hierro (FeCl_2) y dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), de la marca Sigma-Aldrich, los reactivos son de pureza analítica y se emplearon sin alguna purificación adicional.

El fruto de *Opuntia joconostle* se obtuvo de las siguientes coordenadas 19°42'30.4" N - 99°47'15" W, en el municipio de Jocotitlán, Estado de México. La taxonomía de la planta de *O. joconostle* es la siguiente:

Reino: *Plantae*

División: *Magnoliophyta*

Clase: *Magnoliopsida*

Orden: *Caryophyllales*

Familia: *Cactaceae*

Especie: *Opuntia joconostle*

4.2. Síntesis y caracterización

4.2.1. Preparación de extracto de fruto de *Opuntia joconostle*

El extracto de *O. joconostle* se preparó de la siguiente manera: Se maceraron con ayuda de un mortero ágata 10 g de mesocarpio de fruta, a la que posteriormente se le adicionaron 90 mL de agua desionizada; se agita la mezcla por 20 min. La solución obtenida es filtrada para

eliminar los sólidos suspendidos con papel Whatman No. 41; finalmente es almacenada en refrigeración para emplearla posteriormente en la síntesis de las nanopartículas. Cabe resaltar que este método para la extracción de principios activos del fruto no requirió el uso de energía calorífica, es decir, de hacer una infusión, y es la primera vez que se ocupa el fruto de *Opuntia joconostle* en la síntesis de AgNPs, en la **Figura 27** se presenta el esquema de la metodología de obtención del extracto acuoso de *O. joconostle*.

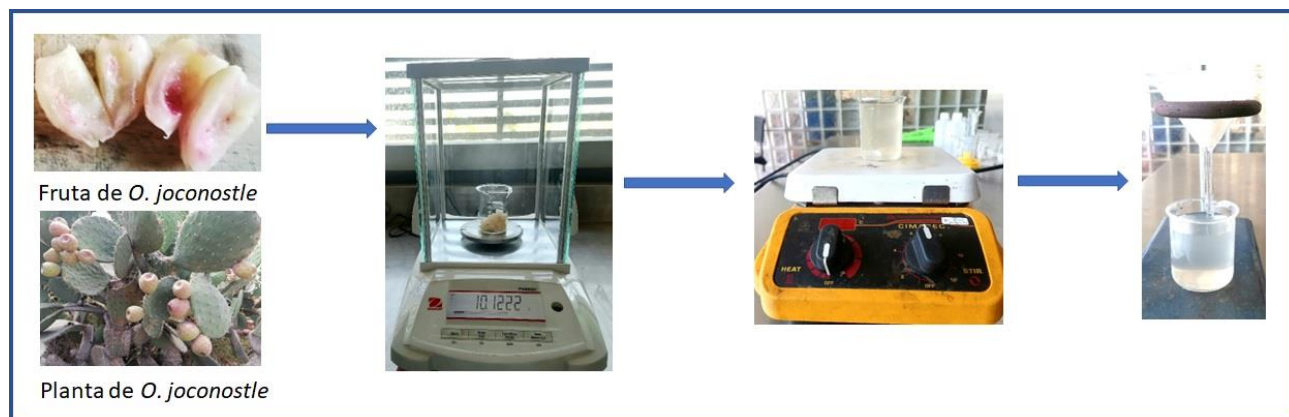


Figura 27. Esquema de la metodología de obtención del extracto acuoso de *Opuntia joconostle*.

4.2.2. Síntesis de AgNPs usando el extracto de fruto de *Opuntia joconostle*

Preparación de solución de AgNO_3 : En un vidrio de reloj se pesan 0.169 g de AgNO_3 ; se disolvieron en agua desionizada y se afora a 100 mL en un matraz volumétrico. Se toma una alícuota de 10 mL de dicha solución y se afora a 100 mL. La solución final resultante con la que se trabaja tiene una concentración 10^{-3} M.

En la **Tabla 6** se muestra el diseño de experimentos llevado a cabo que permitió conocer la mejor relación de condiciones de trabajo para la obtención de las AgNPs biogénicas.

Tabla 6. Diseño de experimentos para la obtención de AgNPs.

Número	Volumen del extracto de <i>O. joconostle</i> . (mL)	Volumen de solución de AgNO ₃ , 10 ⁻³ M. (mL)	Volumen de NH ₄ OH al 30%. (mL)	Volumen de agua desionizada para mismo volumen final. (mL)	Volumen final. (mL)
1	1	1	0	2	4.0
2	2	1	0	1	4.0
3	3	1	0	0	4.0
4	1	1	0	2	4.0
5	1	2	0	1	4.0
6	1	3	0	1	4.0
7	1	1	0.5	1.5	4.0
8	2	1	0.5	1.0	4.0
9	3	1	0.5	0.5	4.0
10	1	1	0.5	1.5	4.0
11	1	2	0.5	1.0	4.0
12	1	3	0.5	0.5	4.0
13	1	1	1.0	1.0	4.0
14	1	2	1.0	0	4.0
15	1	1	1.0	1.0	4.0
16	2	1	1.0	0	4.0

Para este diseño de experimentos, en primer lugar, se mantuvo constante el volumen ocupado de AgNO₃ con concentración 10⁻³ M en 1 mL, y se fue incrementando el volumen del extracto de *O. joconostle* preparado de 1, 2 y 3 mL; después se hizo lo contrario mantener el volumen constante de extracto de *O. joconostle* y el volumen de AgNO₃ ocupado se incrementó, ambas metodologías quedaron con un pH de entre 5 – 6; la siguiente condición a considerar que se modificó fue el pH, para ir incrementando el pH se

adicionaron diferentes volúmenes de una solución NH_4OH al 30% para subir el pH a 7 y 9, de igual manera, una serie manteniendo constante el volumen de AgNO_3 y otra manteniendo constante el volumen de extracto de *O. joconostle*. Estos experimentos fueron realizados siempre a temperatura ambiente y a un mismo volumen final; finalmente se compararon todos los resultados obtenidos de las muestras analizadas por espectroscopía UV-Vis. Las condiciones experimentales de los mejores resultados se muestran en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Composición volumétrica de soluciones de AgNPs.

Letra	Volumen del extracto de <i>O. joconostle</i> . (mL)	Volumen de solución de AgNO_3 , 10^{-3} M. (mL)	Volumen de NH_4OH al 30%. (mL)	Volumen de agua desionizada para mismo volumen final. (mL)	Volumen final. (mL)
a	1	1	0	2.0	4.0
b	2	1	0	1.0	4.0
c	1	1	0.5	1.5	4.0
d	2	1	0.5	0.5	4.0
e	1	1	1	1.0	4.0
f	2	1	1	0	4.0

4.2.3. Caracterización de las AgNPs obtenidas

4.2.3.1 Espectroscopía UV-Vis

El análisis de UV-Vis fue realizado a temperatura ambiente en el espectrofotómetro Marca: Thermo-Scientific, Modelo: Evolution 220, con resolución de 1 nm, ubicado en el Laboratorio de Materiales del Centro Conjunto de Química Sustentable UAEM-UNAM. Se utilizaron celdas de cuarzo para el estudio. El barrido se hizo desde 250 a 800 nm. Las AgNPs presentaron una señal característica SPR en un rango de 380 a 430 nm. Después de preparar las soluciones a estudiadas y mencionadas en 4.2.2. se siguió el avance de reacción obteniendo los espectros 24 h después de la síntesis. Para estas lecturas se utilizó un blanco de agua desionizada, además de ser necesario limpiar las celdas de cuarzo entre

cada lectura.

4.2.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Para esta técnica se dejó secar una muestra de 2 mL de extracto de *O. joconostle* a temperatura ambiente, con el fin de evitar que la banda característica del grupo –OH que se encuentra entre 3300 y 3150 cm^{-1} interfiera con la observación de las demás bandas. De las AgNPs sintetizadas, 2 mL de la composición volumétrica identificada con la letra b de la **Tabla 7**, se dejaron secar a temperatura ambiente y también se analizaron por Espectroscopía de Infrarrojo, posteriormente se realizó una comparación de ambos espectros. El equipo usado es de la marca Bruker, con accesorio Platinum ATR (Attenuated Total Reflectance), Modelo: Tensor 27, ubicado en el Centro Conjunto de Investigación Química Sustentable UNAM-UAEM.

4.2.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta técnica permite corroborar la presencia, la morfología y el tamaño de las AgNPs, ya evidenciadas mediante espectroscopía UV-Vis. Las muestras se tomaron de las AgNPs sintetizadas de la composición volumétrica identificada con la letra **b** de la **Tabla 7**; se prepararon poniendo una gota de la suspensión coloidal de AgNPs en rejillas de cobre revestidas con carbón, se dejaron secar por un periodo promedio de 24 h, cubriéndolas para evitar impurezas. El equipo usado para los análisis TEM fue un Microscopio Electrónico de Transmisión de la marca JEOL, modelo 2010, con filamento de LaB_6 , operado a 200 kV que se encuentra en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UNAM-UAEM.

4.2.4. Evaluación de las AgNPs como posibles sensores

Para la evaluación de las nanopartículas sintetizadas como sensores colorimétricos, se prepararon soluciones acuosas de metales pesados: Cu(II), As(VI), Co(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II), Mg(II), Fe(II), Zn(II), Cr(VI) a una concentración de 100 ppm, siendo concentraciones que se encuentran en un rango de concentración de 10^{-4} M, en estudios previamente reportados se comenta que la mínima concentración de iones metálicos detectado es 10^{-3}

M (Silva, 2018), esto debido a que a concentraciones menores se apaga el fenómeno de SPR, pero para este estudio se trabajó con una concentración a partir de 100 ppm en todas las soluciones de los iones, esto se realizó para saber cuál es la mínima concentración que se puede detectar. Silva (2017), menciona que no todos los iones son sensibles a la formación de agregados y esto depende principalmente de la afinidad que tengan las biomoléculas que están en la superficie de las nanopartículas con el ion metálico analizado.

Para la realización de este estudio se colocó en un vial un volumen de 1 mL de la solución coloidal de las AgNPs sintetizadas, en este caso se prepararon 10 viales por los 10 iones metálicos a analizar. Posteriormente, a cada vial que ya contenían las AgNPs se le adicionó 1 mL de solución de cada ion metálico por separado, y se agitó cada vial, seguido de un análisis en Espectroscopía UV-Vis, para determinar si hubo cambio en la señal atribuida a SPR de las AgNPs sintetizadas, y los resultados se analizaron y compararon.

Para el caso de los iones Hg(II) y del Cr(VI), se realizó una curva de detección, en la cual, de la solución patrón de estos iones se prepararon soluciones de 1, 10, 25, 50, 75 y 100 ppm; de igual manera en viales diferentes se llevó a cabo el procedimiento de adicionar 1 mL de AgNPs frente a 1 mL de cada una de las soluciones preparadas a menor concentración, todo esto se realizó por separado. Se obtuvieron los espectros de UV-Vis para cada una de las soluciones que se analizaron y los resultados se compararon.

Se realizó un experimento más, en donde se tomó cierta cantidad de agua de la llave, se filtró, y se enriqueció con una diferentes concentraciones conocidas de Hg(II), para posteriormente realizar el mismo procedimiento descrito arriba, esto se realizó con el fin de evaluar si la presencia de otros iones como calcio, potasio, sodio y magnesio en el agua afectan en la detección del Hg(II) mediante las AgNPs biogénicas.

Capítulo 5

CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis y caracterización de AgNPs usando extracto de fruto de *Opuntia joconostle*

La **Figura 28** esquematiza la obtención de las nanopartículas obtenidas en el proyecto. En donde se observa el fruto de *O. joconostle* utilizado en la biorreducción para la obtención de las AgNPs y también se muestra el color café oscuro en la solución coloidal que evidencia la formación de las nanopartículas.

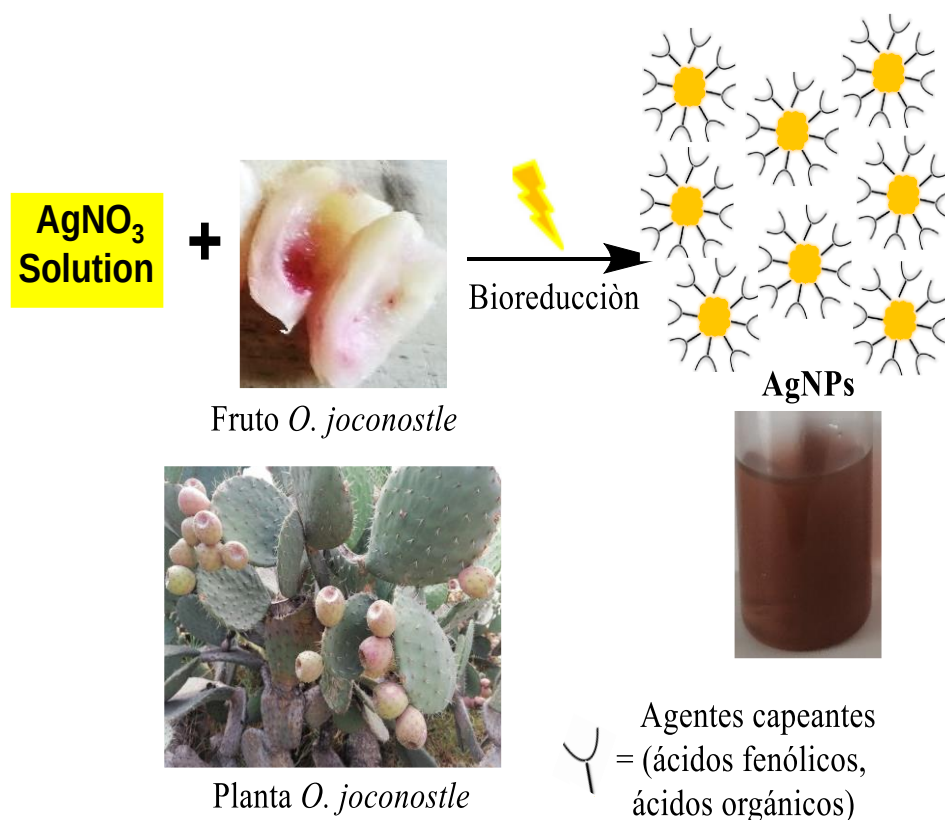


Figura 28. Representación esquemática de la metodología de síntesis de AgNPs.

Cabe mencionar que la síntesis llevada a cabo para la formación de AgNPs con la fruta de *O. joconostle* fue a temperatura ambiente, sin incremento de energía calórica; además de que no se ocupó algún agente químico adicional para funcionalizar las nanopartículas, como se propone por otros autores. Estas son ventajas que permiten obtener nanopartículas en condiciones ambientales, quizá solo con la ayuda de la luz visible, que es natural. Es decir,

el método empleado para la síntesis de las AgNPs se puede considerar un método verde o sustentable.

El pH resultó ser un factor importante en la obtención de las AgNPs biogénicas. Las síntesis a un pH de 7, así como la relación en volumen del extracto:AgNO₃, produce un cambio más rápido que la síntesis llevada a cabo a pH ácido. El cambio de color en la solución de AgNO₃ de incoloro o ligeramente amarillo a un color café (**Figura 30**), ocurre porque las biomoléculas presentes en el extracto reducen de Ag(I) a Ag⁰, que permite continuar con la formación de AgNPs, todo este proceso es directamente proporcional al tiempo de reacción.

5.1.1. Caracterización de las AgNPs obtenidas

5.1.1.1. Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

En la **Figura 29** se muestran los espectros de IR del extracto de pulpa de la fruta de *O. joconostle* y de las AgNPs biogénicas obtenidas de la Tabla 7 identificadas con la letra **b**; en ambos casos se obtuvieron espectros muy similares, con bandas de absorción alrededor de 3335 - 3000 cm⁻¹ atribuidas a la vibración de tensión del enlace O-H características de los alcoholes y ácidos carboxílicos; las bandas 2917 cm⁻¹ y 2848 cm⁻¹ son atribuidas a las vibraciones de estiramiento C-H, a ambas bandas Madera (2018), las atribuye principalmente a grupos funcionales de componentes de los polisacáridos como sacarosa, fructosa y glucosa que son los principales compuestos que Arias (2020) reporta que componen, al mesocarpio del fruto de *O. joconostle*. En la región 2100 - 2048 cm⁻¹ se evidencia la presencia de los principales polifenoles y flavonoides del extracto, la banda intensa observada en 1708 cm⁻¹ es atribuida a las vibraciones de estiramiento C=O, Han (2016) la atribuye a los ácidos carboxílicos presentes. La banda en 1610 cm⁻¹ es debida a las vibración axial de dobles enlaces C=C de anillos aromáticos, otra banda que se observa es la de 1400 cm⁻¹, que indica las vibraciones de deformación del grupo -CH₂O del enlace peptídico de polisacáridos, la banda en 1320 cm⁻¹ indica el estiramiento C-H de alcanos, en la región de 1000 - 1200 cm⁻¹ se muestran las vibraciones de los grupos de un lado de C-OH y C-O-C que Kalegowda (2016) evidencia que es debido a los enlaces glicosídicos. Las

diferencias después de la biorreducción sugieren que estos compuestos polares solubles en agua son los principales responsables de la reducción de Ag(I) a Ag^0 y de la estabilización de las AgNPs preparadas.

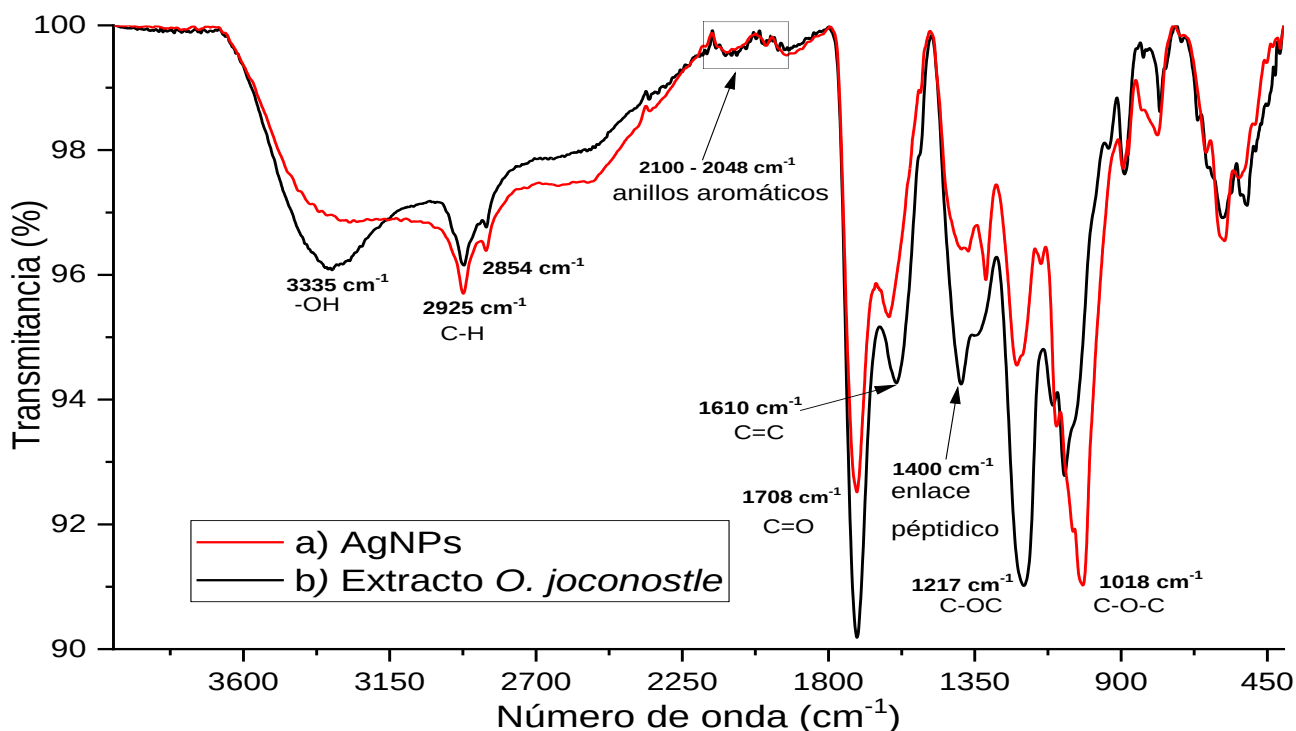


Figura 29. Espectros IR a) Las AgNPs obtenidas con las condiciones que indica la Tabla 7 letra b. b) Extracto de *O. joconostle*.

5.1.1.2. Espectroscopía UV-Vis

En la **Figura 30**, se compararon los espectros UV-Vis de las síntesis de las composiciones volumétricas de la **Tabla 7**, el máximo de la SPR característica se observó alrededor de 390 a 420 nm, lo cual evidencia la formación de AgNPs en todas las muestras. En los espectros c y d se observa una intensidad de la SPR menor, posiblemente por la menor cantidad de AgNPs obtenidas en esas muestras, además de que los máximos de estas señales se observan en 392 y 399 nm; para los espectros e y f se obtuvo una intensidad mayor, y los máximos de absorción se muestran en 407 y 416 nm, respectivamente; en el espectro e se observa una absorción ancha, evidenciando polidispersidad de tamaño y diferentes morfologías de las AgNPs, y la formación de un hombro sugiere también que se tengan

partículas con diferentes tamaños. Para los espectros a y b se muestra una absorción ancha también, teniendo la probabilidad de que haya polidispersidad en esas muestras de AgNPs; es importante mencionar que estas AgNPs (espectro identificado con la letra b) fueron las empleadas en la detección de iones metálicos debido, principalmente, a los resultados obtenidos por TEM, los cuales se comentarán más adelante.

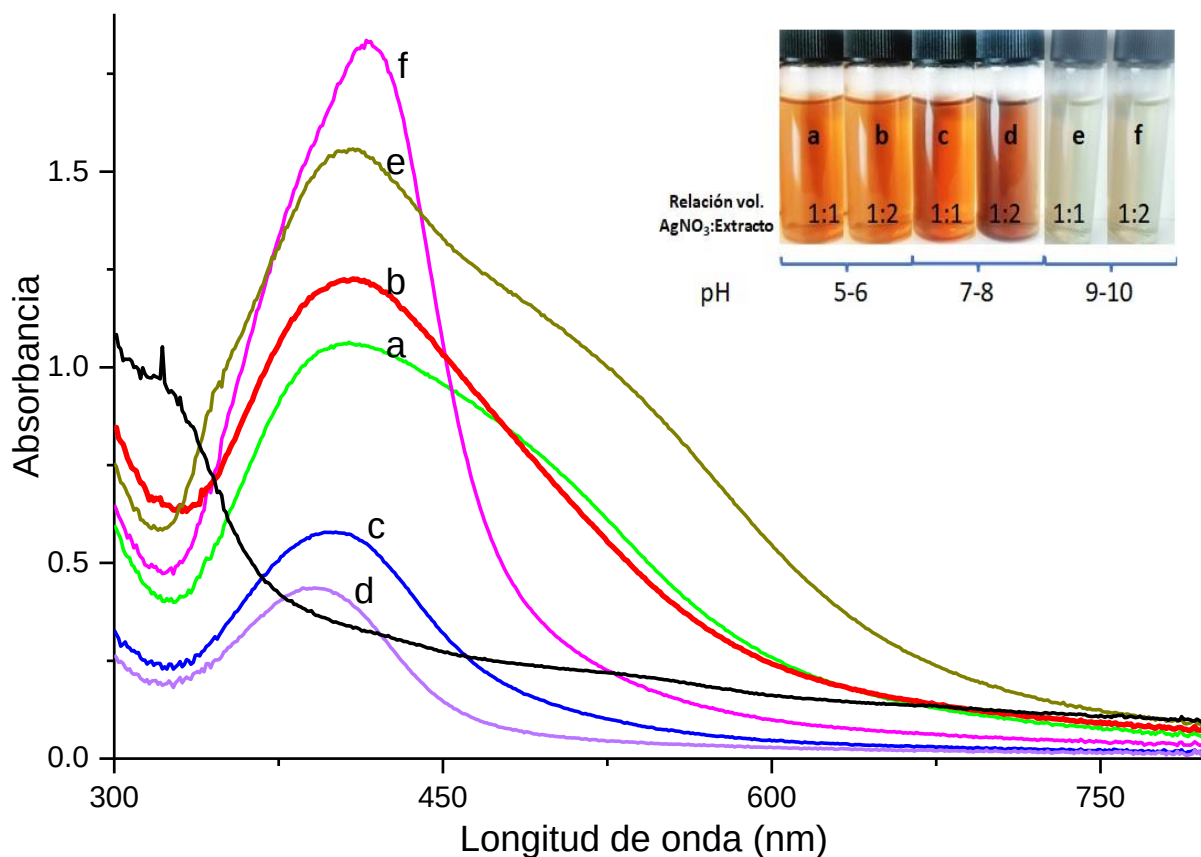


Figura 30. Espectros UV-Vis de suspensiones coloidales de AgNPs bajo las condiciones de la Tabla 7.

5.1.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las imágenes de las AgNPs obtenidas mediante el análisis TEM, y mostradas en la **Figura 31**, son de la composición volumétrica de la **Tabla 7** identificada con la letra **b**. Estas micrografías permiten determinar la forma y tamaño de las AgNPs sintetizadas; se observó que las nanopartículas obtenidas tienen forma cuasi esférica, y son polidispersas, esta

última característica normalmente está presente cuando se emplea un método biológico para la preparación de nanopartículas metálicas.

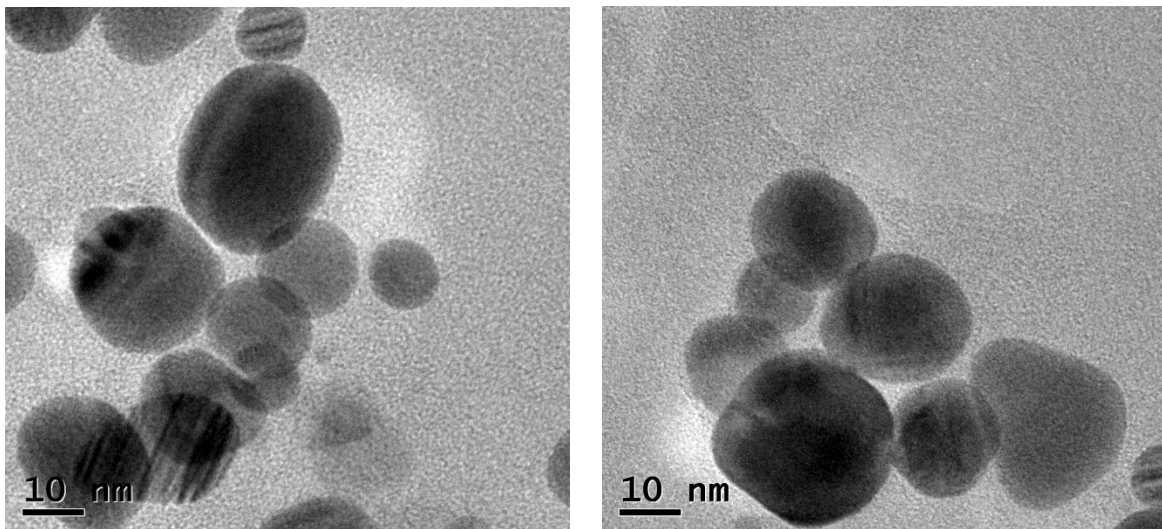


Figura 31. Imágenes obtenidas mediante TEM obtenidas en las condiciones de la Tabla 7 letra b.

En la **Figura 32** se puede observar el histograma construido con la distribución de tamaño de partícula determinados a partir de imágenes obtenidas mediante TEM de las AgNPs con la composición volumétrica de la **Tabla 7** identificada con la letra **b**; este conteo se realizó con ayuda del programa “Imagej-win32” y graficado en el programa “OriginPro 2021”, permitiendo así conocer la distribución de tamaños y el tamaño promedio de las AgNPs. Para este estudio se midieron 300 partículas; derivado de este estudio se puede decir que la distribución de tamaños es una distribución normal, parece ser unimodal y se obtuvo un tamaño de partícula medio de 17.73 nm de diámetro con una desviación estándar de la distribución de 6.99 nm.

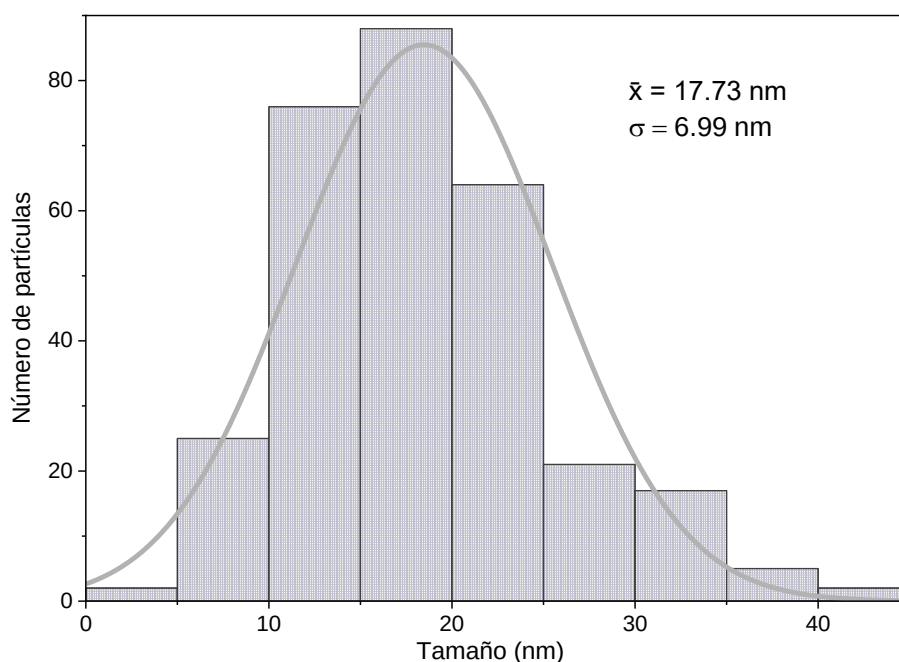


Figura 32. Histograma de distribución del tamaño de AgNPs biogénicas, sintetizadas en las condiciones de la Tabla 7 letra b.

Adicionalmente, en la **Figura 33**, la imagen HR-TEM permitió determinar la distancia interplanar de 2.4 Å, correspondiente al plano (1 1 1), y el patrón SAED, en la misma **Figura 33**, confirmó los patrones de difracción con distancias interplanares 2.4 Å y 2.09 Å, indexadas como (1 1 1), (2 0 0), que corresponde a los planos de difracción de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC); la presencia de otras señales presentes en el patrón SAED puede corresponder a la presencia del estabilizador y/o también a la presencia de alguno de los componentes del extracto utilizado. Los resultados obtenidos se compararon con la tarjeta de plata número “JCPDS 004-0783”.

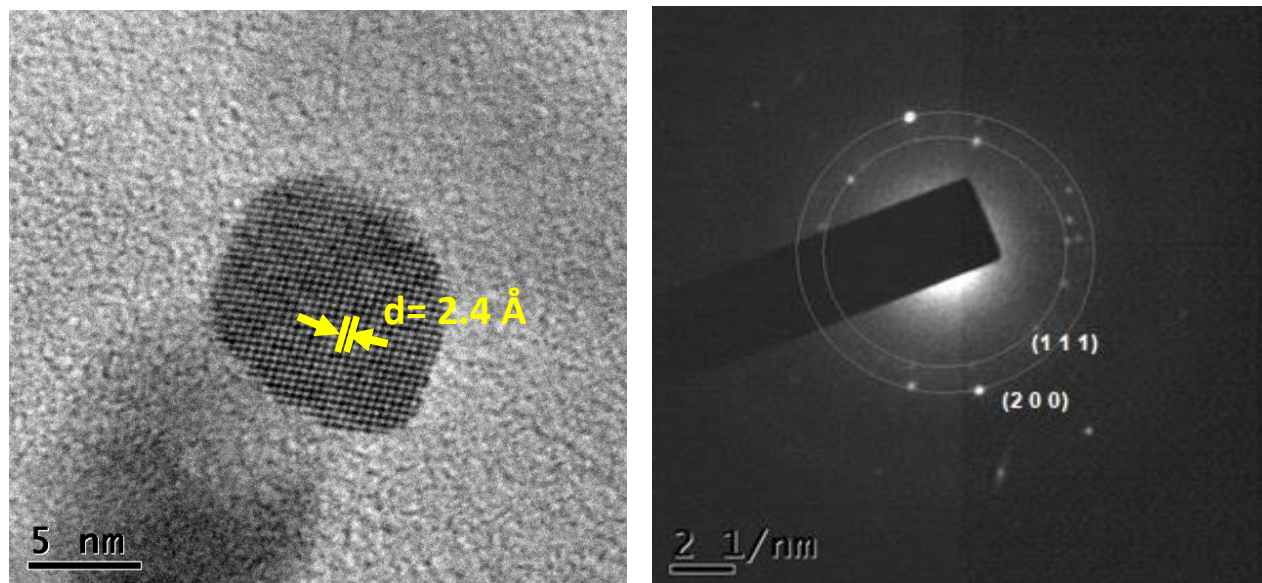


Figura 33. a) Micrografía HR-TEM y b) Patrón SAED de AgNPs biogénicas.

5.2 Evaluación de AgNPs como posibles sensores de iones metálicos en solución

Las AgNPs sintetizadas con la composición volumétrica de la **Tabla 7** identificada con la letra **b**, se evaluaron como sensores de iones metálicos, en donde se analizaron diez iones diferentes: Zn(II), Hg(II), Cr(VI), Pb(II), Ni(II), Fe(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) y As(V) y se realizó el seguimiento mediante Espectroscopía UV-Vis.

En la **Figura 34** se muestran los espectros UV-Vis de las soluciones de AgNPs ya en contacto con los diferentes iones mencionados anteriormente, en donde se observan pequeños cambios espectrales y ligeras disminuciones en la intensidad del SPR de las AgNPs para los Zn(II), Pb(II), Ni(II), Fe(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) y As(II). Para el caso de los iones Hg(II) y Cr(VI) los espectros cambian de manera pronunciada, observando para el caso del Hg(II) que el color café original de la solución de AgNPs se desvaneció (**Figura 34**, fotografía de viales) y el SPR se perdió por completo; para el caso del Cr(VI) se aprecian dos pequeños picos con intensidad baja en 410 y 560 nm, que Valencia (2008), sugiere que debido a los componentes del extracto se presentan la formación de compuestos de coordinación o complejos con el ion Cr(VI) y las biomoléculas que se encuentran alrededor de las partículas.

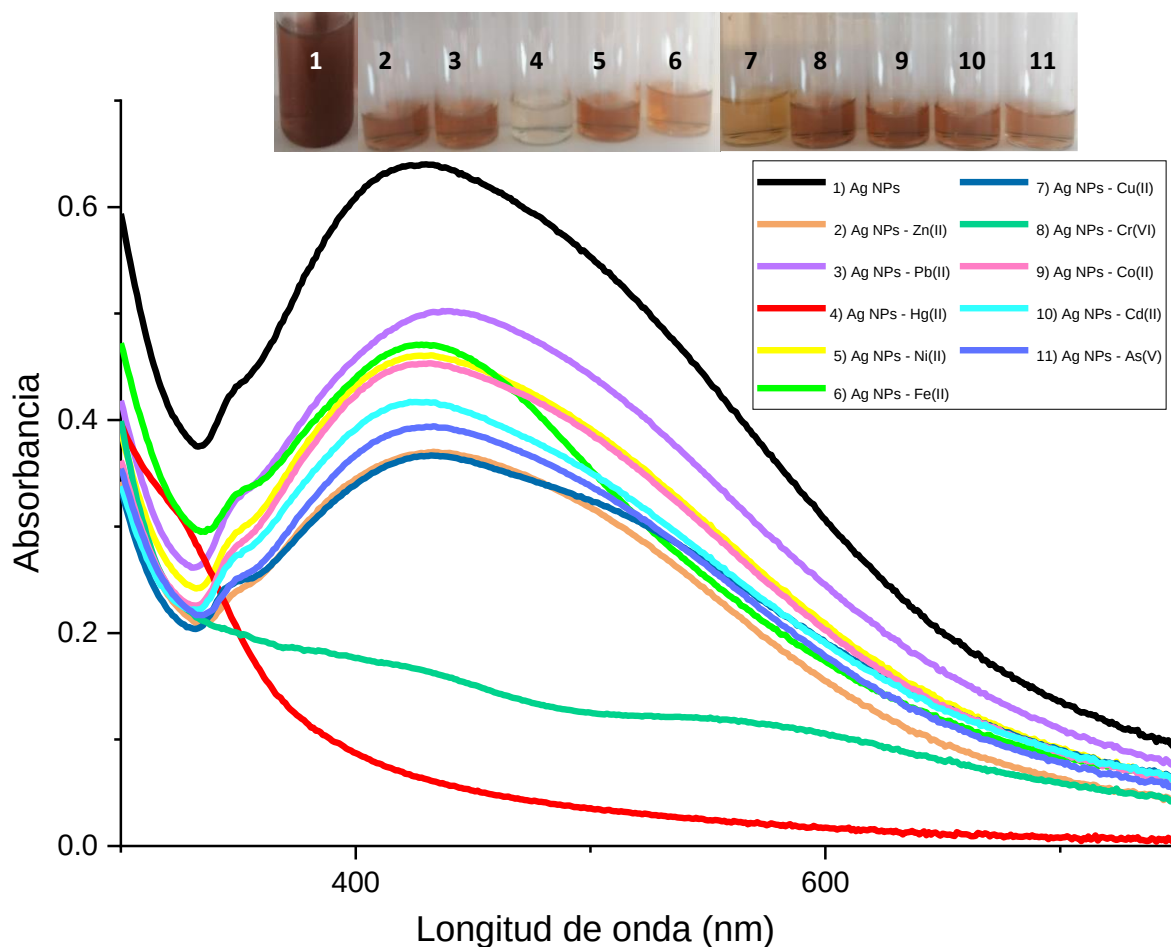


Figura 34. Espectros UV-Vis de AgNPs en su interacción con diferentes iones metálicos en solución.

Para la interacción entre las AgNPs y el ion Hg(II) , se propone que es una reacción espontánea de óxido-reducción, en donde el ion Hg(II) aleja la capa superficial que estabiliza las nanopartículas favoreciendo que la Ag^0 se oxide a Ag(I) y, a su vez, el Hg(II) se reduzca a Hg^0 , lo que explica que la solución de las AgNPs cambie de un color marrón intenso a una solución incolora, como se observa en la **Figura 34**. Esta reacción redox espontánea puede ser explicada por la diferencia de potencial de reducción de los iones metálicos presentes: $\text{Ag(I)}/\text{Ag}^0$ (0.80 V) y $\text{Hg(II)}/\text{Hg}^0$ (0.85 V), y como consecuencia de esto, el plasmón desaparece.

Este método colorimétrico de detección de Hg(II) mediante AgNPs biogénicas se caracteriza por ser simple, selectivo, y cabe mencionar que para la detección no se requirió ningún otro agente para funcionalizar las nanopartículas más que las biomoléculas presentes en el extracto de la fruta de *O. joconostle*.

En la **Figura 35a** se observan los espectros UV-Vis de las muestras en donde se va aumentando la concentración de Hg(II) en ppm. Se aprecia que la solución con 1 ppm provoca la disminución de la intensidad de absorción del SPR característico, y también se observa un corrimiento de 428 a 412 nm del máximo de absorción, pero, a mayores concentraciones de Hg(II) el SPR desaparece. En la **Figura 35b** se muestra el cambio de la absorción en función de la concentración de Hg(II), en donde se observó un comportamiento lineal en el rango de 10 – 100 ppm.

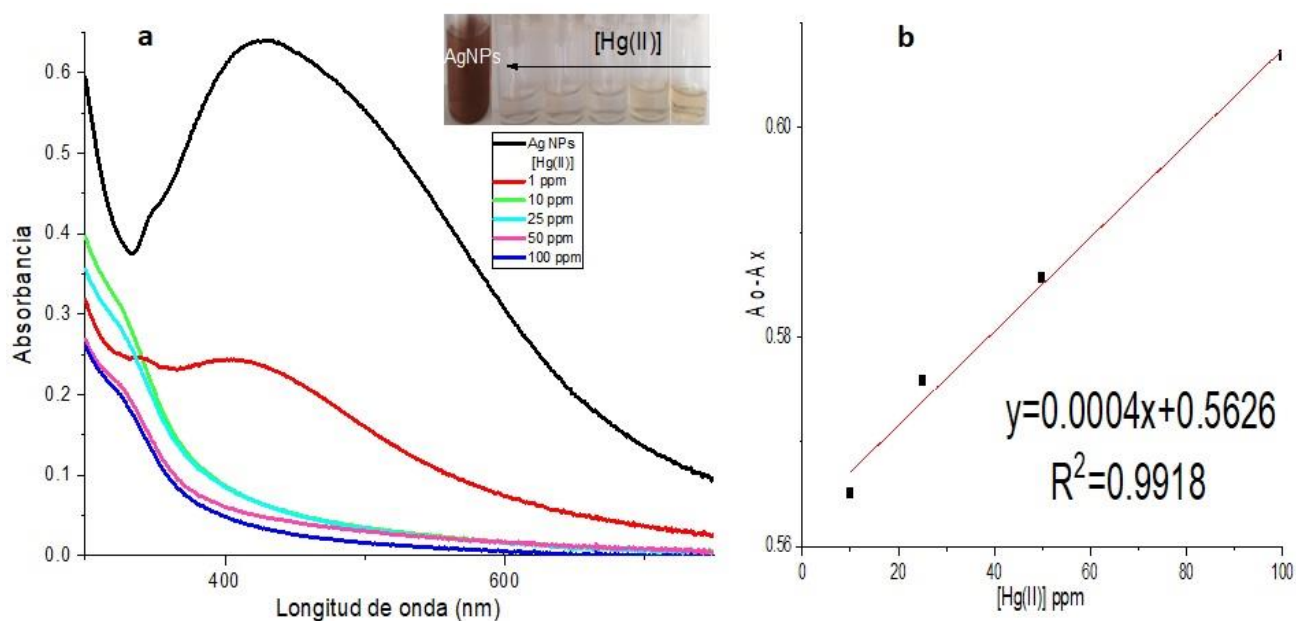


Figura 35. a) Espectros UV-Vis de soluciones aumentando la concentración de Hg(II), expresada en ppm, b) Cambio de intensidad de absorción en función de la concentración de Hg(II) mostrando el comportamiento lineal en el rango de concentración de 10 - 100 ppm

En la **Figura 36** se muestran las imágenes de TEM de las AgNPs una vez que se adicionó la solución de Hg(II). Se observa que las AgNPs ya no están de manera separadas unas de otras con su forma cuasi esférica, sino que parecen estar formando una especie de aglomerados de nanopartículas que presentan una morfología de rodillo. Un posible mecanismo para la formación de estas nanoestructuras, las cuales permiten la detección del ion Hg(II) a través de ese colapso de las AgNPs originales, involucra el desplazamiento por iones Hg(II) de las biomoléculas de la superficie de las nanopartículas, permitiendo así la formación de complejos, dejando nanopartículas con superficie desnuda, teniendo la posibilidad de agregarse y/o interactuar con iones Hg(II) libres. Si esto último ocurre, la formación de una amalgama Ag-Hg por la interacción de Hg(II) con Ag⁰ es posible. Debido a esto ya no se tiene la presencia de nanopartículas estables por lo que se confirma lo obtenido en la **Figura 36**, en donde la absorción del SPR de las AgNPs desaparece.

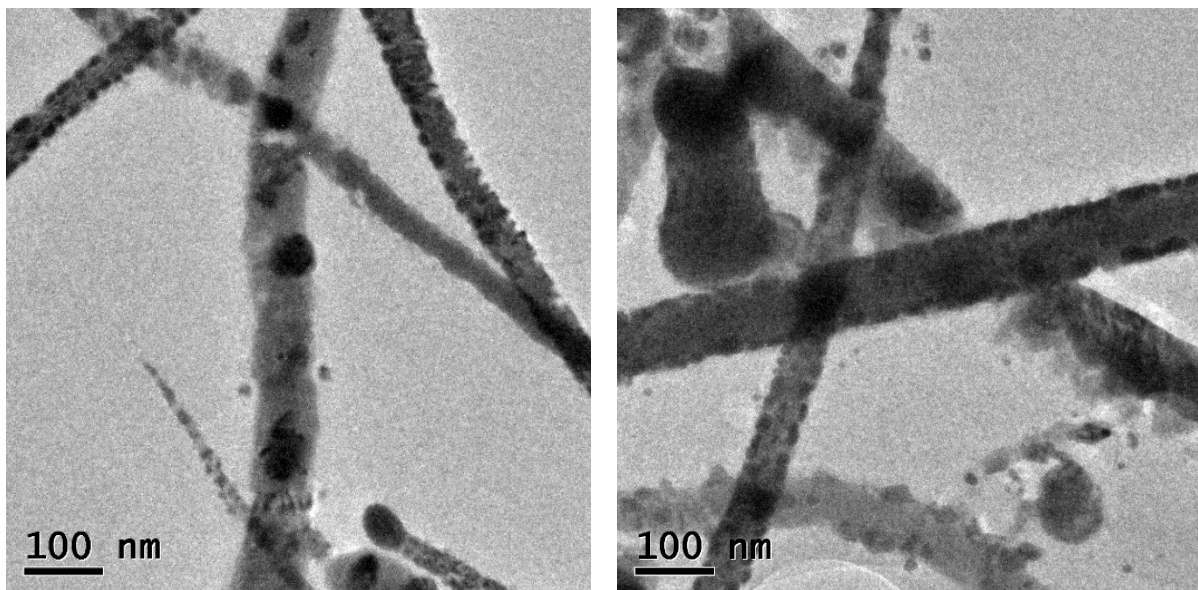


Figura 36. Imágenes obtenidas mediante TEM de las AgNPs después de la interacción con el ion Hg(II) en solución.

Con la finalidad de determinar la utilidad de la solución de AgNPs biogénicas en una muestra real, se obtuvieron muestras de agua potable de la llave, a las cuales se les añadieron concentraciones conocidas de Hg(II); posteriormente estas soluciones se pusieron en contacto con las AgNPs biogénicas sintetizadas para conocer la sensibilidad que tienen

estas nanopartículas en muestras reales, y si la presencia de otros iones característicos del agua potable afectarían su selectividad hacia el ion Hg(II) . Los resultados se presentan en la **Figura 37** en donde se observa al desvanecimiento del color conforme aumenta la concentración de Hg(II) en solución, y también se muestra un cambio en el espectro UV-Vis, este estudio muestra que la presencia de otros iones (como calcio, sodio, potasio, magnesio) presentes en agua de la llave, no interfieren en la detección colorimétrica del ion Hg(II) mediante las AgNPs biogénicas.

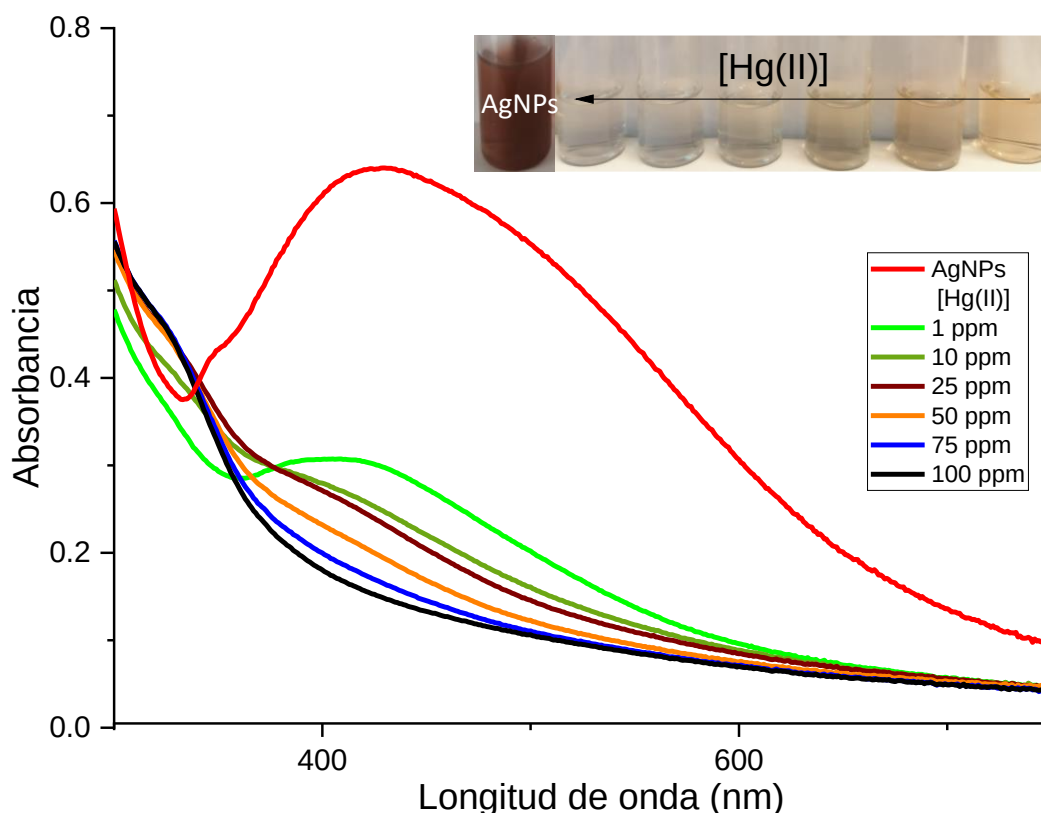


Figura 37. Espectros UV-Vis de las dispersiones de AgNPs en contacto con disoluciones de agua potable enriquecida con diferentes concentraciones de iones Hg(II) .

También, se prepararon muestras con agua potable de la llave, que se enriquecieron con concentraciones conocidas de Cr(VI) , posteriormente estas soluciones se pusieron en contacto con las AgNPs biogénicas sintetizadas para conocer la sensibilidad que tienen las nanopartículas en muestras reales. Los resultados se presentan en la **Figura 38**, en donde se observa un cambio de color conforme aumenta la concentración de Cr(VI) en solución y

también se muestra un cambio en el espectro UV-Vis, en donde se muestra la formación de señales menos intensas, las cuales de acuerdo a Valencia (2008) es posible que se deba a la formación de complejos de Cr(VI), para este caso en particular, con los grupos funcionales de las biomoléculas del extracto acuoso de la fruta de *O. joconostle*.

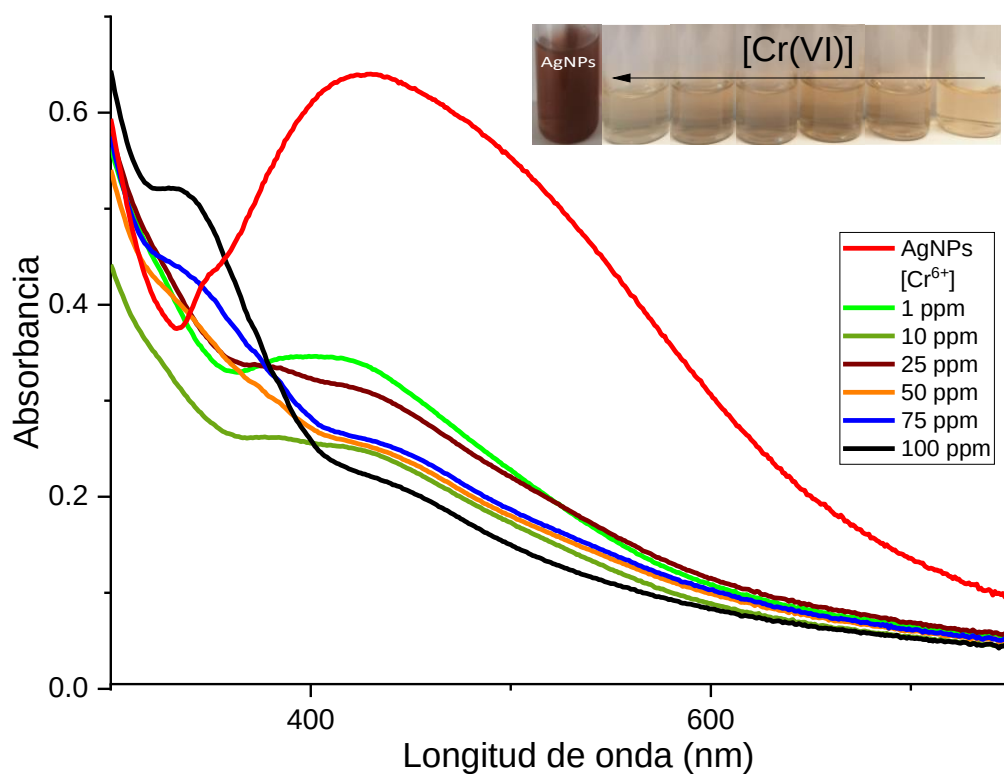


Figura 38. Espectros UV-Vis de las dispersiones de AgNPs en contacto con disoluciones de agua potable enriquecida con diferentes concentraciones de iones Cr(VI).

Capítulo

6

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

6. Conclusiones

- La inédita síntesis de AgNPs con extracto del fruto de *Opuntia joconostle*, resultó ser una metodología sencilla, sustentable, en donde no hay consumo adicional de energía para la síntesis, y en donde se aprovechan los recursos renovables.
- Se obtuvieron AgNPs biogénicas con una morfología cuasi esférica, un tamaño promedio de partícula de 17.73 nm, y con una estructura cristalina FCC.
- Las AgNPs biogénicas resultaron ser un sensor colorimétrico (visual) y plasmónico eficiente para la detección del ion Hg(II) en solución acuosa.
- Las AgNPs biogénicas pueden sensar al ion Hg(II) de manera selectiva, y preliminarmente, hasta una concentración de 10 ppm.
- La presencia de iones característicos del agua potable no interfiere en la detección colorimétrica y plasmónica de diferentes concentraciones del ion Hg(II) empleando como sensor a las AgNPs biogénicas. Lo mismo ocurre en el estudio preliminar del ion Cr(VI).
- A diferencia de trabajos previos reportados en la literatura especializada, no fue necesaria la funcionalización química de las AgNPs, obtenidas a través de la biorreducción con *Opuntia joconostle*, para que estas actuaran como sensor colorimétrico selectivo del ion metálico pesado Hg(II).

Los interesantes resultados de esta investigación permiten la posibilidad de profundizar en afinar detalles en la metodología de la síntesis biológica, la posible estandarización del método y el estudio de especiación de algunos de los iones metálicos estudiados, recordando que se tienen resultados prometedores con una ruta sencilla, económica, y que en la metodología de síntesis no hay necesidad de uso de energía calorífica adicional a la luz visible, y , además en la aplicación de las AgNPs como sensor de iones metálicos no hay necesidad de una funcionalización extra a las biomoléculas del extracto. Además, de todo esto, es la primera vez que se ocupa el fruto de *O. joconostle* para la síntesis de AgNPs. De esta manera, se abre la posibilidad del uso de estas nanopartículas en otras aplicaciones, y también del biorreductor para la obtención de otros materiales metálicos nanométricos.

Capítulo

7

CAPÍTULO 7: REFERENCIAS

7. Referencias

Ade Yeti N, Ea Cahya Septia M, Asti S, Bebeh Wahid N. (2017); Do it yourself: optical spectrometer for physics undergraduate instruction in nanomaterial characterization. *European Journal of Physics*; 38(5) :055501.

Ahmad, T., Bustam, M. A., Irfan, M., Moniruzzaman, M., Asghar, H. M. A., & Bhattacharjee, S. (2019). Mechanistic investigation of phytochemicals involved in green synthesis of gold nanoparticles using aqueous *Elaeis guineensis* leaves extract: Role of phenolic compounds and flavonoids. *Biotechnology and Applied Biochemistry*. doi:[10.1002/bab.1787](https://doi.org/10.1002/bab.1787).

Ahmed, F., Kabir, H., & Xiong, H. (2020). Dual Colorimetric Sensor for Hg(II)/Pb(II) and an Efficient Catalyst Based on Silver Nanoparticles Mediating by the Root Extract of *Bistorta amplexicaulis*. *Frontiers in Chemistry*, 8, doi:[10.3389/fchem.2020.591958](https://doi.org/10.3389/fchem.2020.591958).

Alghoraibi, I., Soukkaieh, C., Zein, R., Alahmad, A., Walter, J.-G., & Daghestani, M. (2020). Aqueous extract of *Eucalyptus camaldulensis* leaves as reducing and capping agent in biosynthesis of silver nanoparticles. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*; p.p. 1–8; doi: [10.1080/24701556.2020.1728315](https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1728315).

Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Hindawi*, 2019, p.p. 1-14. doi: <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>.

Alzahrani, E. (2020). Colorimetric Detection Based on Localized Surface Plasmon Resonance Optical Characteristics for Sensing of Mercury Using Green-Synthesized Silver Nanoparticles. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, p.p. 1–14; doi:[10.1155/2020/6026312](https://doi.org/10.1155/2020/6026312).

Arias-Rico, José (2020); Study of Xoconostle (*Opuntia spp.*) Power as Source of Dietary Fiber and Antioxidants; *Foods*; 9; 403; p.p. 1-13; doi: [10.3390/foods9040403](https://doi.org/10.3390/foods9040403).

Belmares Perales, S., Torres López, E., & Corapan Elizondo, J. (2013). Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro, plata y hierro por el método de fisicoquímica verde. Conference Paper, p.p. 1-5.

Badri, Abdessalem (2021); Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Prickly Pear peel fruit extract: Characterization and catalytic activity; *Inorganic Chemistry Communications*; 134; doi: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109027>.

Briffa, Jessica; Sinagra, Emmanuel (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Science Direct* doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>.

Buledi, J., Amin, S., & Haider, S. (2020). A review on detection of heavy metals from aqueous media using nanomaterial-based sensors. *Environmental Science and Pollution Research*, p.p. 1-9. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07865-7>.

C.H. Walker, R.M. Sibly, S.P. Hopkin, D.B.P. (2012); Principles of Ecotoxicology; Group, T. And F., Ed.; 4th Edition, CRC Press.

CIMAV (2021) Microscopía Electrónica de Barrido. [En línea] Consultado el 15 de mayo de 2021. Disponible en: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>.

Canuto, Pascual; (2010); Evaluación de las características físico-químicas de dos especies de xoconostle (*Opuntia oligacantha* y *joconostle*) para evidenciar sus cualidades nutritivas; Departamento de ciencia y tecnología de alimentos; p.p. 1-61.

Chaudhary. (2019). Synthesis and characterizations of luminescent copper oxide nanoparticles: Toxicological profiling and sensing applications. *Ceramics International*, 45, p.p. 15025-15035. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.239>.

Choudhary, M. K., Garg, S., Kaur, A., Kataria, J., & Sharma, S. (2019). Green biomimetic silver nanoparticles as invigorated colorimetric probe for Hg(II) ions: A cleaner approach towards recognition of heavy metal ions in aqueous media. *Materials Chemistry and Physics*, 122164. doi:[10.1016/j.matchemphys.2019.122164](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122164).

Das M., Chatterjee S. (2019) Chapter 11 - Green synthesis of metal/metal oxide nanoparticles toward biomedical applications: Boon or bane; Micro and Nano Technologies; Elsevier; p.p 265-301, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00011-3>.

De, A., Kumari, A., Jain, P., Manna, A. K., & Bhattacharjee, G. (2020). Plasmonic sensing of Hg(II), Cr(III), and Pb(II) ions from aqueous solution by biogenic silver and gold nanoparticles. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, p.p.1–12; doi:[10.1080/24701556.2020.1826523](https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1826523).

Demirezen Yilmaz, D., Aksu Demirezen, D., & Mihçioğur, H. (2021). Colorimetric detection of mercury ion using chlorophyll functionalized green silver nanoparticles in aqueous medium. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100840; doi:[10.1016/j.surfin.2020.100840](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100840).

Farhadi, K., Forough, M., Molaei, R., Hajizadeh, S., & Rafipour, A. (2012). Highly selective Hg(II) colorimetric sensor using green synthesized and unmodified silver nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*; 161(1); p.p. 880–885; doi:[10.1016/j.snb.2011.11.052](https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.11.052).

Fernández-Luqueño, Fabián (2021); Bioactive Compounds of *Opuntia* spp. Acid Fruits: Micro and Nano-Emulsified Extracts and Applications in Nutraceutical Foods; *Molecules*; 26, 6429; doi: <https://doi.org/10.3390/molecules26216429>

Friederici Muñoz, M. (2013). Nanoparticulas de Au y Pd: Síntesis, funcionalización y aplicaciones catalíticas. *Memoria Doctoral*, p.p 1-190. Obtenido de <http://hdl.handle.net/10803/120753>.

Fuentes. (2013). El agua en bioquímica y fisiología. *Acta Pedriatrica de México*, 34(2), p.p. 86-95. doi:<http://dx.doi.org/10.18233/APM34No2pp86-95>.

Garcia M.A. (2011); Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and application; *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, 44 (28), pp.283001.doi: [10.1088/0022-3727/44/28/283001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/28/283001).

García Fabila, Ma. Magdalena (2016); Apuntes para Espectrometría de radiación Ultravioleta visible; Universidad Autónoma del Estado de México; Posgrado en ciencias químicas.

García Hernández, Mariel (2017); Evaluación del contenido nutrimental, fibra dietética y propiedades antioxidantes de dos variantes de xoconostle (*Opuntia spp*); Tesis de maestría; p.p. 1-72.

Gayda, G., Demkiv, O., Stasyuk, N., Serkiz, R., Lootsik, M., Errachid, A., Nisnevitch, M. (2019). Metallic Nanoparticles Obtained via “Green” Synthesis as a Platform for Biosensor Construction. *Applied Sciences*, 9(4), 720. doi:[10.3390/app9040720](https://doi.org/10.3390/app9040720).

Guedes. (2016). *Opuntia* sp. Cactus: Biological Characteristics, Cultivation and Applications. *Advances in Research*, 7(3), p.p. 1-14. doi:[10.9734/AIR/2016/26125](https://doi.org/10.9734/AIR/2016/26125).

Gómez. (2018). Nanomateriales, nanoparticulas y síntesis verde, Artículo de revisión, Revista repertorio de Medicina y Cirugía. *Repertorio de Medicina y Cirugía*, 27(2), p.p. 75-80. Obtenido de <https://revistas.fucsalud.edu.co/index.php/repertorio/article/view/191/173>.

Gómez-Maqueo, Andrea; Escobedo-Avellaneda, Zamantha (2020); Review Phenolic Compounds in Mesoamerican Fruits—Characterization, Health Potential and Processing with Innovative Technologies, *Int. J. Mol. Sci.*, 21, 8357; doi:[10.3390/ijms21218357](https://doi.org/10.3390/ijms21218357).

Gómez, R. and R. Murillo (2006); Espectroscopia infrarroja. Universidad Nacional Autónoma de México.

Gutierrez Salomon, A.L. (2020); Efecto de la deshidratación osmótica y convectiva en las propiedades fisicoquímicas, funcionales y sensoriales de *Opuntia* joconostle; doi: <https://doi.org/10.29057/icbi.v9i17.6339>.

Han, YU-Lu (2016); Extraction optimization by response surface methodology of mucilage polysaccharide from the peel of *Opuntia dillenii* haw. fruits and their physicochemical properties, *Carbohydrate Polymers*; p.p. 381-391; doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.085>.

Hayek, S. A., & Ibrahim, S. A. (2012). Antimicrobial Activity of Xoconostle Pears (*Opuntia matudae*) against *Escherichia coli* 157:H7 in Laboratory Medium. *International Journal of Microbiology*, p.p. 1–6. doi:[10.1155/2012/368472](https://doi.org/10.1155/2012/368472).

Hernández, L. & González, C. (2002). Introducción al análisis instrumental, 1° edición, Editorial Ariel S.A., Barcelona, pp 46 – 47.

Kalegowda, Pavithra (2016); *Opuntia dillenii* (Ker-Gawl) Haw cladode mucilage: Physico-chemical, rheological and functional behavior, *Carbohydrate Polymers*; doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.070>.

Kuchur O.A, Tsymbal, S. A (2020). Metal-derived nanoparticles in tumor theranostics: Potential and limitations; *Journal of Inorganic Biochemistry*, Volume 209, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2020.111117>.

LINAN (2017). Microscopios Electronicos de Barrido (SEM), En linea. Consultado el 15 de Mayo de 2021 en http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html.

LINAN (2017); Microscopios Electrónicos de Transmisión (TEM). En linea. Consultado el 15 de Mayo de 2021, disponible en http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_HR-TEM.html.

LINAN IPICYT (2017) Espectrómetro de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS). En línea Consultado el 15 de mayo de 2021, disponible en [http://www.linanipicyt.mx/Electrones_fotoemitidos_\(XPS\).html](http://www.linanipicyt.mx/Electrones_fotoemitidos_(XPS).html).

Lopez Garcia, F (2016); Physical and Chemical characterization of a biopolilmer film made with corn starch and nopal xoconostle (*Opuntia xoconostle*) mucilage; *Revista Mexicana de Ingenieria Quimica*; 16(1), p.p. 147-158

López Ubaldo, F., Sánchez Mendieta, V., & Olea Mejía, O. (2020). Biosynthesis of Ag/Cu bimetallic nanoparticles using *Ricinus communis* and their antibacterial and antifungal activity. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 11(2), p.p. 1-9. doi: [10.1088/2043-6254/ab92fb](https://doi.org/10.1088/2043-6254/ab92fb).

López Téllez, G., Morales Luckie, R., Olea Mejía, O., Sánchez Mendieta, V., Trujillo Reyes, J., Varela Guerrero, V., & Vilchis Néstor, A. (2013). Nanoestructuras metálicas: síntesis, caracterización y aplicaciones. p.p. 1-21. Obtenido de <http://www.herrerobooks.com/pdf/REVE/9788429179729.pdf>.

Madera-Santana, Tomas Jesus (2018); Mucilage from cladodes of *Opuntia spinulifera* Salm-Dyck: chemical, morphological, structural and thermal characterization, *Journal of Food*; 16(1); p.p. 650-657; doi: <https://doi.org/10.1080/19476337.2018.1454988>.

- Maiti, S., Barman, G., & Konar Laha, J. (2015). Detection of heavy metals (Cu(II), Hg(II)) by biosynthesized silver nanoparticles. *Applied Nanoscience*, 6(4), p.p. 529–538; doi:[10.1007/s13204-015-0452-4](https://doi.org/10.1007/s13204-015-0452-4).
- Marslin, G., Siram, K., Maqbool, Q., Selvakesavan, R., Kruszka, D., Kachlicki, P., & Franklin, G. (2018). Secondary Metabolites in the Green Synthesis of Metallic Nanoparticles. *Materials*, 11(6), 940. doi:[10.3390/ma11060940](https://doi.org/10.3390/ma11060940).
- Masson, J.-F. (2020). Portable and field-deployed surface plasmon resonance and plasmonic sensors. *The Analyst*. doi:[10.1039/d0an00316f](https://doi.org/10.1039/d0an00316f).
- Mathews, Van Holde, Ahern, (2002) Bioquímica. Ed. Pearson Addison Wesley, España (3ª edición) 24.
- Memon, R., Memon, A. A., Sirajuddin, Balouch, A., Memon, K., Sherazi, S. T. H., Kumar, R. (2020). Ultrasensitive colorimetric detection of Hg(II) in aqueous media via green synthesis by *Ziziphus mauritiana* Leaf extract-based silver nanoparticles. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, p.p. 1–16; doi:[10.1080/03067319.2020.1822353](https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1822353).
- Modrzejewska-Sikorska, A., & Konował, E. (2020). Silver and gold nanoparticles as chemical probes of the presence of heavy metal ions. *Journal of Molecular Liquids*, 302, 112559. doi:[10.1016/j.molliq.2020.112559](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112559).
- Mohamad, N., Arham, N., & Junaidah, J. (2018). Green Synthesis of Ag, Cu and AgCu Nanoparticles using Palm Leaves Extract as the Reducing and Stabilizing Agents. *Materials Science and Engineering*, 358(2018), p.p. 1-6. doi:[10.1088/1757-899X/358/1/012063](https://doi.org/10.1088/1757-899X/358/1/012063).
- Mohamed, Asmaa (2020); Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles from plant leaf extracts and their applications: A review, *Green Processing and Synthesis*; 9: 304–339, doi:<https://doi.org/10.1515/gps-2020-0031>.
- Mohan, S., Singh, Y., Verma, D. K., & Hasan, S. H. (2015). Synthesis of CuO nanoparticles through green route using *Citrus limon* juice and its application as nanosorbent for Cr(VI) remediation: Process optimization with RSM and ANN-GA based model. *Process Safety and Environmental Protection*, 96, p.p. 156–166. doi:[10.1016/j.psep.2015.05.005](https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.05.005).

Mondragón Cortez, Pedro (2017); Espectroscopia de infrarrojo para todos; Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A. C.

Morales, Ana Laura; (2009); Caracterización fotoquímica funcional del fruto xoconostle cuaresmeño (*Opuntia matudae*) y el efecto de su consumo en parámetros bioquímicos de ratas diabéticas; Tesis de maestría; p.p. 1-98.

Morales, Patricia (2014); Exploring xoconostle by- products as sources of bioactive compounds; Food Research International; doi: 10.1016/j.foodres.2014.05.067

Muñoz Carrillo, M., Garcidueñas Piña, C., & Valerio Garcia, R. (2020). Green Synthesis of Silver Nanoparticles from the *Opuntia ficus-indica* Fruit and Its Activity against Treated Wastewater Microorganisms. *Hindawi*, 2020, p.p. 1-10. doi:<https://doi.org/10.1155/2020/6908290>.

NOM-001-ECOL-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

Najar. (2018). Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using *Azadirachta indica* leaves. *Materials Chemistry and Physics*, p.p. 44-51. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.007>.

Nanotecnológico, El Faro (2021) Qué es la nanotecnología. En línea. Consultado el 15 de mayo de 2021, disponible en: <http://elfaronanotec.blogspot.com/2016/10/que-es-la-nanotecnologia-el-tamano-si.html>.

Ndikau, M., Noah, N. M., Andala, D. M., & Masika, E. (2017). Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using *Citrullus lanatus* Fruit Rind Extract. *International Journal of Analytical Chemistry*, p.p. 1–9. doi:[10.1155/2017/8108504](https://doi.org/10.1155/2017/8108504).

Nouri, A., Tavakkoli Yarak, M., Lajevardi, A., Rezaei, Z., Ghorbanpour, M., & Tanzifi, M. (2020). Ultrasonic-assisted green synthesis of silver nanoparticles using *Mentha aquatica* leaf extract for enhanced antibacterial properties and catalytic activity. *Colloid and Interface Science Communications*, 35, 100252; doi:[10.1016/j.colcom.2020.100252](https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100252).

Olsen, E. (1990). Métodos ópticos de análisis, 1º edición, Editorial Reverté S.A., Barcelona, pp 114 – 147.

Osorio-Esquivel, Obed (2011); Phenolics, betacyanins and antioxidant activity in *Opuntia joconostle* fruits; *Food Research International*, 44, p.p. 2160-2168; doi: [10.1016/j.foodres.2011.02.011](https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.02.011).

Peest C, Schinke C, Brendel R, Schmidt J, Bothe K. Instrumentation-related uncertainty of reflectance and transmittance measurements with a two-channel spectrophotometer. *Review of Scientific Instruments*. 2017; 88 (1):015105.

Peón (2007). El agua, una sustancia tan común como sorprendente. *Ciencia*, 58(3), p.p. 17-25.

Perez, G; Espectrometría ultravioleta-visible. En línea. Consultado el 15 de Mayo de 2021, disponible en https://www.espectrometria.com/espectrometria_ultravioleta-visible.

Prieto-García, F., Prieto Méndez, J., Acevedo Sandoval, O. A., Román-Gutiérrez, A., & Marmolejo Santillán, Y. (2016); Chemical and physical characterization of *Opuntia* spp. seeds grown in Hidalgo state, México; *Ciencia e Investigación Agraria*, 43(1), p.p. 13–13. doi:[10.4067/s0718-16202016000100013](https://doi.org/10.4067/s0718-16202016000100013).

Punniyakotti, Parthipan (2020); Anti-bacterial and anti-biofilm properties of green synthesized copper nanoparticles from *Cardiospermum halicacabum* leaf extract; *Bioprocess Biosyst. Eng.* 43, 1649–1657 (2020). doi:<https://doi.org/10.1007/s00449-020-02357-x>.

Rai. (2013). Potential Role of Biological Systems in Formation of Nanoparticles: Mechanism of Synthesis and Biomedical Applications. *Current Nanoscience*, 9, p.p. 576-587. doi:[10.2174/15734137113099990092](https://doi.org/10.2174/15734137113099990092).

Silva. (2020). Plasmonic and fluorescent sensors of metal ions in water based on biogenic gold nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 13, p.p. 1975-1985. doi:<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.02.016>.

Silva. (2019). Plasmonic Sensing of Aqueous-Divalent Metal Ions by Biogenic Gold Nanoparticles. *Hindawi*, 2019, p.p. 1-11. doi:<https://doi.org/10.1155/2019/9846729>.

Silva-De Hoyos, L. E., Sánchez-Mendieta, V., Camacho-López, M. A., Trujillo-Reyes, J., & Vilchis-Nestor, A. R. (2018). Plasmonic and fluorescent sensors of metal ions in water based

on biogenic gold nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*. doi:[10.1016/j.arabjc.2018.02.016](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.02.016).

Silva-De Hoyos, Luisa E; Sánchez-Mendieta, Victor; Vilchis-Nestor, Alfredo R.; (2017); Biogenic Silver Nanoparticles as Sensors of Cu²⁺ and Pb²⁺ in Aqueous Solutions; *Universal Journal of Materials Science* 5(2); p.p. 29-37; doi:[10.13189/ujms.2017.050201](https://doi.org/10.13189/ujms.2017.050201).

Silva De Hoyos, L., Sánchez Mendieta, V., & Rico Moctezuma, A. (2012). Silver nanoparticles biosynthesized using *Opuntia ficus* aqueous extract. *Superficies y Vacío*, 25(1), p.p. 31-35. Obtenido de <http://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v25n1/v25n1a6.pdf>.

Sithara, R., Selvakumar, P., Arun, C., Anandan, S., & Sivashanmugam, P. (2017). Economical synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of *Acalypha hispida* and its application in the detection of Mn(II) ions. *Journal of Advanced Research*, 8(6), p. p.561–568; doi:[10.1016/j.jare.2017.07.001](https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.07.001).

Skoog. (1992). Técnicas espectroscópicas de Química Analítica. MC GRAW.

Sorbiun M, Shayegan Mehr E, Ramazani A, Mashhadi Malekzadeh A. (2018); Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant extracts and evaluation of their antibacterial properties. *Nanochem Res*, 3(1); p.p.1-16. doi:[10.22036/ncr.2018.01.001](https://doi.org/10.22036/ncr.2018.01.001).

Soltani, R., Baghizadeh, A., Karimi-Maleh, H., & Farrokhi, N. (2021). Genotypic diversity of 17 cacti species and application to biosynthesis of gold nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 259, 119909. doi:[10.1016/j.saa.2021.119909](https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119909).

Technology, Alter (2021) Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X. [En línea] Consultado el 15 de mayo de 2021. Disponible en: <https://wpo-altertechnology.com/es/xps-espectroscopia-de-fotoemision-de-rayos-x/>.

Thakkar N., Kaushik, Mhatre Snehit S. (2010); Biological synthesis of metallic nanoparticles; Review Article Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, *Elsevier*, 6; p.p. 257–262; doi:[10.1016/j.nano.2009.07.002](https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.07.002).

Tsegay, M., Gebretinsae, H. G., Sackey, J., Maaza, M., & Nuru, Z. Y. (2020). Green synthesis of khat mediated silver nanoparticles for efficient detection of mercury ions. *Materials Today: Proceedings*. doi:[10.1016/j.matpr.2020.04.217](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.217).

UPV (2017) Microscopía electrónica de transmisión. [En línea] Consultado el 15 de mayo de 2021. Disponible en: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753329normalc.html>.

Universidad de Alicante (2021) Espectrometría ultravioleta-visible. [En línea] Consultado el 15 de mayo de 2021. Disponible en: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>.

Valencia Centeno, Y., Ureña-Núñez, F., Sánchez-Mendieta, V., Morales-Luckie, R. A., López-Castañares, R., & Huerta, L. (2008). Synthesis and structural characterization of tris(methacrylate)chromium(III). *Journal of Coordination Chemistry*, 61(10), p.p. 1589–1598. doi:[10.1080/00958970701599611](https://doi.org/10.1080/00958970701599611).

Valencia, Universidad Politécnica de (2020) Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. En línea. Consultado el 15 de mayo de 2021. Disponible en: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859044normalc.html>.

Wallis, T.E. (1968) Microscopía analítica. Ed. Acribia, España, p.p. 9.

Willard, H., Merritt, L., Dean, J. & Settle, F. (1986). Métodos instrumentales de análisis, 1ª edición, Compañía editorial continental, México, p.p. 29 – 34, 207 – 239.

Yu, W.; Xie, H., Chen, L., Li, Y.; Zhang C. (2009), Synthesis and Characterization of monodispersed Copper Nanoparticles in Polar Solvents. *Nanoscale Research Letters*, 4(5), 465-470. doi:[10.1007/s11671-009-9264-3](https://doi.org/10.1007/s11671-009-9264-3).

Zanella, R. (2014). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 5(1), p.p. 69-81. doi:<https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.4516>.

Zohora, N., Kumar, D., Yazdani, M., Rotello, V. M., Ramanathan, R., & Bansal, V. (2017). Rapid colorimetric detection of mercury using biosynthesized gold nanoparticles.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 532, p.p.451–457;
doi:[10.1016/j.colsurfa.2017.04.036](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.036).

ANEXOS

Artículo en revisión

Materials Letters

Colorimetric and plasmonic detection of Hg²⁺ in water by biogenic Ag nanoparticles synthesized with *Opuntia joconostle* --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Article Type:	Short Communication
Keywords:	Ag nanoparticles; Biosynthesis; Sensing; Metal ions; Hg ²⁺
Corresponding Author:	VICTOR Sánchez-Mendieta, Ph.D. Autonomous University of the State of Mexico Faculty of Chemistry Toluca, Estado de Mexico MEXICO
First Author:	Rosa Gómez-Sánchez
Order of Authors:	Rosa Gómez-Sánchez
	VICTOR Sánchez-Mendieta, Ph.D.
	Raúl A. Morales-Luckie
	Alfredo R. Vilchis-Nestor
	Fabian Ruiz-Ruiz
Abstract:	Silver nanoparticles (AgNPs) have been synthesized, by the first time, using the pulp of <i>Opuntia joconostle</i> fruit as reducing reagent of Ag ⁺ ions. The reported method is wholly green, since no temperature or infusion preparation were required. AgNPs with a 428 nm plasmon absorbance, a quasi-spherical morphology, a mean size of 17 nm, and an FCC crystal structure were obtained. These biogenic AgNPs, without further functionalization, could sense easily (naked eye) and selectively the presence of Hg ²⁺ ions in aqueous solution and in tap water.
Suggested Reviewers:	Lalita Ledwani lalita.ledwani@jaipur.manital.edu
	Narendra Kumar Jain dr.jnarendr@gmail.com
	Jie Hong jhong@zjut.edu.cn