



Universidad Autónoma del Estado de México

Doctorado en Ciencia de Materiales
Facultad de Química

**Detección Colorimétrica *in-situ* de Iones
Metálicos en Agua Usando Nanopartículas de Au
y Ag Sintetizadas por Ablación Láser en
Solución**

Tesis para obtener el grado de
Doctor en Ciencia de Materiales

M.C.M. Jorge Omar Esquivel Rincón

Comité de tutores:

Tutor Académico: Dr. Oscar Fernando Olea Mejía

Tutor Adjunto: Dr. Alfredo Rafael Vilchis Nestor

Tutor Adjunto: Dr. Miguel Ángel Camacho López

Toluca, México

Mayo 2026

Resumen

La presencia de ciertos iones metálicos disueltos en cuerpos de agua representa un riesgo a la salud de las personas y ecosistemas por su alta toxicidad y bioacumulación. Actualmente se utiliza espectrometría para la detección y cuantificación de estos, sin embargo, esta técnica requiere una preparación de las muestras la cual puede ser complicada y con pasos que requieren de horas. Adicionalmente, los espectrómetros no suelen ser portátiles, lo que imposibilita la detección *in-situ*. Una alternativa que ha surgido en los últimos años son los detectores colorimétricos. Estos detectores, generalmente formados por nanopartículas de metales nobles, no requieren de preparación de la muestra y cuando se lleva a cabo la detección generan un cambio de color, permitiendo una detección sencilla, rápida e *in-situ*. En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas de Au y Ag y se evaluó su capacidad para la detección de iones metálicos en agua. Las nanopartículas se sintetizaron por ablación láser en solución, utilizando soluciones de citrato de sodio y ácido cafeico para las nanopartículas de Ag y Au respectivamente. Se evaluó la capacidad de detección de las nanopartículas usando varias soluciones de iones metálicos en diferentes concentraciones. Se obtuvieron nanopartículas semiesféricas de Ag y Au con tamaños promedio de partícula de 27.1 ± 1.4 nm y 10.2 ± 1.1 nm respectivamente. Las nanopartículas de Ag mostraron un cambio de coloración de amarillo a naranja únicamente cuando se agregó una solución de Hg(II). Mientras que las nanopartículas de Au presentaron cambio de coloración al agregar Hg(II), Pb(II) y Cr(VI) tornándose de rosa a naranja, morado y transparente respectivamente. El análisis por dispersión dinámica de luz muestra un aumento en el tamaño de las nanopartículas al interactuar con los iones metálicos, mientras que en micrografías TEM se puede observar que se genera una aglomeración de estas, lo que provoca el cambio en la coloración y el aumento en el tamaño presente en el análisis de dispersión dinámica de luz. Se obtuvieron los parámetros analíticos de las curvas de calibración de cada ion. Las AgNP presentaron un coeficiente de correlación de 0.9940, lo que permite su uso para la cuantificación de la concentración de Hg(II) disuelto en agua. A pesar de que estos sensores tienen límites de detección por arriba de los máximos de concentración establecidos extienden las síntesis y los funcionalizadores a utilizar para los sensores colorimétricos, abriendo la puerta a que en un futuro se aumente su sensibilidad para su uso en aplicaciones reales.

Lista de Tablas

Tabla [1]: MSR y sus límites máximos permitidos de acuerdo a la WHO y la SEMARNAT

Tabla [2]: LOD de varios MSR usando la técnica de AAS

Tabla [3]: LOD de varios MSR usando la técnica de AFS

Tabla [4]: LOD de varios MSR usando la técnica de XRFS

Tabla [5]: Propiedades de varios tipos de sensores ópticos para la evaluación de MSR y contaminantes

Tabla [6]: tamaño de partícula promedio, potencial Z y polidispersidad DLS de las muestras.

Tabla [7]: Parámetros analíticos de las AgNP en citrato para la detección de Hg(II).

Tabla [8]: tamaño de partícula promedio, potencial Z y polidispersidad DLS de las muestras.

Tabla [9]: Parámetros analíticos de las AuNP en ácido cafeico para la detección de los iones Hg(II), Cr(VI), Pb(II).

Lista de Figuras

Figura [1]: Esquema de componentes y flujo de funcionamiento de un equipo AAS. Elaboración propia.

Figura [2]: Esquema de componentes y flujo de funcionamiento de un equipo XRF. Elaboración propia.

Figura [3]: Esquema de NP en 0D, 1D, 2D y 3D [1].

Figura [4]: Arreglos tipo A) Aleación, B) Intermetálico, C) Subaglomeraciones, D) Núcleo-coraza, E) Núcleo-coraza múltiple, F) Núcleos múltiples [2].

Figura [5]: Esquema del sistema usado para la ablación láser, el lente focaliza el haz láser modificando el área irradiada, mientras que el plato de vidrio está ahí para evitar que el agua destilada salpique el lente. Elaboración propia.

Figura [6]: Esquema de la formación la Pluma de Plasma y su efecto en el material ablacionado [3].

Figura [7]: Esquema del LSPR en varias NP metálicas [4].

Figura [8]: Corrimiento del máximo de extinción del LSPR al modificar su entorno [5].

Figura [9]: Esquemas de los mecanismos de a) generación del aglomerado por el analito y b) rompimiento del aglomerado por el analito [6].

Figura [10]: Esquema de la molécula de ácido cafeico [7].

Figura [11]: Esquema de la funcionalización de AuNP con ácido cafeico. Elaboración propia.

Figura [12]: Esquema del ion citrato [8].

Figura [13]: Esquema de la funcionalización de AgNP con citrato. Elaboración propia.

Figura [14]: Espectro UV-Vis de las AgNP ablacionadas en agua desionizada y de las AgNP ablacionadas en citrato de sodio.

Figura [15]: Espectro UV-Vis de las AgNP en citrato de sodio de 2 minutos de síntesis hasta 30 días después.

Figura [16]: Micrografías y distribución de tamaños de las muestras a) AgNP en agua y b) AgNP en citrato de sodio.

Figura [17]: HRTEM (izquierda) y SAED (derecha) de las AgNP en citrato de sodio.

Figura [18]: Espectro UV-Vis de las AgNP en agua adicionadas con diferentes iones de MSR.

Figura [19]: Espectro UV-Vis de las AgNP en citrato de sodio adicionadas con diferentes iones de MSR. Fotografía de las AgNP en citrato adicionadas con iones MSR: a) Pb(II), b) Cr(VI), c) Hg(II), d) Cu(II), e) Fe(II) y f) Mn(II).

Figura [20]: Micrografía y distribución de tamaños de la muestra AgNP en citrato de sodio con HgCl₂.

Figura [21]: Mecanismo de detección propuesto para iones Hg(II) usando AgNP en citrato de sodio.

Figura [22]: Micrografías STEM de las partículas de Ag y Hg de la muestra AgNP en citrato de sodio con iones Hg(II).

Figura [23]: Espectros UV-Vis de la detección de Hg(II) con AgNP en citrato variando la concentración de citrato de sodio a) 0.05 mM, b) 0.1 mM y c) 1 mM.

Figura [24]: Espectros UV-Vis de la detección de Hg(II) con AgNP en citrato variando la cantidad de NaCl adicionada a) 2 mg, b) 10 mg, c) 20 mg, d) 40 mg y e) 200 mg.

Figura [25]: Espectros UV-Vis de la detección de Hg(II) con AgNP en citrato variando el pH del medio a) pH 10.4, b) pH 7.3 y c) pH 4.1.

Figura [26]: Espectros UV-Vis de las AgNP en citrato con diferentes cantidades de Hg(II).

Figura [27]: Curva de calibración de las AgNP en citrato para la detección de Hg(II).

Figura [28]: Espectros UV-Vis de AuNP ablacionadas en agua y AuNP ablacionadas en ácido cafeico.

Figura [29]: Espectro UV-Vis de las AuNP en ácido cafeico de 2 minutos de síntesis hasta 30 días después.

Figura [30]: Micrografías y distribución de tamaños de las muestras a) AuNP en agua y b) AuNP en ácido cafeico.

Figura [31]: HRTEM de las AuNP en ácido cafeico.

Figura [32]: Espectros XPS de los picos del Au de las muestras a) AuNP en agua y b) AuNP en ácido cafeico.

Figura [33]: Espectro UV-Vis de las AuNP en agua adicionadas con diferentes iones de MSR.

Figura [34]: Espectro UV-Vis de las AuNP en ácido cafeico adicionadas con diferentes iones de MSR. Inserto de las AuNP en ácido cafeico después de agregar las soluciones de iones de MSR.

Figura [35]: Micrografías y distribución de tamaños de las muestras a) AuNP en ácido cafeico con HgCl₂, b) AuNP en ácido cafeico con K₂Cr₂O₇ y c) AuNP en ácido cafeico con PbCl₂.

Figura [36]: Espectro XPS del Pb en la muestra de AuNP en ácido cafeico adicionada con PbCl₂.

Figura [37]: Espectro XPS del Hg en la muestra de AuNP en ácido cafeico adicionada con HgCl₂.

Figura [38]: Micrografías STEM de las partículas de Au y de los iones a detectar de las muestras AuNP en ácido cafeico con iones Hg(II), Cr(VI) y Pb(II).

Figura [39]: Mecanismo de detección propuesto para iones Hg(II), Cr(VI) y Pb(II) usando AuNP en ácido cafeico.

Figura [40]: Espectros UV-Vis de la detección de Hg(II) con AuNP en ácido cafeico variando la concentración de ácido cafeico: a) 0.05 mM, b) 0.1 mM y c) 1 mM.

Figura [41]: Espectros UV-Vis de la detección de Hg(II) con AuNP en ácido cafeico variando la cantidad de NaCl adicionada: a) 2 mg, b) 10 mg, c) 20 mg y d) 40 mg.

Figura [42]: Espectros UV-Vis de la detección de Hg(II) con AuNP en ácido cafeico variando el pH del medio: a) pH = 10.2, b) pH = 5.97 y c) pH = 4.07.

Figura [43]: Espectros UV-Vis de las AuNP en ácido cafeico con cantidades y tipos de iones: a) Hg(II), b) Cr(VI) y c) Pb(II).

Figura [44]: curvas de calibración de las AuNP en ácido cafeico para la detección de los iones: a) Hg(II), b) Cr(VI) y c) Pb(II).

Figura [45]: Espectro UV-Vis de la solución de AuNP y AgNP ablacionadas independientemente.

Figura [46]: Espectro UV-Vis de las Au/AgNP ablacionadas de blancos bimetálicos con diferentes proporciones en peso.

Lista de Abreviaturas

WHO: Organización Mundial de la Salud
SEMARNAT: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
MSR: Metales y Semimetales Regulados
ADN: Ácido Desoxirribonucleico
AAS: Espectrometría de Absorción Atómica
AFS: Espectrometría de Fluorescencia Atómica
XRFS: Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X
ASTM: Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales
LOD: Límite de Detección
LOQ: Límite de Cuantificación
UV: Ultravioleta
UV-Vis: Ultravioleta-Visible
NP: Nanopartículas
LSPR: Resonancia de Plasmón Superficial Localizado
SPR: Resonancia de Plasmón Superficial
AuNP: Nanopartículas de Oro
AgNP: Nanopartículas de Plata
nm: Nanómetros
mM: Milimolar
mL: Mililitro
ns: Nanosegundos
Hz: Hertz
J: Joules
cm: Centímetros
mg: Miligramos
TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión
HRTEM: Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
SAED: Difracción de Electrones de Área Selecta
STEM: Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido
DLS: Dispersión Dinámica de Luz
pH: Potencial Hidrógeno
 μ M: Micromolar
XPS: Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Lista de Símbolos

\AA : Angstrom
 C_{sca} : Coeficiente de esparcimiento
 C_{abs} : Coeficiente de absorción
 α : Polarizabilidad
 λ : Longitud de onda
 a : Diámetro de partícula
 ε : Función dieléctrica de las NP
 ε_m : Función dieléctrica del medio
 ω_p : Frecuencia angular del plasma
 γ : Constante de amortiguamiento
 ω : Frecuencia angular de la onda electromagnética incidente,
 n_e : Densidad de electrones libres
 e : Carga del electrón
 m^* : Masa efectiva del electrón
 ε_0 : Permitividad del vacío
 v_F : Velocidad de Fermi
 d : Distancia entre NP
 F : Intensidad de la fluorescencia
 η_0 : Rendimiento cuántico original
 η : Rendimiento cuántico modificado por la presencia del LSPR
 μ : Transición del momento dipolar
 E_0 : Campo eléctrico original
 E_L : Campo eléctrico local en la superficie de las NP metálicas
 Γ : Tasa de decaimiento radiativo original
 Γ_m : Tasa de decaimiento radiativo afectada por el LSPR
 K_{nr} : Tasa de decaimiento no radiativo

Índice

1) Antecedentes.....	2
1.1) Metales y Semimetales Regulados.....	2
1.1.1) Fuentes de MSR.....	2
1.1.2) Afecciones a la Salud.....	3
1.2) Detección de MSR por Espectrometría.....	3
1.2.1) Espectrometría de Absorción Atómica.....	4
1.2.2) Espectrometría de Fluorescencia Atómica.....	5
1.2.3) Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.....	5
1.3) Detección Óptica.....	7
2) Marco Teórico.....	10
2.1) Nanoestructuras.....	10
2.1.2) LSPR.....	12
2.2) Métodos de Síntesis de NP.....	14
2.2.1) Ablación Láser.....	15
2.3) Técnicas de Caracterización.....	18
2.4) Sensores Ópticos de NP Metálicas.....	20
2.4.1) Sensores Ópticos de AuNP.....	22
2.4.1.1) Funcionalización con Ácido Cafeico.....	22
2.4.2) Sensores Ópticos de AgNP.....	24
2.4.2.1) Funcionalización con Citrato de Sodio.....	24
3) Justificación, Hipótesis y Objetivos.....	27
3.1) Justificación.....	27
3.2) Hipótesis.....	27
3.3) Objetivos.....	27
3.3.1) Objetivo General.....	27
3.3.2) Objetivos Específicos.....	27
4) Metodología.....	29
4.1) Materiales y Reactivos.....	29
4.2) Síntesis de AgNP en Citrato de Sodio.....	29
4.3) Caracterización de las AgNP en Citrato de Sodio.....	29
4.4) Selectividad de Iones de MSR con AgNP en Citrato de Sodio.....	30
4.5) Optimización de Síntesis de AgNP en Citrato de Sodio.....	30
4.6) Sensibilidad de AgNP en Citrato de Sodio.....	30
4.7) Síntesis de AuNP en Ácido Cafeico.....	30
4.8) Caracterización de las AuNP en Ácido Cafeico.....	31
4.9) Selectividad de Iones de MSR con AuNP en Ácido Cafeico.....	31
4.10) Optimización de Síntesis de AuNP en Ácido Cafeico.....	32
4.11) Sensibilidad de AuNP en Ácido Cafeico.....	32
5) Resultados y Discusión.....	34

5.1) Síntesis y Caracterización de las AgNP en Citrato de Sodio.....	34
5.2) Selectividad de Iones MSR con AgNP en Citrato de Sodio.....	38
5.3) Optimización de Síntesis de AgNP en Citrato de Sodio.....	44
5.4) Sensibilidad de AgNP en Citrato de Sodio.....	47
5.5) Síntesis y Caracterización de AuNP en ácido Cafeico.....	50
5.6) Selectividad de Iones de MSR con AuNP en Ácido Cafeico.....	54
5.7) Optimización de Síntesis de AuNP en Ácido Cafeico.....	63
5.8) Sensibilidad de AuNP en Ácido Cafeico.....	66
6) Conclusiones.....	71
Referencias Bibliográficas.....	73
Anexo A: Síntesis y Espectro de Extinción de Au/AgNP.....	79
Síntesis y Caracterización de Au/AgNP.....	79
Anexo B: Artículo Científico.....	82

Capítulo 1

Antecedentes

1) Antecedentes

1.1) Metales y Semimetales Regulados

Generalmente cuando se hace referencia a metales que son dañinos para la salud se utiliza el término "metales pesados". Este término es ambiguo, ya que ninguna entidad reguladora ha especificado las características para que los metales pertenezcan a él. Por ello tanto las especificaciones como los metales que componen este grupo varían de autor a autor [9].

A pesar de la ambigüedad del término este se utiliza constantemente para referirse a contaminantes, que incluso a bajas concentraciones, pueden generar daños a la salud de los seres humanos y que se pueden encontrar en el agua, tierra, aire, plantas y animales [10]. Para este trabajo nos referiremos como MSR a los metales y semimetales que debido a su importancia actual como contaminantes organizaciones de salud o de protección del medio ambiente han determinado que su concentración en el agua potable debe ser monitorizada. Algunos de los MSR más comunes y su límite máximo permitido en agua potable se muestran en la Tabla [1].

Tabla [1]: MSR y sus límites máximos permitidos de acuerdo a la WHO y la SEMARNAT.

Elemento	WHO [11] (mM)	SEMARNAT [12] (mM)
Sb	1.64×10^{-4}	-
As	1.33×10^{-4}	3.34×10^{-4}
Cd	0.27×10^{-4}	0.44×10^{-4}
Cu	314.73×10^{-4}	314.73×10^{-4}
Cr	9.62×10^{-4}	9.62×10^{-4}
Hg	0.3×10^{-4}	0.3×10^{-4}
Pb	0.48×10^{-4}	0.48×10^{-4}

1.1.1) Fuentes de MSR

Las fuentes de los MSR pueden ser tanto naturales como originadas por la actividad humana. La erosión de depósitos naturales de Cd, Hg, Pb, Cr, Cu y As, así como, la presencia de Sb en la actividad volcánica, provoca que estos se encuentren en el medio ambiente sin la intervención de la actividad humana. La corrosión de tuberías galvanizadas (Cd) y de sistemas de tuberías caseros (Pb, Cu), escurrimiento de agua de las milpas (Hg) y huertos (As), quema de combustibles fósiles (Pb), descargas de refinerías metálicas (Cd, Hg), minería (Pb), fábricas de acero (Cr), celulosa (Cr), refinerías de petróleo (Sb), desechos de baterías (Cd), pinturas (Cd), vertederos de basura (Hg), retardantes de fuego (Sb), cerámicos (Sb), electrónicos (Sb) y soldadura (Sb) son actividades humanas fuente de MSR [10], [13].

1.1.2) Afecciones a la Salud

Algunos de los MSR son necesarios para el funcionamiento del cuerpo humano, como lo es el Cu. A pesar de ello la exposición prolongada, incluso a bajas concentraciones, o la exposición aguda a altas concentraciones puede incurrir en daños a la salud [2].

El As afecta el sistema nervioso central, causando cambios en el neurodesarrollo, enfermedades neurodegenerativas, cambios en la sinapsis y afecciones al balance de los neurotransmisores. Provoca daños en el ADN aumentando el riesgo de cáncer. Provoca cáncer de piel y afecta la salud reproductiva de los hombres [10].

El Cd genera efectos neurodegenerativos como esclerosis múltiple, Parkinson, Alzheimer, neuropatía, discapacidad del aprendizaje, retraso mental y discapacidad motriz. Afecta los riñones e hígado causando falla renal y cáncer de hígado. Además de causar hipertensión, diabetes, aterosclerosis, infartos, insuficiencia cardíaca, enfermedades en los huesos e infertilidad en las mujeres [10].

El Pb causa afección a todos los órganos, especialmente los riñones, pulmones, estómago y vejiga, a los cuales causa cáncer. Afecta el mecanismo de reparación del ADN y la estructura y secuencia cromosómica. Provoca cirrosis crónica, daño en el sistema inmune que puede llegar a cáncer, aterosclerosis, hipertensión, trombosis, aumento de la presión arterial e infertilidad en las mujeres [10].

El Hg es cancerígeno, causa necrosis en los riñones y el recto, y altera la salud mental. Puede actuar como inmunosupresor o inmunoestimulante, ambos provocan enfermedades autoinmunes. Provoca lesiones ateroscleróticas, insuficiencia coronaria aguda, infarto agudo al miocardio, daños al corazón e infertilidad en las mujeres [10].

El Th causa daño al cerebro y nervios periféricos, daño a los hemisferios cerebrales, necrosis y daño a los riñones. Hasta hace poco se dio a conocer su alto impacto en la salud humana y se estableció su monitorización [10].

El Cu impide el desarrollo neural y provoca la enfermedad de Wilson (parecida a la esquizofrenia) esta enfermedad a su vez genera mayor acumulación de Cu en el hígado [10].

El Cr causa daños en los riñones, reduce la respuesta inmune y provoca dermatitis y cáncer de piel [10].

El Sb es cancerígeno, provoca pancreatitis, cardiotoxicidad, bronquitis, tuberculosis y afecta la reproducción en hombres y mujeres [10].

1.2) Detección de MSR por Espectrometría

Como se mencionó anteriormente, debido a los daños que pueden causar los MSR su concentración en el agua potable debe ser monitorizada. Para esto se utilizan técnicas de detección que sean selectivas y con un bajo LOD. Una de las técnicas de detección de MSR más usadas en la actualidad son las espectrometrías. Algunas espectrometrías son: AAS, AFS y XRFS. Estas técnicas están basadas en la absorción o emisión de fotones de longitudes de onda características de los elementos que se están analizando. De acuerdo a la Secretaría de Salud, actualmente en México la técnica usada para la determinación oficial de concentraciones de iones metálicos en agua potable es la AAS.

El estándar establecido por la ASTM, así como las Normas establecidas por la Secretaría de Salud en México, para la determinación de la concentración de Pb(II) en agua potable, emplean

la AAS por flama o por horno de grafito [14], [15]. Para la determinación de Hg(II), utilizan AAS por vapor frío [14], [16]. Y para la determinación de Cr(VI), emplean AAS por horno de grafito [17], [18].

1.2.1) Espectrometría de Absorción Atómica

Esta técnica mide la cantidad de fotones absorbidos por la muestra al pasar de un estado basal a un estado de excitación. Debido a que la energía necesaria para realizar este cambio de estado es específica para cada especie química se debe de utilizar una longitud de onda que coincida con esta energía. La cantidad de fotones absorbidos es proporcional a la concentración de la especie en la muestra [19]. Para que este proceso se pueda llevar a cabo es necesario que la muestra esté en estado gaseoso ya que la interacción entre las especies a analizar debe ser mínima. A este proceso de volatilizar la muestra para la generación de átomos/iones aislados en estado gaseoso se le conoce como atomización [19]. Existen varias técnicas o fuentes para la atomización de las muestras, como son: plasma, llamas, atomizadores electrotérmicos, horno de grafito y vapor frío [19].

Para poder realizar las mediciones los equipos deben de contar con una fuente de luz la cual genera la luz para la excitación de la especie a analizar, un atomizador el cual genera la atomización de la muestra, puede ser de diferentes tipos, un monocromador que sólo permita el paso de ciertos fotones al detector de acuerdo a su longitud de onda, un detector que cuantifique los fotones que permite pasar el monocromador y un monitor para mostrar al usuario los resultados del análisis.

Un esquema del funcionamiento y componentes básicos de un equipo AAS se muestran en la figura Figura [1].

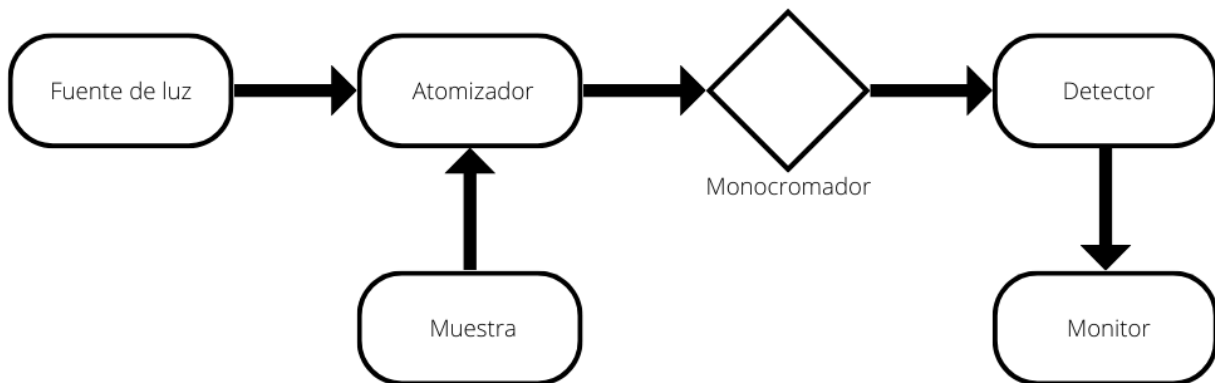


Figura [1]: Esquema de componentes y flujo de funcionamiento de un equipo AAS [19]. Elaboración propia.

Los LOD típicos para la AAS de algunos MSR se muestran en la Tabla [2].

Tabla [2]: LOD de varios MSR usando la técnica de AAS.

Elemento	LOD (mM)	Referencia
Ca	2.50×10^{-5}	[20]

Cd	0.89×10^{-5}	[20]
Cr	7.69×10^{-5}	[20]
Cu	3.15×10^{-5}	[20]
Fe	10.74×10^{-5}	[20]
Hg	4.49×10^{-5}	[21]
Mg	0.82×10^{-5}	[20]
Mn	3.64×10^{-5}	[20]
Pb	2.41×10^{-5}	[20]

1.2.2) Espectrometría de Fluorescencia Atómica

Esta técnica es parecida a AAS ya que también es necesario atomizar la muestra y se le incide luz con una longitud de onda específica, la diferencia radica en que la detección no es de la cantidad de fotones absorbidos, sino, de la cantidad de fotones emitidos debido a la recombinación radiativa de los electrones excitados en los átomos de la especie que se quiere analizar (fluorescencia) [19].

Los componentes básicos del equipo son prácticamente los mismos que los de los equipos para AAS, exceptuando que para la lectura de la fluorescencia se requiere un detector de tubo fotomultiplicador o un detector UV de fotodiodo [19].

En la Tabla [3] se muestra el LOD de algunos MSR utilizando técnicas de AFS.

Tabla [3]: LOD de varios MSR usando la técnica de AFS.

Elemento	LOD (mM)	Referencia
As	0.53×10^{-6}	[22]
Cd	3.56×10^{-6}	[22]
Cr	5.20×10^{-6}	[23]
Hg	1.74×10^{-6}	[22]
Pb	1.30×10^{-6}	[22]
Sb	0.41×10^{-6}	[22]

1.2.3) Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X

Esta técnica consiste en irradiar la muestra con rayos X, lo cual provoca que electrones en las capas internas de los átomos a analizar sean eyectados del mismo. Para reducir la energía del átomo, electrones de niveles energéticos superiores pierden energía para llenar el hueco

formado en las capas interiores. Esta energía se pierde emitiendo un fotón (fluorescencia), cuya longitud de onda está definida por la diferencia energética de las capas entre las que se trasladó el electrón. La energía del fotón es medida para determinar el átomo que la produjo ya que cada especie tiene un espectro de fluorescencia característico [19]. A diferencia de las técnicas anteriores la XRF no requiere atomizar la muestra. Esta técnica se utiliza comúnmente para la detección de MSR en suelos, sin embargo es posible utilizarla para su detección en agua potable.

Los componentes básicos del equipo son: una fuente de rayos X la cual genera los rayos X para la ionización de la especie a analizar, un colimador para que al pasar a través de él los rayos incidentes se vuelven paralelos, un cristal difractor que al igual que un monocromador deja pasar ciertos fotones de acuerdo a su longitud de onda, un detector para cuantificar los fotones emitidos por la fluorescencia y un monitor que muestra al usuario los resultados del análisis.

Un esquema del funcionamiento y componentes básicos de un equipo XRF se presenta en la Figura [2].

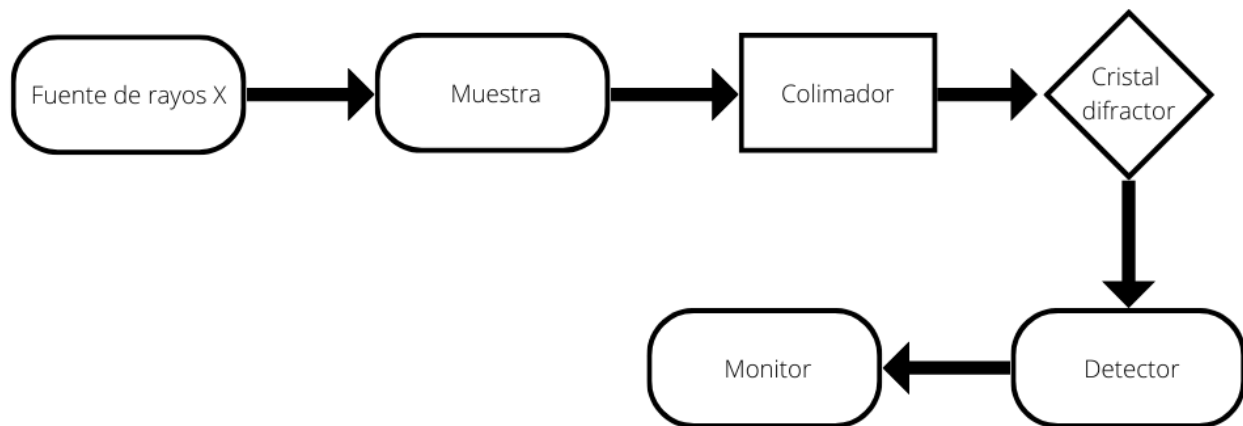


Figura [2]: Esquema de componentes y flujo de funcionamiento de un equipo XRF [19]. Elaboración propia.

En la Tabla [4] se muestran los LOD de varios MSR utilizando técnicas de XRF.

Tabla [4]: LOD de varios MSR usando la técnica de XRF.

Elemento	LOD (mM)	Referencia
Cr	9.61×10^{-5}	[24]
Cu	3.15×10^{-5}	[24]
Fe	5.37×10^{-5}	[24]
Hg	2.49×10^{-5}	[25]
Mn	7.28×10^{-5}	[24]

Pb	1.45×10^{-5}	[24]
----	-----------------------	------

1.3) Detección Óptica

Todos las espectrometrías mostradas anteriormente permiten la detección de gran variedad de iones y poseen LOD muy bajos, sin embargo, el uso de los equipos es complejo y requiere de personal capacitado, además de ser costosos y requerir pretratamientos para las muestras [19]. Esto complica enormemente su uso en el campo, es por esto que una alternativa surgida en los últimos años son las técnicas de detección óptica.

Las técnicas de detección óptica, en general, utilizan algún indicador que se une a la especie química que se quiere analizar, generando un cambio en sus propiedades ópticas. Esto vuelve posible la cuantificación de la especie utilizando espectrofotometría de absorción, reflexión o fotoluminiscencia [19]. Debido a que los equipos de espectrofotometría pueden ser compactos se facilita su transporte y uso en el campo.

Generalmente los indicadores usados son colorantes, que, al unirse con la especie a analizar, cambia la longitud de onda a la cual presentan su máxima extinción, lo cual conlleva un cambio en la coloración que puede ser detectada a simple vista. También se utilizan indicadores que sean fluorescentes, los cuales presentan una reducción en la fluorescencia al unirse con el analito a evaluar, permitiendo su cuantificación. Desafortunadamente tanto los colorantes como los indicadores fluorescentes sufren desventajas que complican su uso, como lo son la baja selectividad, la tendencia a combinarse con iones hidrógeno, lo que provoca que deba haber un control del pH de la muestra [19], longitud de onda desfavorable, poca estabilidad, y necesidad de reactivos adicionales [19]. Para superar las limitaciones del uso de indicadores colorantes se han desarrollado sensores basados en NP metálicas y basados en semiconductores. Ambos presentan una alta estabilidad y selectividad, permitiendo su uso en la detección de MSR.

Un resumen de los materiales revisados en las siguientes secciones y sus propiedades como sensores ópticos se muestran en la Tabla [5].

Tabla [5]: Propiedades de varios tipos de sensores ópticos para la evaluación de MSR y contaminantes.

Material	Método de síntesis	Funcionalizador	Ion evaluado	Selectividad	LOD (nM)	Ref.
AuNP	Reducción química	Ácido Aspártico	Cr(III)	Si	0.6	[26]
AuNP	Reducción química	Citrato-alcohol polivinílico	Cu(II)	Si	21	[27]
AuNP	Reducción química	Citrato de sodio	Cr(VI)	Si	0.4	[28]
AuNP	Reducción química	Xyenol naranja	Al(III)	Si	40	[29]
AgNP	Reducción	3-mercapto-1-propan	Hg(II)	No	No	[30]

	química	osulfonato		determinada	determinado	
AgNP	Reducción química asistida por microondas	Polivinilpirrolidona	Hg(II)	Si	8.9	[31]
AgNP	Ablación láser en líquidos	Citrato de sodio	Glifosato	No determinada	1600	[32]
AgNP	Síntesis verde	Extracto de naranja	Hg(II)	Si	1250	[33]
Au/AgNP	Reducción química asistida por microondas	Beta-ciclodextrina	Mn(II)	Si	18.4	[34]
Au/AgNP	Reducción química	Poli(cloruro de dialildimetilamonio) y poli(4-ácido estireno sulfónico-co-ácido maleico)	Hg(II)	Si	2640	[35]
Au/AgNP	Reducción química	Citrato de sodio	Co(II)	No determinada	20	[36]
Au/AgNP	Reducción química	Citrato de sodio	Co(II)	No determinada	No determinado	[37]
MoS2 QD	Hidrotermal	L-cisteína	Cu(II)	Si	70	[38]
MoS2 QD	Hidrotermal	Glutación	Pb(II)	No determinada	56	[39]
Nanohojas de MoS2	Hidrotermal	Sulfato	Pb(II) y S ²⁻	No determinada	220	[40]

Capítulo 2

Marco Teórico

2) Marco Teórico

Debido a que muchos de los sensores ópticos están basados en nanoestructuras, en este capítulo se expone que son las nanoestructuras, incluyendo las NP. También, se expone cuales son los métodos de síntesis para poder obtener estas NP, con especial énfasis en la ablación láser. Después, se expone brevemente el principio físico de las técnicas de caracterización usadas. Por último, se exponen las características más relevantes de las NP metálicas para su uso como sensores ópticos.

2.1) Nanoestructuras

Las nanoestructuras son materiales con al menos una dimensión menor a los 100 nm. A pesar de que la definición general menciona dimensiones menores a 100 nm generalmente se le llaman nanoestructuras a los materiales cuyo tamaño provoca que sus propiedades estén regidas por efectos cuánticos, haciendo que sus propiedades difieran a las de este material en volumen. Adicionalmente, la reducción de tamaño genera que la proporción entre la superficie y el interior de las partículas aumente. Debido a que las reacciones químicas se llevan a cabo en la superficie de las partículas el aumento de proporción de la superficie genera una mayor reactividad debido a que hay mucha mayor superficie expuesta en comparación con partículas macrométricas. Existen varias formas de clasificar las nanoestructuras. De acuerdo a cuantas de sus dimensiones se encuentran en el rango de los nanómetros. Las nanoestructuras 0D cuentan con sus 3 dimensiones en el rango nanométrico, las NP esféricas y semiesféricas entran dentro de esta categoría. Las nanoestructuras 1D cuentan con 2 dimensiones dentro del rango nanométrico, los nanoalambres son un ejemplo de estas nanoestructuras. Las nanoestructuras 2D cuentan con solo una dimensión en el rango nanométrico, un ejemplo de estas nanoestructuras son las nanohojas. Por último las nanoestructuras 3D que a pesar de no contar con ninguna dimensión dentro del rango nanométrico su estructura interna está formada por nanoestructuras, un ejemplo de estas son los arreglos de nanoalambres [1]. Un esquema de estas clasificaciones se puede observar en la Figura [3].

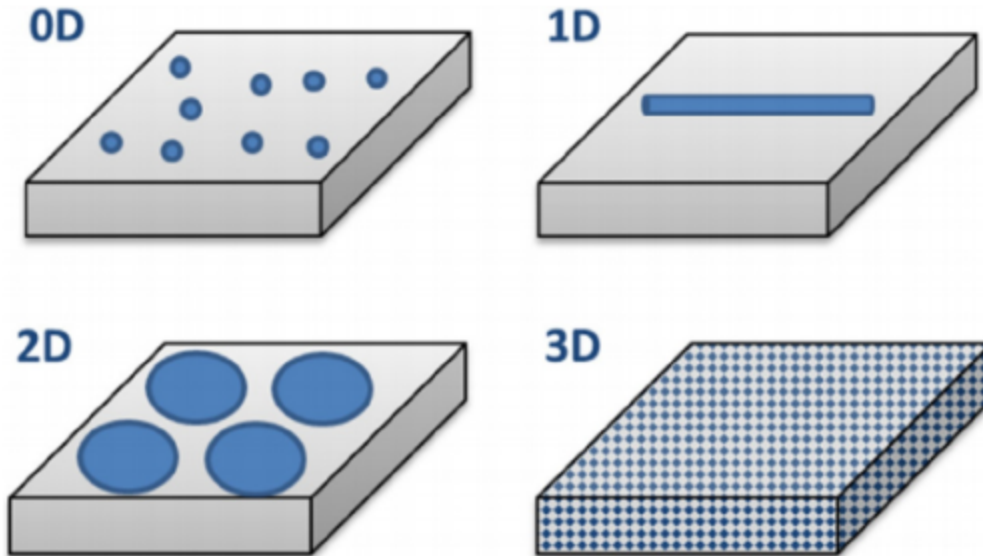


Figura [3]: Esquema de NP en 0D, 1D, 2D y 3D [1].

Las nanoestructuras también se pueden clasificar de acuerdo a la morfología que presentan. Existe gran variedad de morfologías, algunas de estas son: esferas, cilindros, tubos, huecos, espirales, conos, planos y hojas y morfologías irregulares[41].

Otra forma de clasificar las nanoestructuras es por su composición, es decir, basado en la especie química que forma la nanoestructura. Estas pueden estar formadas de una o múltiples especies. Cuando están formadas de una sola especie pueden las nanoestructuras pueden estar basadas en carbono como son los fullerenos, grafenos, nanotubos de carbono, pueden ser orgánicas como los polímeros y bases lípidas o inorgánicas como los metales, óxidos, cerámicos y semiconductores [41]. Por otro lado, cuando están formadas de múltiples especies se pueden clasificar de acuerdo a al arreglo de una especie respecto a la otra. Uno de los casos más comunes es el de las nanoestructuras bimetálicas, estas se pueden clasificar como una aleación cuando la distribución de los diferentes átomos metálicos es aleatoria, como intermetálico cuando es por capas, como subaglomeraciones cuando la distribución es en volúmenes, como núcleo-coraza cuando una especie rodea a la otra, como núcleo-coraza múltiple cuando hay varias capas de diferentes especies rodeando la una a la otra y como núcleos múltiples cuando una especie se encuentra en varios núcleos en la nanoestructura [2]. Un esquema de los arreglos se puede observar en la Figura [4].

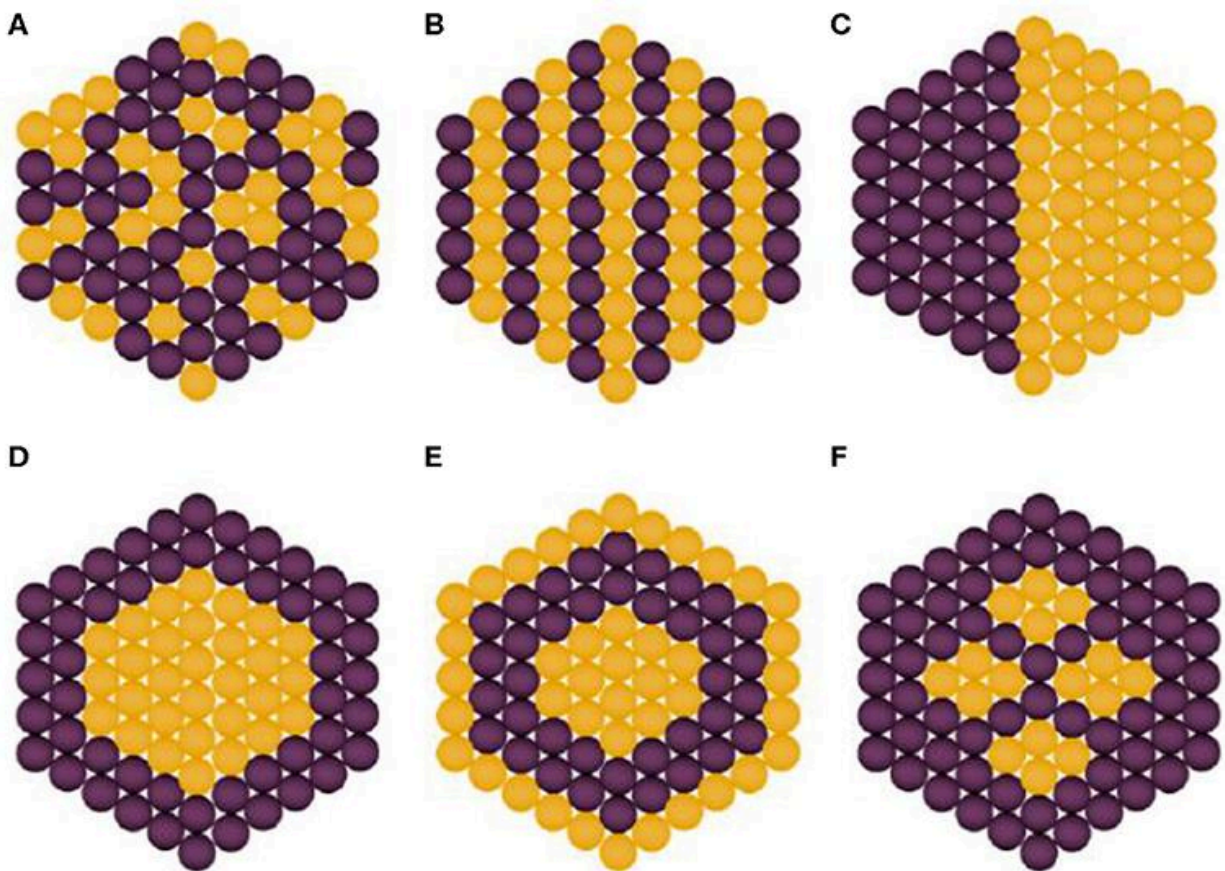


Figura [4]: Arreglos tipo A) Aleación, B) Intermetálico, C) Subaglomeraciones, D) Núcleo-coraza, E) Núcleo-coraza múltiple, F) Núcleos múltiples [2].

2.2) Métodos de Síntesis de NP

Existen 2 rutas en la síntesis de NP. La primera consiste en iniciar con un material a tamaño macrométrico y tratarlo hasta llevarlo a las dimensiones nanométricas deseadas. Esta ruta se conoce como *top-down*. La segunda consiste en lo contrario, iniciar con átomos e irlos uniendo hasta formar las NP deseadas. Esta ruta se conoce como *bottom-up*. Generalmente las rutas *bottom-up* involucran procesos químicos, mientras que las rutas *top-down* involucran procesos físicos. Algunas técnicas, como ablación láser, pueden tener procesos que involucran la disminución de dimensiones, seguidos de la unión de átomos y partículas para la formación de las NP deseadas. A pesar de que están presentes ambas rutas debido a que se inicia con un material en tamaño macrométrico se considera una ruta *top-down*.

Algunos ejemplos de métodos de síntesis de NP metálicas son: la co-precipitación la cual es un método *bottom-up* que consiste en la reducción de sales metálicas en solución para la formación de NP. Suele llevarse a cabo a temperaturas cercanas a los 80 °C, y se usa un agente reductor para llevar a cabo la reducción. Generalmente se lleva a cabo en un solvente no polar o añadiendo agentes que funcionen como pasivante para obtener NP y no el material macrométrico. En ocasiones el mismo reactivo puede funcionar como agente reductor, así como, agente pasivante. Este método permite la síntesis de AuNP y AgNP [45]. El método

hidrotermal el cual también es un método *bottom-up* parecido al de co-precipitación, sin embargo, la diferencia radica que un proceso hidrotermal utiliza agua como solvente y que esta se lleva a altas presiones y temperaturas dentro de un recipiente cerrado para facilitar y controlar la formación de NP. Una vez agregados todos los reactivos la solución se lleva a un autoclave donde se lleva a una temperatura de 100 °C y se deja reaccionar por 6h. Este método permite la síntesis de AuNP y AgNP [46]. La ablación láser es un método *top-down* que utiliza un blanco metálico sumergido en agua o algún solvente como la glicerina. Posteriormente este blanco es irradiado con el láser para la formación de las NP. Este método permite la síntesis de AuNP y AgNP [47].

2.2.1) Ablación Láser

La ablación láser es un método de síntesis muy utilizado actualmente debido a sus amplias ventajas, algunas de estas son: es una síntesis directa en la que no se llevan a cabo reacciones químicas y, por lo tanto, tampoco se generan subproductos ni se necesita purificar el material obtenido. Es debido a esta propiedad que la ablación láser está considerada como un método de síntesis verde. Es un método relativamente veloz comparado con los métodos químicos como los antes mencionados que suelen requerir horas de reacción mientras que la ablación láser puede sintetizar NP metálicas en cuestión de minutos. Es de fácil uso ya que a pesar de que el planteamiento de las condiciones de ablación requiere un minucioso análisis, la ablación en sí es un proceso sencillo de llevar a cabo.

Por otro lado, la ablación láser tiene la desventaja principal de producir una baja cantidad de material ablacionado en comparación a otros métodos. A pesar de eso, es uno de los métodos más eficientes y eficaces para la síntesis de NP metálicas a nivel investigación.

Es importante mencionar que este método utiliza un láser pulsado y no uno continuo, ya que esto genera que cada pulso pueda tener mayor energía sin necesidad de aumentar la potencia. Actualmente existen láseres de nanopulsos, picopulsos e incluso femtopulsos, esto quiere decir que la duración de cada uno de sus pulsos está en el rango de los nanosegundos, pico segundo y femtosegundos respectivamente. Debido a que a menor duración del pulso este puede tener mayor energía los láseres de femtosegundos pueden alcanzar altas cantidades de energía en cada pulso. Un esquema del sistema de ablación láser se presenta en la Figura [5].

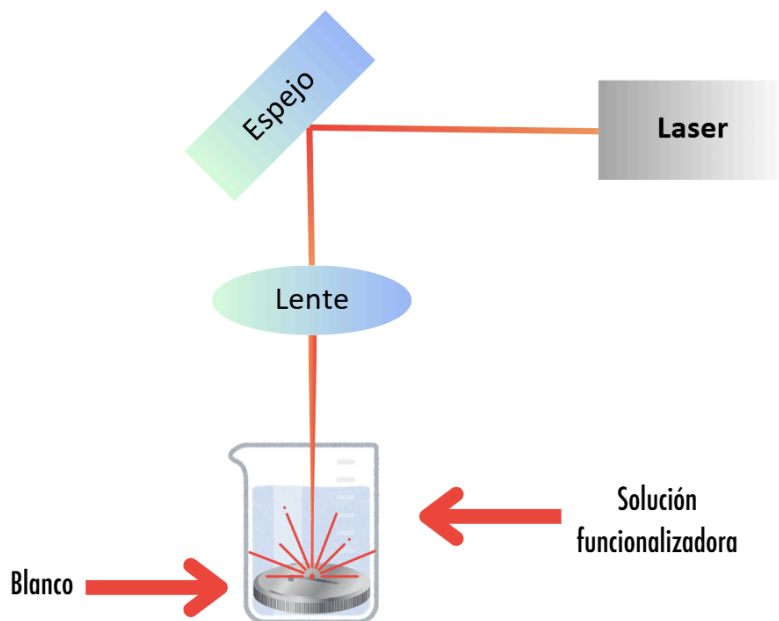


Figura [5]: Esquema del sistema usado para la ablación láser, el lente focaliza el haz láser modificando el área irradiada, mientras que el plato de vidrio está ahí para evitar que el agua destilada salpique el lente. Elaboración propia.

Para poder modificar las características de los materiales a ablacionar se utilizan los diferentes parámetros del láser, como son: la fluencia, longitud de onda, frecuencia, longitud de pulso y solvente usado.

La fluencia es la proporción entre la energía del láser y el área que es irradiada. Esta puede modificarse al cambiar la energía del láser o el área irradiada. Al tamaño de área que irradia el láser se le conoce como *spot-size*. La energía del láser se puede variar al modificar la potencia usada, mientras que el *spot-size* suele modificarse cambiando la distancia entre la lente focalizadora y el material objetivo. Para que la ablación se lleve a cabo es necesario superar un límite de energía mínima el cual depende de cada material. Una vez irradiado el blanco con una energía mayor a la del límite este empezará a ablacionarse. A mayor fluencia mayor la cantidad de material ablacionado por unidad de tiempo, sin embargo, el aumentar la fluencia más allá de cierto límite generará efectos térmicos en la superficie del material y el solvente que reducirá la cantidad de material ablacionado [48].

La longitud de onda a utilizar dependerá del material que se quiera ablacionar y el solvente en el que está sumergido el material. Longitudes de onda más cortas presentan un límite de fluencia mínimo para la ablación más bajo que longitudes de onda más largas, esto provoca una mayor cantidad de material ablacionado a fluencias iguales. Sin embargo, la alta energía de cada pulso provoca que llegar al límite máximo, en el que la cantidad de material ablacionado se reduce debido a efectos térmicos, se dé más fácilmente. Adicionalmente, los fotones de menor longitud de onda suelen interactuar con mayor facilidad, lo que provoca mayor pérdida de la energía del láser en el solvente en el que está suspendido el blanco, e incluso, una importante segunda irradiación láser en las NP ya formadas que están suspendidas en el solvente. Es por esto que a pesar de que la irradiación láser con longitudes

de onda más cortas usualmente conlleva a mayores cantidades de material ablacionado es necesario tomar en cuenta otros factores para que la cantidad de material ablacionado no termine reducida [48].

La frecuencia de pulso indica cuántos pulsos se irradian en cierta cantidad de tiempo, a mayor cantidad de pulsos por segundo habrá mayor cantidad de material ablacionado, sin embargo, como en los casos anteriores existe un límite en el que aumentar la cantidad de pulsos por segundo provoque efectos térmicos que reduzcan la cantidad de material ablacionado [48].

La longitud del pulso también afecta la cantidad y calidad de material ablacionado. A pulsos más cortos habrá menor cantidad de material ablacionado, sin embargo, la reducción de efectos térmicos debido a su corta duración genera NP con superficies más lisas, mientras que a pulsos más largos hay mayor cantidad de material ablacionado pero con mayor presencia de rugosidades debido a efectos térmicos [48].

Por último el solvente a usar es uno de los factores más importantes, ya que las propiedades del solvente afectan fuertemente al material ablacionado. Para materiales que se vaporizan las propiedades térmicas del material son cruciales para definir el tamaño de partícula así como la morfología de la misma. Mientras que para materiales que solo se reduzca su tamaño la interacción entre el material y el solvente puede modificar la energía necesaria para que esta reducción se lleve a cabo. En ambos casos el solvente también puede jugar un papel crucial para la pasivación del material ablacionado y así evitar que se aglomere y precipite. Diferentes solventes pueden dar como resultado NP de diferentes tamaños y diferentes morfologías aun a las mismas condiciones de ablación [48].

El mecanismo por el cual se sintetizan las NP inicia cuando el pulso láser producido llega a la superficie del material, lo que genera una evaporación y ionización del material formando lo que se conoce como "Pluma de Plasma". Debido al aumento de temperatura y presión en la Pluma de Plasma se genera una burbuja de cavitación, en la que se encuentra el material en forma de plasma, cuando esta burbuja colapsa el material en forma de plasma se propaga por el medio en el que se está llevando a cabo la ablación, generalmente agua. Al estar en contacto con el agua los átomos del material empiezan a coalescer y formar semillas de nucleación. Finalmente el proceso se repite, pero el material que es expulsado coalesce sobre las semillas de nucleación formadas anteriormente, llevando al crecimiento de estas hasta volverse NP [48]. Un esquema de este mecanismo se presenta en la Figura [6].

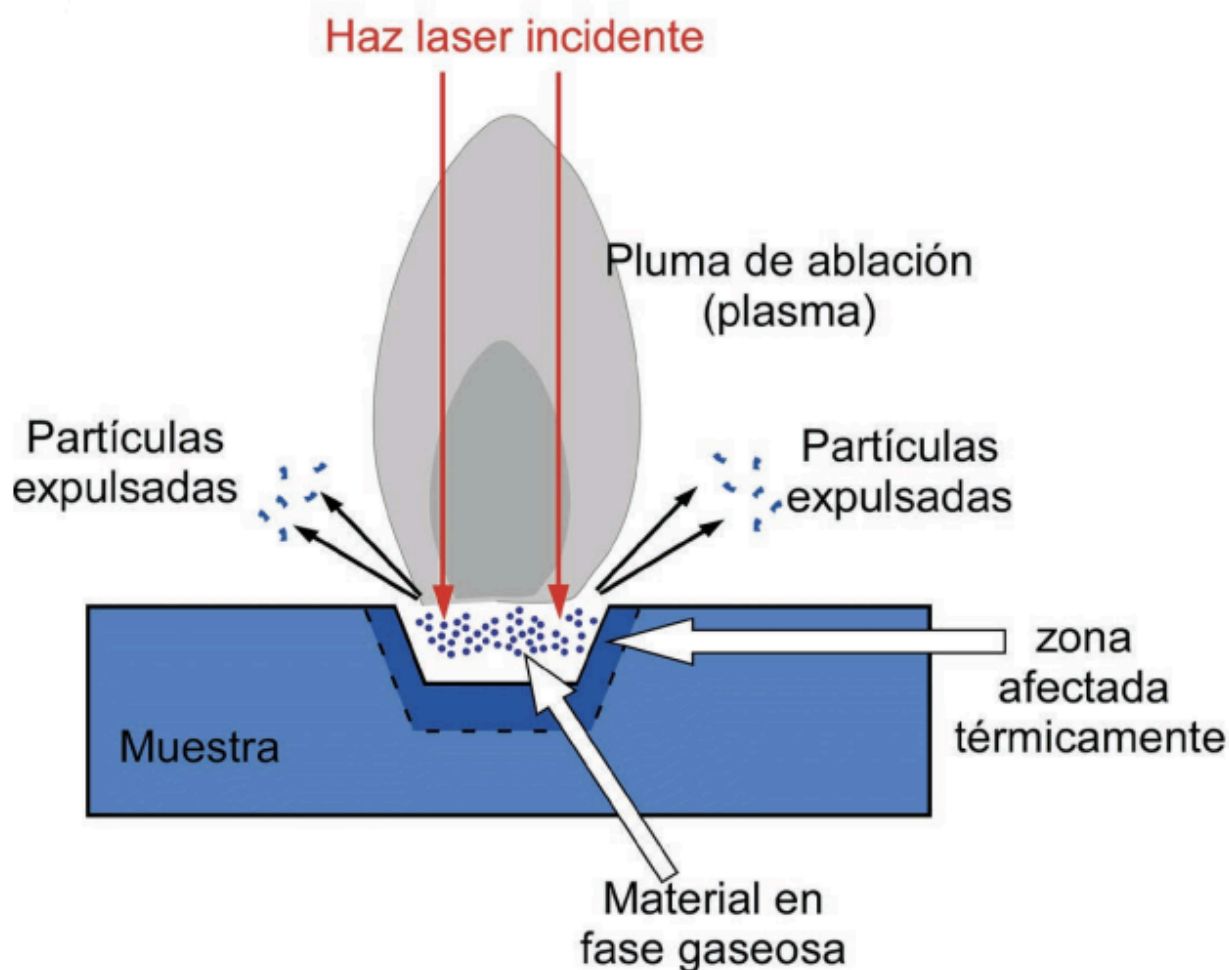


Figura [6]: Esquema de la formación la Pluma de Plasma y su efecto en el material ablacionado [3].

En la síntesis por ablación láser de NP metálicas y bimetálicas la coalición de los átomos está fuertemente influenciada por el solvente usado, sobre todo por la capacidad calorífica y la conducción térmica de este. Estos dos factores determinan si los átomos producidos por el pulso coalescen lo suficientemente rápido para formar pocas o muchas semillas de nucleación, lo que genera la diferencia de tamaños en las NP. De igual forma, si el solvente genera que la transferencia de calor de las NP formadas sea lenta estas aún tienen movilidad en sus átomos para tomar diferentes morfologías. Adicionalmente, el solvente puede interactuar con algún plano cristalino de las NP, provocando un crecimiento específico en alguna dirección, dando como resultado diferentes morfologías. Diferentes solventes pueden dar como resultado NP de diferentes tamaños y diferentes morfologías aun a las mismas condiciones de ablación [48].

2.3) Técnicas de Caracterización

Para la comprobación de la hipótesis y el cumplimiento de los objetivos se utilizaron diferentes técnicas de caracterización. La técnica de espectrofotometría UV-Vis hace incidir radiación

electromagnética de una longitud de onda específica sobre la muestra, la cual esparce y absorbe esta radiación. A la combinación de estos efectos se le conoce como extinción. La radiación que no es extinguida es recolectada y cuantificada por el equipo de acuerdo a la ley de Beer-Lambert, permitiendo hacer la diferenciación entre la intensidad de la radiación emitida y recolectada y así obteniendo el coeficiente de extinción de la muestra a longitudes de onda específicas.

La técnica de DLS hace incidir un haz de luz sobre la muestra, la cual esparce la luz en función de su tamaño. Debido a que las partículas suspendidas se encuentran en un movimiento Browniano el equipo analiza la fluctuación del esparcimiento debido a estas partículas en movimiento y lo correlaciona con un radio hidrodinámico de acuerdo a la ecuación de Stokes-Einstein. Por otro lado, la técnica de Potencial Z también incide un haz de luz sobre la muestra en movimiento, sin embargo, este movimiento es producido debido a la aplicación de un campo eléctrico (electroforesis). La fluctuación del esparcimiento debido al movimiento de las partículas suspendidas se relaciona con la velocidad de las mismas, y la velocidad a su vez se relaciona con la carga superficial de las partículas.

Las técnicas de TEM y HRTEM se fundamentan en el empleo de electrones acelerados que inciden e interactúan con la muestra, permitiendo la generación de imágenes a altas magnificaciones. Las interacciones entre los electrones y la muestra pueden ser de naturaleza elástica o inelástica. La interacción se considera elástica cuando los electrones son desviados debido a la atracción electrostática con los núcleos atómicos de la muestra, conservando así su energía. Los electrones que participan en esta interacción se denominan electrones retrodispersados. En contraste, la interacción se clasifica como inelástica cuando los electrones acelerados colisionan con los electrones de los átomos de la muestra, resultando en una transferencia de energía. Los electrones involucrados en esta interacción se conocen como electrones secundarios. Debido a la dualidad onda-partícula de los electrones, estos pueden comportarse como ondas que, al atravesar la muestra, son difractadas, generando un patrón relacionado con la estructura de la muestra. La técnica de SAED explota esta capacidad de los electrones para formar patrones en forma de anillos, de los cuales se obtienen planos cristalográficos de la muestra. La técnica de STEM enfoca el haz de electrones en un área más pequeña que la técnica TEM y escanea la muestra, recolectando información de cada punto. Adicionalmente, se pueden recolectar los rayos X característicos para obtener una identificación elemental. Cuando los electrones acelerados colisionan con los electrones de los átomos de la muestra, estos pueden ser desplazados de su órbita, dejando un hueco en los orbitales del átomo. Un electrón de mayor energía puede ceder parte de su energía como radiación, adquiriendo así la energía adecuada para llenar el hueco dejado por el electrón desplazado. La radiación emitida por este electrón generalmente se encuentra en el rango de los rayos X y es característica de cada elemento, permitiendo su identificación. Debido al escaneo realizado en la técnica STEM, esta constituye una opción poderosa para la obtención de mapeos elementales de la muestra.

La técnica de XPS utiliza rayos X para provocar la expulsión de electrones de la muestra. Al excitar los electrones superando la función de trabajo estos son expelidos de la muestra, posteriormente la energía cinética de estos electrones es cuantificada y se obtiene la energía de su enlace de la diferencia entre la energía de los rayos X y su energía cinética. Con esta

técnica es posible conocer el estado de oxidación de los elementos de la muestra, debido a que el estado de oxidación influye en la energía de enlace de los electrones.

2.4) Sensores Ópticos de NP Metálicas

Los sensores de NP metálicas son ampliamente usados en las técnicas de detección óptica debido a su selectividad, sensibilidad y portabilidad, pudiendo conocer el resultado de la detección incluso a simple vista. Estos sensores se basan en la alta sensibilidad del LSPR a su entorno. Es importante mencionar que a pesar de que prácticamente todas las NP metálicas presentan LSPR, la detección colorimétrica requiere que este se encuentre en el rango visible, lo que limita la cantidad de metales que se pueden utilizar para estos sensores.

El enlace entre átomos metálicos se da debido a una gran cantidad de electrones que forman una red, esta red mantiene unidos a los átomos. A esta red se le conoce como gas de electrones, ya que el comportamiento de estos electrones se asemeja al de las partículas de un gas. Cuando una onda electromagnética alcanza la superficie de un metal, el gas de electrones oscila colectivamente en respuesta al campo eléctrico de la misma, a esta oscilación colectiva se le conoce como SPR [42]. Esta oscilación colectiva de electrones provoca que se de una extinción de las ondas electromagnéticas a la longitud de onda a la que haya una resonancia entre la frecuencia de los electrones y la onda electromagnética. Esto se ve reflejado en una espectrofotometría UV-Vis como una curva de extinción. Mientras que en la mayoría de metales las ondas electromagnéticas en el rango visible son reflejadas en su totalidad debido al SPR, lo cual le da a los metales su característico color gris y su brillo, conforme el tamaño de la partícula disminuye la frecuencia a la que los electrones pueden oscilar se va restringiendo [42]. Esto pasa debido a que el camino libre medio de los electrones en la superficie es menor que en el interior del material y, como se comentó anteriormente, al disminuir las dimensiones de las partículas aumenta la proporción entre superficie e interior. Al llegar a las dimensiones nanométricas la proporción entre superficie e interior es tal que las propiedades de la superficie rigen el comportamiento de las nanopartículas. Cuando las dimensiones de las NP metálicas son menores que la longitud de onda de la onda electromagnética incidente se presenta el LSPR. Un esquema del LSPR se muestra en la Figura [7].

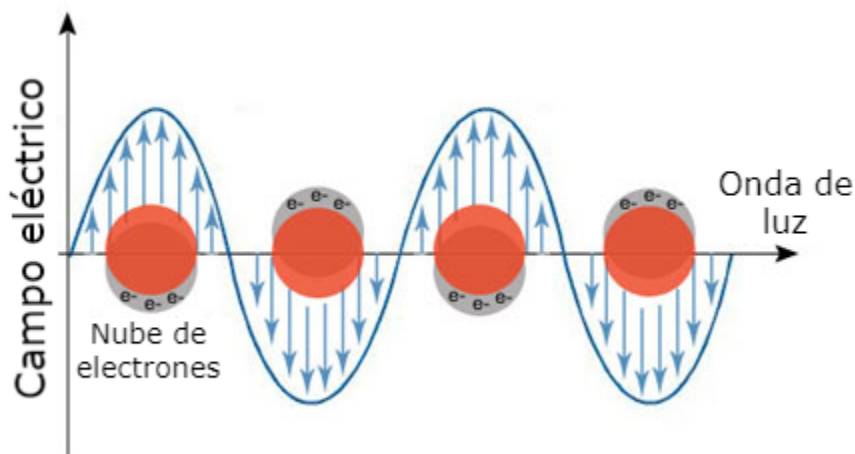


Figura [7]: Esquema del LSPR en NP metálicas [4].

El LSPR está regido por la especie química, tamaño, forma, distribución de las NP e índice de refracción del medio. Las ecuaciones básicas que describen el comportamiento del LSPR son [42]:

$$C_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 |\alpha|^2 \quad (1)$$

$$C_{abs} = 4\pi k a^3 \text{Im}[\alpha] \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (3)$$

Donde C_{sca} and C_{abs} son los coeficientes de esparcimiento y absorción respectivamente, α es la polarizabilidad, $k = 2\pi/\lambda$, a es el diámetro de las NP, ε es la función dieléctrica de las NP y ε_m es la función dieléctrica del medio.

El valor de la función dieléctrica de las NP metálicas se puede obtener con las siguientes ecuaciones [42]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (4)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m^* \varepsilon_0}} \quad (5)$$

Donde ω_p es la frecuencia angular del plasma, γ es la constante de amortiguamiento, ω es la frecuencia angular de la onda electromagnética incidente, n_e es la densidad de electrones libres, e es la carga del electrón, m^* es la masa efectiva del electrón y ε_0 es la permitividad del vacío.

La ecuación (3) nos muestra que la polarizabilidad de las NP depende de la diferencia entre la constante dieléctrica de las NP metálicas y la constante dieléctrica del medio, en específico la polarizabilidad será mayor cuando el denominador sea mínimo. El denominador es mínimo cuando $\varepsilon = -2\varepsilon_m$, esta condición tiene el nombre de condición de Frölich, y da como resultado la mayor resonancia de la oscilación de los electrones con la onda electromagnética incidente, lo que se traduce en el máximo de extinción [42]. Al modificar la condición de Frölich el máximo de extinción cambia la longitud de onda a la que se presenta. El cambio en el índice de refracción del medio en el que están suspendidas las NP metálicas generará una modificación en la condición de Frölich.

Se puede observar en la ecuación (4) que la constante dieléctrica de las NP metálicas tiene un componente real y uno imaginario, la parte real indica la polarizabilidad de un material, mientras que la imaginaria describe las pérdidas de energía de la oscilación de electrones [42].

Como se puede observar en la ecuación (5) la densidad de electrones libres es un factor que afecta la frecuencia angular del plasma, lo que a su vez afecta la constante dieléctrica de acuerdo a la ecuación (4) y, por lo tanto, la condición de Frölich. La densidad de electrones libres tiene un valor diferente para cada metal. Es por esto que el LSPR varía de acuerdo a la especie química.

El cambio de tamaño de las NP tiene su efecto en las ecuaciones (1) y (2), donde podemos ver que el coeficiente de esparcimiento es proporcional a la sexta potencia del diámetro de las NP, mientras que el coeficiente de absorción es proporcional al cubo del diámetro de las NP. Es por esta dependencia al tamaño de NP que típicamente las NP menores a 30 nm tienen una mayor contribución del coeficiente de absorción, mientras que las de mayor tamaño tienen una mayor contribución del coeficiente de esparcimiento. Como se mencionó anteriormente el camino libre medio de la superficie es menor al del interior de las partículas metálicas, la ecuación que refleja de mejor manera este efecto es [43]:

$$\varepsilon(a) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma + i\gamma(a))} \quad (6)$$

$$\gamma(a) = \gamma + 0.8 \frac{v_F}{a} \quad (7)$$

Donde $\gamma(a)$ es la constante de amortiguamiento en función del tamaño de partícula y v_F es la velocidad de Fermi.

Como se puede observar en la ecuación (7) al reducir el tamaño de partícula la constante de amortiguamiento en función del tamaño aumenta, esto, de acuerdo a la ecuación (6), genera un cambio en la constante dieléctrica. Como se describió anteriormente un cambio en la constante dieléctrica genera un cambio en la condición de Frölich, y por lo tanto, en la longitud de onda en la que se presenta el máximo de extinción.

Las NP que presentan diferentes morfologías generan cambios en el LSPR debido a que dependiendo de la posición de los ejes de la NP metálica respecto a la polarización de la onda electromagnética incidente será la cantidad de electrones que participen en la oscilación colectiva. Debido a esto la densidad de electrones libres se verá afectada y, como se mencionó anteriormente, esto finalmente genera un corrimiento del máximo de extinción del LSPR. A pesar de que cada morfología tiene diferentes ecuaciones para la determinación de su LSPR, en general se observa que las NP metálicas con diferencia de tamaño entre un eje y otro presentan 2 LSPR, uno atribuido a cada eje. Conforme la razón de aspecto (diferencia de tamaño entre un eje y otro) aumenta, se observa un corrimiento de uno de los máximos de extinción del LSPR hacia el rojo [42].

Para tomar en cuenta el efecto de la distribución de las NP metálicas se puede usar la siguiente ecuación [44]:

$$\varepsilon(a, d) = -2\varepsilon_m \left(1 + 3\left(\frac{a}{2d}\right)^3\right) \quad (8)$$

Donde d es la distancia entre NP.

Al sustituir la ecuación (8) en la ecuación (3) obtenemos:

$$\alpha = 1 + \left(\frac{4d^3}{a^3}\right) \quad (9)$$

En la ecuación (9) se observa que el cubo de la distancia entre NP metálicas es proporcional a la polarizabilidad. De las ecuaciones (1) y (2) se puede observar que la polarizabilidad es proporcional a los coeficientes de extinción y absorción, por lo que el cubo de la distancia entre partículas es proporcional a los coeficientes de extinción y absorción.

Los cambios en el entorno de las NP provocan un cambio en el índice de refracción y distribución de las NP, lo que genera un corrimiento en la longitud de onda en la que se da la máxima absorción del LSPR. Este corrimiento del máximo de absorción es altamente sensible y se puede usar para la cuantificación del analito a evaluar [49]. Adicionalmente, este corrimiento

del LSPR puede generar un cambio en la coloración de la solución, volviendo posible la detección a simple vista. Es por ello que estos sensores ópticos también suelen llamarse Detectores Colorimétricos. Un ejemplo de este corrimiento se puede apreciar en la figura Figura [8].

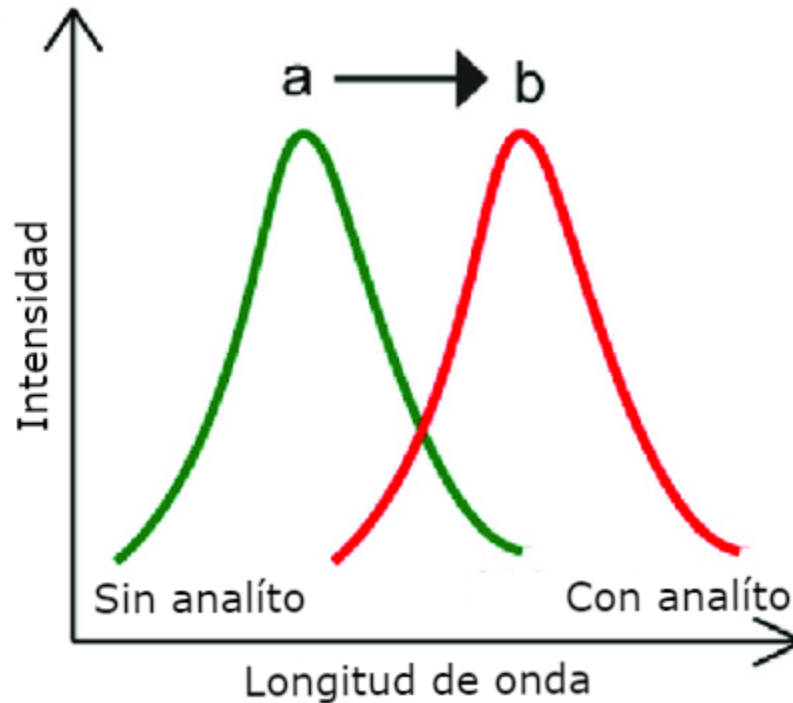


Figura [8]: Corrimiento del máximo de extinción del LSPR al modificar su entorno [5].

La longitud de onda a la que se da la máxima extinción se puede sintonizar modificando el tamaño y la forma de las NP, y la selectividad y sensibilidad se puede aumentar a través de la funcionalización de las mismas [49]. La funcionalización es la unión química de moléculas, generalmente orgánicas, a la superficie de la NP. Las características de la molécula definirán a que analitos se puede unir, volviendo altamente selectiva a la NP para el sensado [49], adicionalmente la retención estos analitos a sensar cerca de la superficie de las NP metálicas mejora la sensibilidad del LSPR generando una mayor sensibilidad de sensado.

Los dos mecanismos más comunes de las NP metálicas para sensar son la aglomeración de las NP inducida por el analito y el rompimiento de la aglomeración de las NP inducida por el analito [6].

Un esquema de estos 2 mecanismos se puede apreciar en la Figura [9].

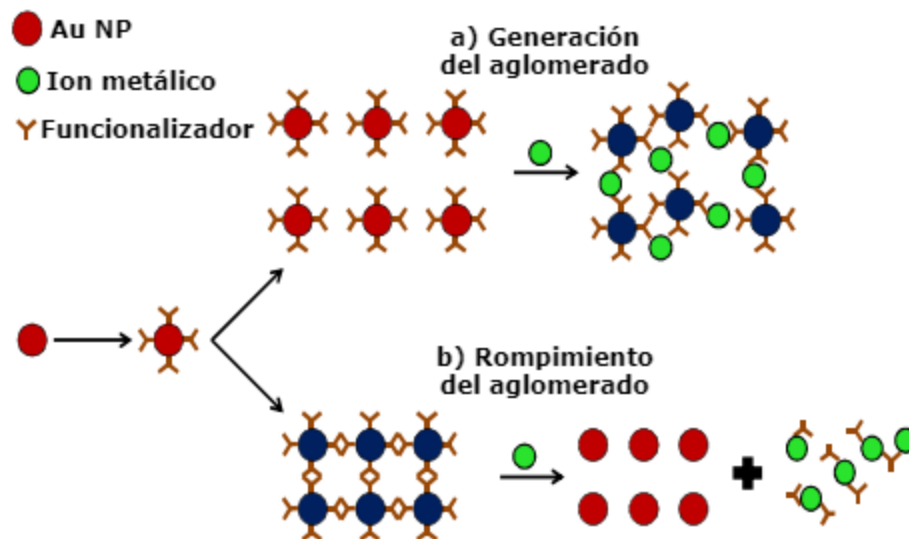


Figura [9]: Esquemas de los mecanismos de a) generación del aglomerado por el analito y b) rompimiento del aglomerado por el analito [6].

En ambos casos al cambiar la distribución de las NP se da un corrimiento del máximo de extinción, lo cual se puede correlacionar con la concentración del analito a sensor [6].

2.4.1) Sensores Ópticos de AuNP

Las AuNP presentan varias ventajas para su uso como sensores ópticos como lo son su alta estabilidad, nula toxicidad y citotoxicidad y LSPR en el rango visible. Es este LSPR en el rango visible, alrededor de 530 nm cuando se encuentran suspendidas en agua [42], el que da la coloración a las soluciones de AuNP, las cuales dependiendo de su tamaño y forma pueden variar desde tonalidades rojizas y rosas hasta moradas.

El uso de AuNP como sensor óptico se ha tratado por varios autores, algunos ejemplos son: Wang et al. [26] utilizó AuNP funcionalizadas con ácido aspártico para la detección de Cr(III), Amourizi et al. [27] detectó iones de Cu(II) usando AuNP funcionalizadas con citrato-alcohol polivinílico, Kanagaraj et al. [28] sintetizó AuNP usando citrato de sodio como reductor, el cual a su vez también funcionalizó las AuNP permitiendo la detección de iones Cr(VI), por último, Garg et al. [29] usó xilenol naranja para funcionalizar las AuNP y así detectar iones Al(III).

2.4.1.1) Funcionalización con Ácido Cafeico

El ácido cafeico es una molécula orgánica presente en gran cantidad de plantas. Cuenta con un anillo aromático, dos grupos hidroxilo y un grupo carboxilo. La Figura [10] presenta la estructura de la molécula.

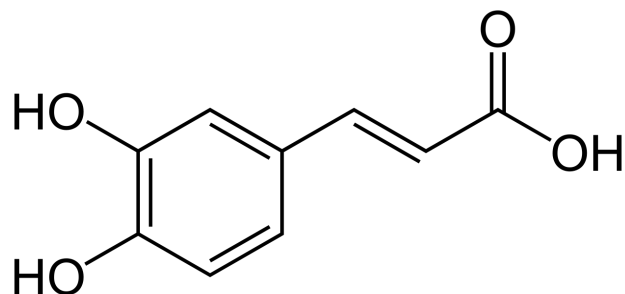


Figura [10]: Esquema de la molécula de ácido cafeico [7].

El grupo carboxilo se puede coordinar con las AuNP a través de interacciones electrostáticas entre la carga negativa del carboxilato y la superficie positiva de las AuNP, formando una interacción entre átomos de O y átomos de Au. Esta funcionalización no solo añade estabilidad a las AuNP, también permite la interacción con otras especies a través de los grupos hidroxilo que permanecen libres [50]. Un esquema de esta interacción se presenta en la Figura [11].

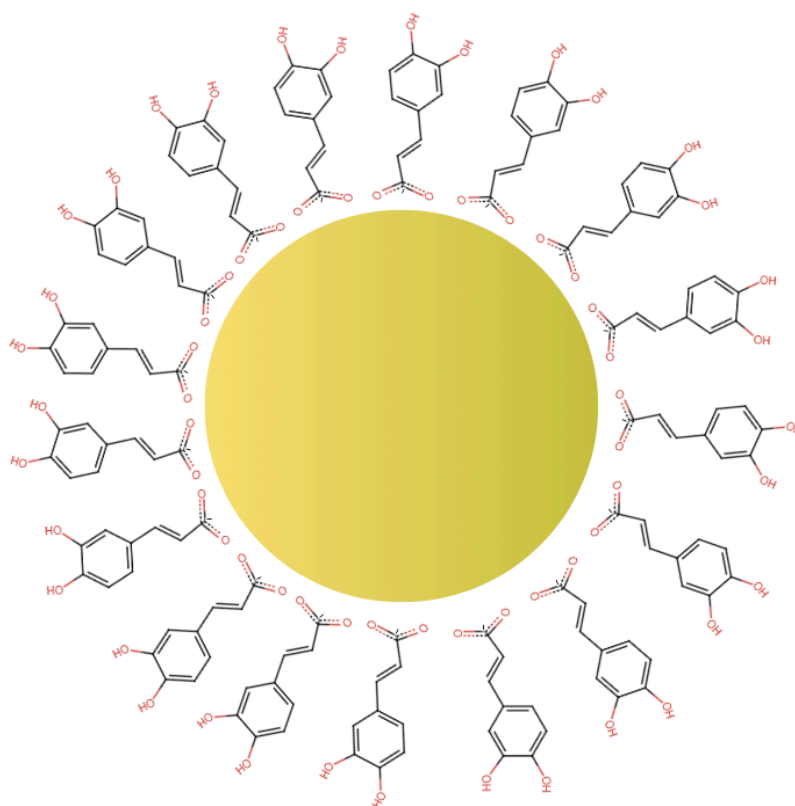


Figura [11]: Esquema de la funcionalización de AuNP con ácido cafeico. Elaboración propia.

2.4.2) Sensores Ópticos de AgNP

A pesar de que las AgNP no presentan la estabilidad de las AuNP y tienen una ligera citotoxicidad estas se utilizan ampliamente como sensores ópticos debido a su fuerte LSPR a los 400 nm. Este LSPR les da una tonalidad amarilla y debido a que está en el rango visible permite la detección visual por el cambio de coloración, generalmente pasando de amarillo a transparente.

El uso de AgNP como sensor óptico se ha tratado por varios autores, algunos ejemplos son: Schiesaro et al. [30] usaron AgNP estabilizadas con 3-mercaptopropionato para su uso en la detección de iones Hg(II), Abdel-Lateef et al [31] también detectó iones Hg(II) usando AgNP funcionalizadas con polivinilpirrolidona, Goes et al. [32] detectó contaminantes orgánicos utilizando AgNP funcionalizadas con citrato de sodio y por último, Aminu & Oladepo [33] detectaron iones Hg(II) usando extracto de naranja para la reducción y funcionalización de AgNP.

2.4.2.1) Funcionalización con Citrato de Sodio

El ion citrato es la forma ionizada del citrato de sodio, y cuenta con 3 aniones carboxilato y un grupo hidroxilo, su estructura se muestra en la Figura [12].

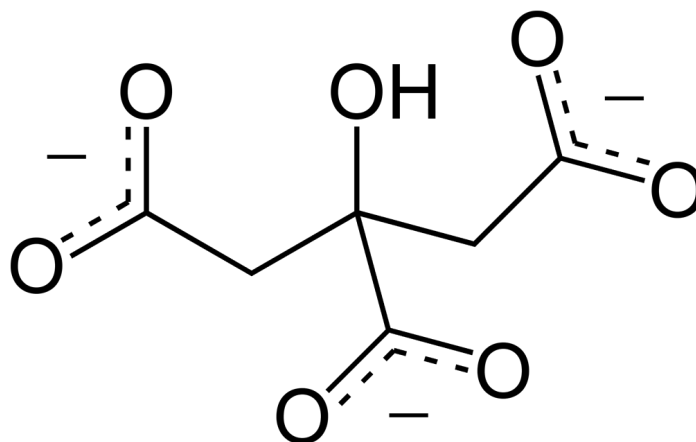


Figura [12]: Esquema del ion citrato [8].

Los grupos carboxilato de los extremos de la molécula pueden coordinarse con la AgNP a través de interacciones electrostáticas entre la carga negativa de los carboxilatos y la positiva de la superficie de la AgNP. Esta funcionalización vuelve a las AgNP más estables, además de que los grupos carboxilato e hidroxilo que no interactúan en la interacción quedan libres para poder interactuar con otras especies [51]. Un esquema de esta interacción se presenta en la Figura [13].

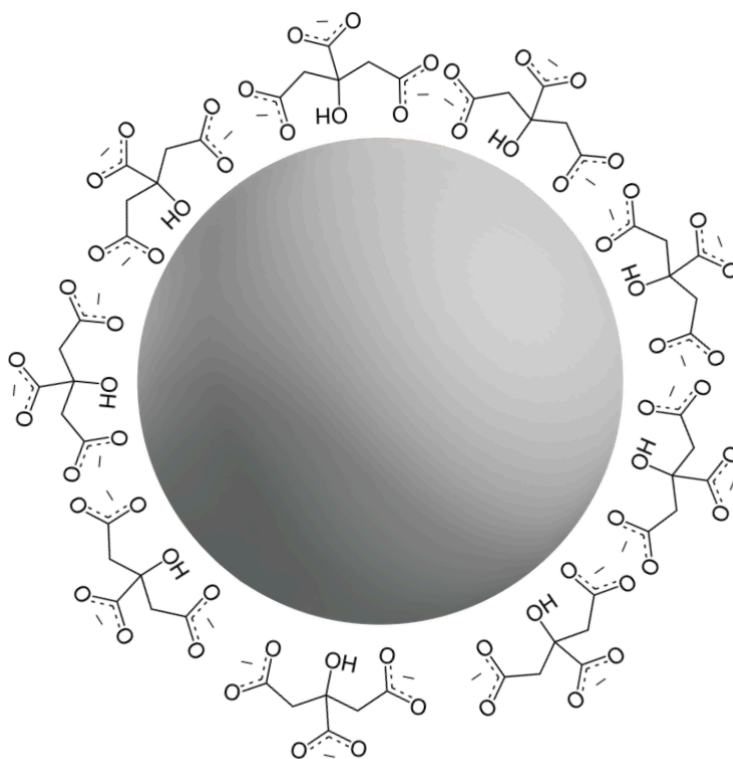


Figura [13]: Esquema de la funcionalización de AgNP con citrato. Elaboración propia.

Capítulo 3

Justificación, Hipótesis y Objetivos

3) Justificación, Hipótesis y Objetivos

3.1) Justificación

Debido a los riesgos a la salud que los MSR implican, es necesario asegurarse que los cuerpos de agua cumplan con los límites máximos de concentración establecidos. Para ellos se requiere monitorear los cuerpos de agua. A pesar de que las espectrometrías, las cuales son las técnicas más usadas actualmente, tienen una gran capacidad de detección y cuantificación. A pesar de ello presentan 2 principales limitaciones: debido a la necesidad de preparación de la muestra se requiere personal experimentado y los equipos de espectrometría no suelen ser portátiles, lo que imposibilita la detección *in-situ*. Los sensores colorimétricos surgen como alternativa para solventar estas dos limitaciones ya que no requieren preparación y si se requiere la cuantificación de la muestra se puede usar un espectrofotómetro UV-Vis, los cuales pueden ser portátiles, siendo posible la detección *in-situ*. Para poder seguir desarrollando estos sensores es necesario que se prueben diferentes métodos de síntesis y funcionalizadores. Es por esto que en este trabajo se ha investigado la síntesis de AgNP y AuNP funcionalizados con citrato de sodio y ácido cafeico respectivamente para evaluar su capacidad como sensores colorimétricos.

3.2) Hipótesis

La síntesis de AgNP y AuNP por Ablación Láser en Solución generará NP funcionalizadas con citrato de sodio y ácido cafeico respectivamente, permitiendo su uso como sensor colorimétrico para la detección de iones metálicos disueltos en agua.

3.3) Objetivos

3.3.1) Objetivo General

Usar Ablación Láser en Solución para sintetizar AgNP y AuNP funcionalizadas con citrato de sodio y ácido cafeico, respectivamente, que sean capaces de detectar iones metálicos disueltos en agua a través del cambio en su espectro de extinción.

3.3.2) Objetivos Específicos

- Sintetizar AgNP y AuNP funcionalizadas con citrato de sodio y ácido cafeico, respectivamente, usando Ablación Laser en Solución
- Usar Potencial Z y/o XPS para evaluar la presencia del funcionalizado de las AgNP y AuNP
- Caracterizar las AgNP y AuNP a través de TEM, HRTEM, SAED, STEM, DLS y UV-Vis para conocer su tamaño, morfología, fase cristalina, distribución y espectro de extinción
- Evaluar la selectividad y sensibilidad de las AgNP y AuNP en la detección de iones metálicos usando espectrofotometría UV-Vis para su uso como sensor colorimétrico

Capítulo 4

Metodología

4) Metodología

4.1) Materiales y Reactivos

Los blancos de Ag (pureza 99.99%) y Au (pureza 99.99%) fueron adquiridos de J. K. Lesker. El cloruro de sodio (NaCl), ácido nítrico (HNO₃), hidróxido de sodio (NaOH), dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇), una serie de sales de cloruro (PbCl₂, HgCl₂, CuCl₂, FeCl₂, MnCl₂, CdCl₂, FeCl₃, MgCl₂ y CaCl₂), citrato de sodio (Na₃C₆H₅O₇) y ácido cafeico (C₉H₈O₄) fueron adquiridos de Sigma Aldrich con una pureza grado reactivo y utilizados sin mayor purificación. Todas las soluciones se prepararon usando agua desionizada.

4.2) Síntesis de AgNP en Citrato de Sodio

Se preparó una solución con concentración 0.1 mM de citrato de sodio. Se vertieron 20 mL de esta solución en un vaso de precipitado de 50 mL. El blanco de Ag se pesó y se colocó en el fondo del vaso de precipitado con la solución. Se utilizó un láser pulsado Continuum Surelite I; Nd:YAG ns-laser, con los siguientes parámetros: $\lambda = 1,064$ nm, duración del pulso = 6 ns, frecuencia = 20 Hz, fluencia = 11.32 J/cm², *spot-size* = 0.9 mm y energía = 72 mJ. El haz se enfocó en el blanco usando una lente de 10 cm de distancia focal. La ablación se llevó a cabo durante aproximadamente 2 minutos. El blanco se volvió a pesar después de la ablación para asegurarse que se hubieran ablacionado 0.43 mg de Ag. La solución tomó una coloración amarilla oscura, lo que indicó la formación de AgNP. Inmediatamente después de la ablación 20 mg de NaCl se disolvieron en la solución, la cual se tornó amarillo brillante. La muestra se guardó a temperatura ambiente.

4.3) Caracterización de las AgNP con Citrato de Sodio

Además de la muestra de AgNP en citrato de sodio se preparó otra muestra para su caracterización y comparación con las AgNP en citrato de sodio. Esta muestra fue sintetizada con las mismas condiciones de ablación, pero usando agua desionizada en lugar de la solución de citrato de sodio y no se agregó el NaCl. Se obtuvo el espectro de extinción de las muestras utilizando un espectrofotómetro UV-Vis T7DS de Persee Analytics, INC. Se utilizó una celda de cuarzo de 10 mm de paso óptico y un rango de longitud de onda de 300-700 nm. El espectro de extinción de las AgNP en citrato de sodio se obtuvo a los 2, 5, 10, 20 y 30 minutos, 1, 2 y 3.5 horas, y a los 1, 2, 7 y 30 días para monitorear su estabilidad. También se llevaron a cabo análisis de DLS y Potencial Z utilizando un equipo Zetasizer Nano S ZEN1600. Las muestras se diluyeron en una proporción 1:3 en volumen para evitar la saturación del equipo. Se obtuvo el diámetro promedio de partícula y el potencial Z. Un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2100 operando a 200 KeV fue usado para llevar a cabo análisis TEM, HRTEM, SAED y STEM. Para estos análisis las AgNP se prepararon de la siguiente forma: 4 gotas de la muestra se colocaron sobre una rejilla de cobre de 3 mm y 300 mesh revestida con carbón. Las gotas se dejaron secar a temperatura ambiente. Los programas “Digital Micrograph” e “Image J”

fueron utilizados para procesar las micrografías obtenidas. Se obtuvieron la distribución de tamaño de partículas, distribución elemental y distancias interplanares de las muestras.

4.4) Selectividad de Iones de MSR con AgNP con Citrato de Sodio

Soluciones de varios iones de MSR (Pb(II), Hg(II), Cr(VI), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Cd(II), Fe(III), Mg(II) y Ca(II)) a una concentración de 0.2 mM fueron meticulosamente preparadas. Cada solución fue combinada individualmente con la solución de AgNP en citrato de sodio y con la solución AgNP en agua en una proporción 1:9 en volumen. Se permitió a las muestras reaccionar durante 1 hora, después de la cual se obtuvo su espectro de extinción utilizando un espectrofotómetro UV-Vis T7DS de Persee Analytics, INC. Se utilizó una celda de cuarzo de 10 mm de paso óptico y un rango de longitud de onda de 300-700 nm.

4.5) Optimización de Síntesis de AgNP con Citrato de Sodio

Para determinar las condiciones de síntesis a las que las muestras presentaban su mayor capacidad de detección se sintetizaron soluciones de AgNP con variaciones en la concentración de citrato de sodio, concentración de NaCl y valor del pH. Todos los parámetros se mantuvieron constantes con excepción del que se estaba probando. Las concentraciones de citrato de sodio usadas fueron de 0.05 mM, 0.1 mM y 1 mM. Las cantidades de NaCl usadas para 20 mL de solución de AgNP fueron 2, 10, 20, 40 y 200 mg. El pH de la solución de citrato de sodio antes de la ablación se varió usando ácido nítrico e hidróxido de sodio individualmente. La solución de citrato de sodio presentó un pH de 7.3, mientras que a las que se le adicionó ácido nítrico e hidróxido de sodio presentaron un pH final de 4.1 y 10.4 respectivamente.

4.6) Sensibilidad de AgNP con Citrato de Sodio en la Detección de Hg(II)

A soluciones de AgNP en citrato de sodio se les agregaron soluciones de Hg(II) con concentraciones 2, 4, 6, 8 y 10 μ M, de las cuales se obtuvo su espectro de extinción utilizando un espectrofotómetro UV-Vis T7DS de Persee Analytics, INC. Se utilizó una celda de cuarzo de 10 mm de paso óptico y un rango de longitud de onda de 300-700 nm. Se utilizó el cambio en la altura del LSPR para la construcción de la curva de calibración y la obtención de los parámetros de detección, de acuerdo al estándar ICH Q2(R1) [52].

4.7) Síntesis de AuNP en Ácido Cafeico

Se preparó una solución con concentración 0.1 mM de ácido cafeico. Se vertieron 20 mL de esta solución en un vaso de precipitado de 50 mL. El blanco de Au se pesó y se colocó en el fondo del vaso de precipitado con la solución. Se utilizó un láser pulsado Continuum Surelite I; Nd:YAG ns-laser, con los siguientes parámetros: $\lambda = 1,064$ nm, duración del pulso = 6 ns,

frecuencia = 20 Hz, fluencia = 11.32 J/cm², *spot-size* = 0.9 mm y energía = 72 mJ. El haz se enfocó en el blanco usando una lente de 10 cm de distancia focal. La ablación se llevó a cabo durante aproximadamente 3 minutos. El blanco se volvió a pesar después de la ablación para asegurarse que se hubieran ablacionado 0.79 mg de Au. La solución tomó una coloración rosada, lo que indicó la formación de AuNP. Inmediatamente después de la ablación 10 mg de NaCl se disolvieron en la solución. La muestra se guardó a temperatura ambiente.

4.8) Caracterización de las AuNP con Ácido Cafeico

Además de la muestra de AuNP en ácido cafeico se preparó otra muestra para su caracterización y comparación con las AuNP en ácido cafeico. Esta muestra fue sintetizada con las mismas condiciones de ablación, pero se usó agua desionizada en lugar de la solución de ácido cafeico y no se agregó el NaCl. Se obtuvo el espectro de extinción de las muestras utilizando un espectrofotómetro UV-Vis T7DS de Persee Analytics, INC. Se utilizó una celda de cuarzo de 10 mm de paso óptico y un rango de longitud de onda de 300-700 nm. El espectro de extinción de las AuNP en ácido cafeico se obtuvo a los 2.5, 5, 10, 20 y 30 minutos, 1, 2 y 2.5 horas, y a los 1, 2, 7 y 30 días para monitorear su estabilidad. Se llevaron a cabo análisis de DLS y Potencial Z utilizando un equipo Zetasizer Nano S ZEN1600. Las muestras se diluyeron en una proporción 1:3 en volumen para evitar la saturación del equipo. Se obtuvo el diámetro promedio de partícula y el potencial Z. Un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2100 operando a 200 KeV fue usado para llevar a cabo análisis TEM, HRTEM, SAED y STEM. Para estos análisis las AuNP se prepararon de la siguiente forma: 4 gotas de la muestra se colocaron sobre una rejilla de cobre de 3 mm y 300 mesh revestida con carbón. Las gotas se dejaron secar a temperatura ambiente. Los programas “Digital Micrograph” e “Image J” fueron utilizados para procesar las micrografías obtenidas. Se obtuvieron la distribución de tamaño de partículas, distribución elemental y distancias interplanares de las muestras.

Para el análisis XPS la solución de AuNP ablacionadas en ácido cafeico se calentó a aproximadamente 60 °C usando una parrilla hasta que se evaporó aproximadamente el 90% del volumen de la solución. La muestra concentrada fue centrifugada durante 20 minutos a 12,500 RPM. Se desechó el sobrenadante y una gota de los fondos se vertió sobre cinta carbón colocada en un cubreobjetos. Cuando el líquido de la gota se había evaporado se vertió otra gota de los fondos, esto se repitió hasta haber vertido todos los fondos del centrifugado. El análisis XPS se llevó a cabo en un equipo JEOL JPS-9200 para obtener la interacción entre las AuNP y el ácido cafeico. La corrección de carga se realizó con la curva relacionada al carbono, la cual se corrigió a 284.5 eV. Las referencias para la caracterización de las curvas obtenidas se tomaron del libro de Moulder et al. [53].

4.9) Selectividad de Iones de MSR con AuNP con Ácido Cafeico

Soluciones de varios iones de MSR (Pb(II), Hg(II), Cr(VI), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Cd(II), Fe(III), Mg(II) y Ca(II)) a una concentración de 0.2 mM fueron meticulosamente preparados. Cada solución fue combinada individualmente con la solución de AuNP en ácido cafeico y con la solución AuNP en agua en una proporción 1:9 en volumen. Se permitió a las muestras reaccionar durante 1 hora, después de la cual se obtuvo su espectro de extinción utilizando un

espectrofotómetro UV-Vis T7DS de Persee Analytics, INC. Se utilizó una celda de cuarzo de 10 mm de paso óptico y un rango de longitud de onda de 300-700 nm.

Para el análisis XPS la solución de AuNP ablacionadas en ácido cafeico a la que se agregó la solución de iones Hg(II) se calentó a aproximadamente 60 °C usando una parrilla hasta que se evaporó aproximadamente el 90% del volumen de la solución. La muestra concentrada fue centrifugada durante 20 minutos a 12,500 RPM. Se desechó el sobrenadante y una gota de los fondos se vertió sobre cinta carbón colocada en un cubreobjetos. Cuando el líquido de la gota se había evaporado se vertió otra gota de los fondos, esto se repitió hasta haber vertido todos los fondos del centrifugado. El procedimiento completo se repitió con las muestras de AuNP ablacionadas en ácido cafeico a las que se agregó las soluciones de Pb(II) y Cr(VI) individualmente. Los análisis XPS se llevaron a cabo en un equipo JEOL JPS-9200 para obtener la interacción entre las AuNP con ácido cafeico y los iones metálicos. La corrección de carga se realizó con la curva relacionada al carbono, la cual se corrigió a 284.5 eV. Las referencias para la caracterización de las curvas obtenidas se tomaron del libro de Moulder et al. [53].

4.10) Optimización de Síntesis de AuNP con Ácido Cafeico

Para determinar las condiciones de síntesis a las que las muestras presentaban su mayor capacidad de detección se sintetizaron soluciones de AuNP con variaciones en la concentración de ácido cafeico, concentración de NaCl y valor del pH. Todos los parámetros se mantuvieron constantes con excepción del que se estaba probando. Las concentraciones de ácido cafeico usadas fueron de 0.05 mM, 0.1 mM y 1 mM. Las cantidades de NaCl usadas para 20 mL de solución de AuNP fueron 2, 10, 20 y 40 mg. El pH de la solución de ácido cafeico antes de la ablación se varió usando ácido nítrico e hidróxido de sodio individualmente. La solución de ácido cafeico presentó un pH de 5.97, mientras que a las que se le adicionó ácido nítrico e hidróxido de sodio presentaron un pH final de 4.07 y 10.2 respectivamente.

4.11) Sensibilidad de AuNP con Ácido Cafeico en la Detección de Hg(II), Cr(VI) y Pb(II)

A soluciones de AuNP en ácido cafeico se les agregaron soluciones de: Hg(II) con concentraciones 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13 y 0.15 mM; Cr(VI) con concentraciones 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09 y 0.1 mM; y Pb(II) con concentraciones 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09 y 0.1 mM. Se obtuvieron los espectros de extinción de todas las soluciones utilizando un espectrofotómetro UV-Vis T7DS de Persee Analytics, INC. Se utilizó una celda de cuarzo de 10 mm de paso óptico y un rango de longitud de onda de 300-700 nm. Se utilizó el centroide del LSPR para la construcción de las curvas de calibración y la obtención de los parámetros de detección, de acuerdo al estándar ICH Q2(R1) [52].

Capítulo 5

Resultados y Discusión

5) Resultados y Discusión

5.1) Síntesis y Caracterización de las AgNP en Citrato de Sodio

Se obtuvieron AgNP ablacionadas en citrato de sodio, así como, ablacionadas en agua desionizada, presentando coloraciones amarillo brillante y amarillo oscuro. Esta diferencia en la coloración se atribuye al aumento de extinción de las AgNP a mayores longitudes de onda debido a su interacción con el citrato de sodio. Estas coloraciones son un indicador que se sintetizaron AgNP. El espectro UV-Vis de ambas AgNP, junto con un inserto de las fotos de las muestras, se presenta en la Figura [14]. Como se puede observar en el espectro UV-Vis las AgNP ablacionadas en citrato de sodio presentan una ligera reducción del máximo de extinción comparadas con las AgNP ablacionadas en agua, sin embargo, ambas mantienen su máximo a 400 nm.

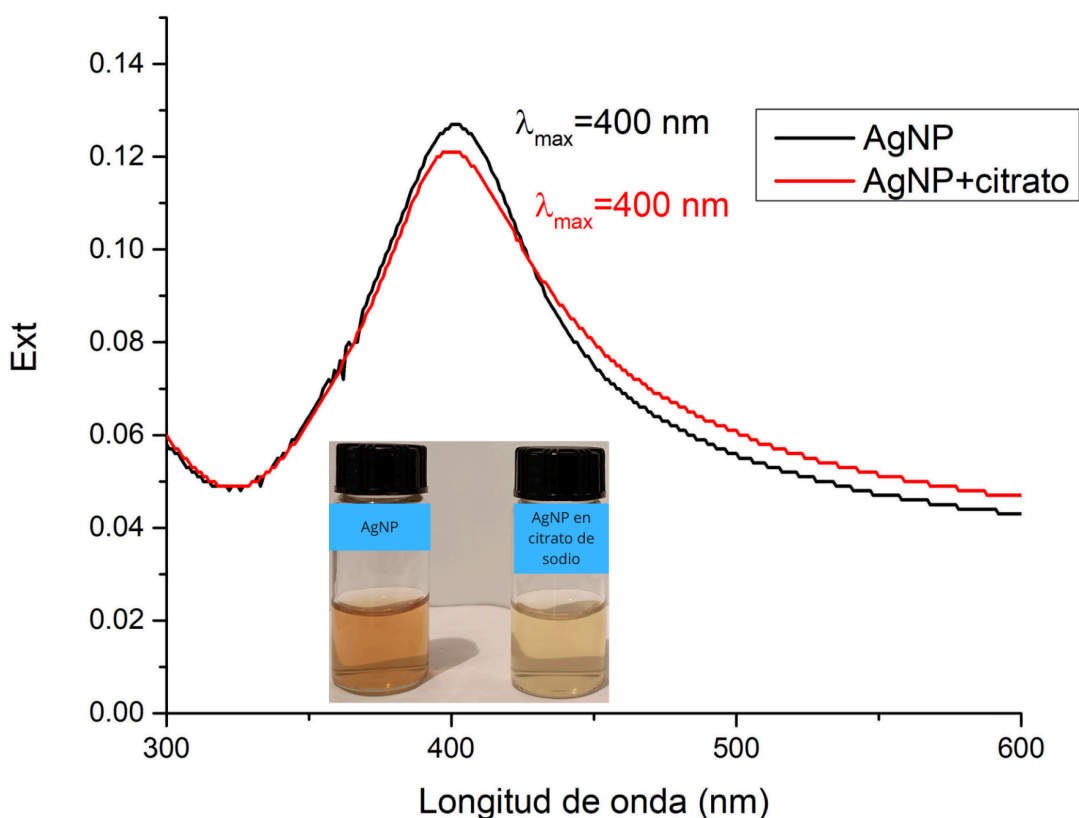


Figura [14]: Espectro UV-Vis de las AgNP ablacionadas en agua desionizada y de las AgNP ablacionadas en citrato de sodio.

La Figura [15] muestra los espectros UV-Vis de las AgNP en citrato de sodio a través del tiempo. Se puede apreciar que las AgNP tienen un comportamiento óptico similar durante las primeras horas. A pesar de que a los 1 y 2 días hay una menor intensidad del LSPR este todavía mantiene su forma. Incluso después de 7 días la forma del LSPR se mantiene igual aunque haya disminuido aún más su intensidad. Sin embargo, después de 30 días la curva del LSPR sufre un ensanchamiento considerable. Debido a la variación en su comportamiento óptico con el tiempo, todas las pruebas de detección se llevaron a cabo en cuanto se terminaron de sintetizar las muestras.

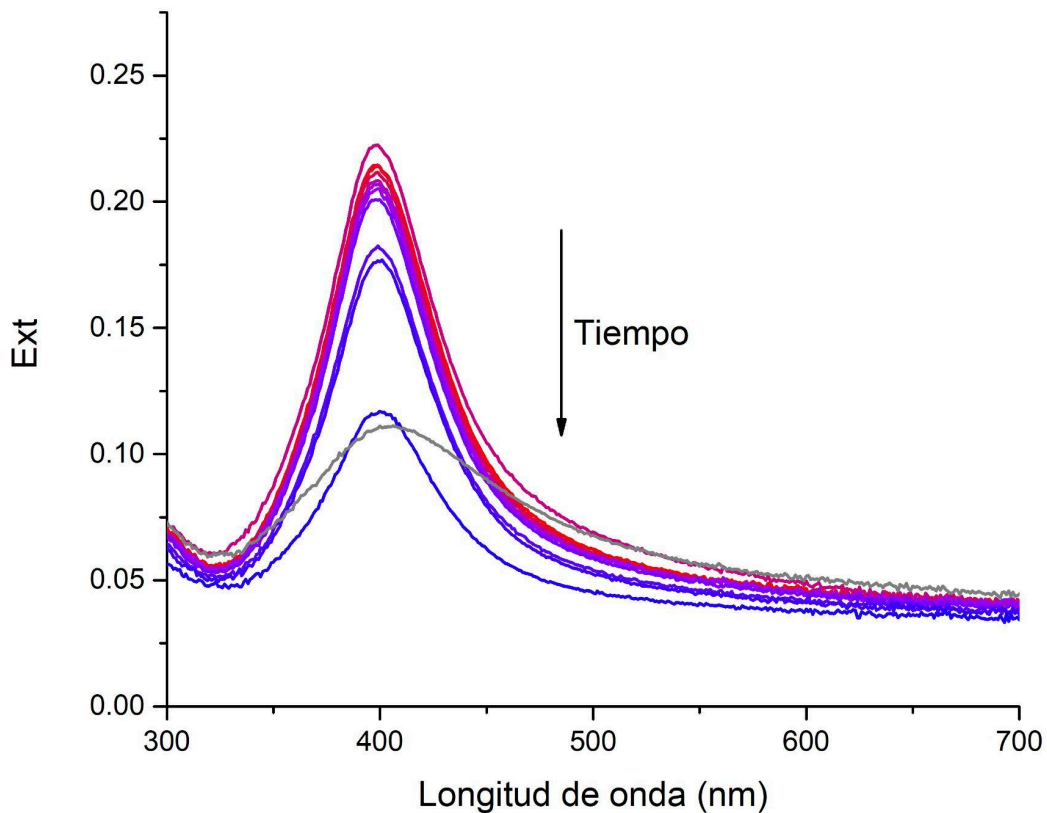


Figura [15]: Espectro UV-Vis de las AgNP en citrato de sodio de 2 minutos de síntesis hasta 30 días después.

Las micrografías TEM junto con las distribuciones de los tamaños de partícula obtenidas con el software Image J para las muestras de AgNP en agua y AgNP en citrato de sodio se presentan en la Figura [16]. Las AgNP presentan morfología semiesférica al ser ablacionadas en agua como al serlo en citrato de sodio. Se puede observar que el tamaño de las AgNP aumenta de 14.7 ± 0.6 nm cuando estas son sintetizadas en agua a 27.1 ± 1.4 nm cuando lo son en citrato de sodio y se agrega el NaCl, esto se atribuye a la ausencia de partículas más pequeñas en las micrografías, las cuales se ven claramente en la micrografía de las AgNP en agua (Figura [16])

a) pero no se observan en las muestras de AgNP en citrato de sodio (Figura [16] b)). Debido a que normalmente las NP que se funcionalizan durante la síntesis suelen tener distribuciones de tamaños más pequeños, debido al efecto pasivante que tienen en la coagulación de las NP, la falta de NP más pequeñas se atribuye a que las NP de mayor tamaño están eclipsando a las de menor tamaño debido al efecto del NaCl.

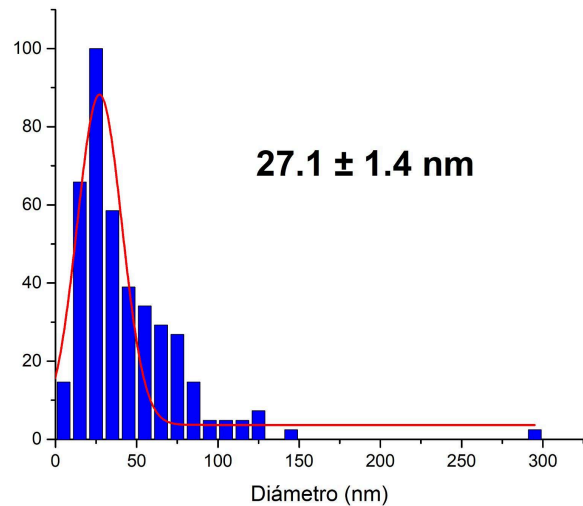
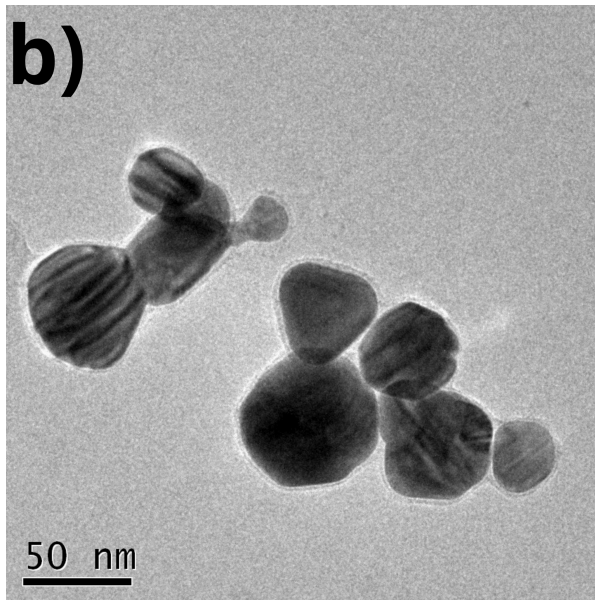
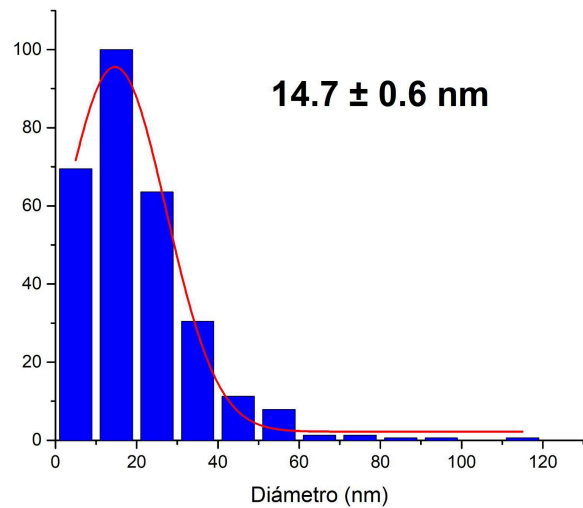
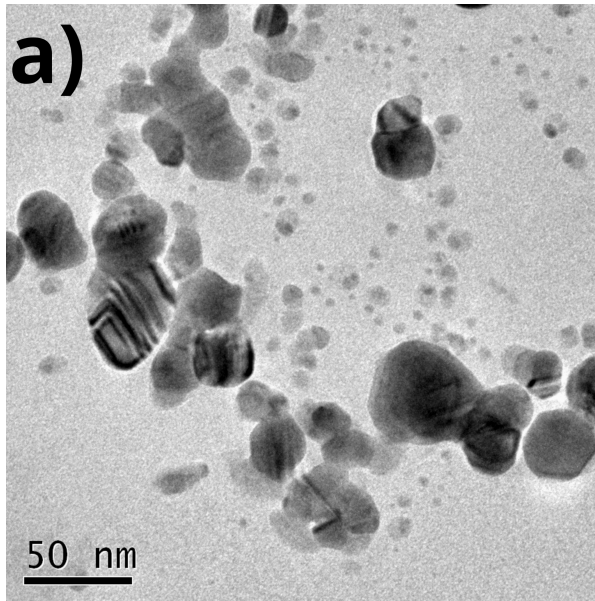


Figura [16]: Micrografías y distribución de tamaños de las muestras a) AgNP en agua y b) AgNP en citrato de sodio.

Los tamaños obtenidos por DLS para las AgNP ablacionadas en agua y las ablacionadas en citrato de sodio fueron de 14.88 nm y 14.5 nm respectivamente. Se puede apreciar que de

acuerdo al análisis DLS el tamaño de las AgNP disminuye un poco al ser ablacionadas en citrato de sodio en comparación a cuando son ablacionadas en agua.

La diferencia de los tamaños obtenidos por TEM y DLS para las muestras de AgNP en agua y AgNP en citrato de sodio se atribuye a que las NP de menor tamaño que se encuentran eclipsadas en TEM si son tomadas en cuenta en DLS. Cuando estas NP son tomadas en cuenta el tamaño promedio de partícula se desplaza a valores menores en comparación con TEM.

Los valores de carga superficial obtenidos por potencial Z fueron de -13.46 mV y -27.12 mV para las AgNP ablacionadas en agua y ablacionadas en citrato respectivamente. El potencial Z indica el voltaje al exterior de la doble capa de iones que se forma alrededor de las partículas en cualquier sistema coloidal. Es por esto que el valor del potencial Z está íntimamente relacionado a la carga superficial de las partículas. El aumento del valor absoluto del potencial Z en las AgNP en citrato de sodio indica el cambio en la carga superficial derivado de la funcionalización de las mismas con citrato de sodio. Como se mencionó anteriormente, la interacción del citrato de sodio con las AgNP está mediada por las cargas electrostáticas de los grupos carboxilato y de la superficie de la AgNP. Adicionalmente, en la micrografía de las AgNP en citrato de sodio (Figura [16] b)) se puede observar una capa rodeando a las NP. Esta se le atribuye al material orgánico de la síntesis. Esta capa tiene un grosor de 2.6 nm y es un indicador adicional al potencial Z de que las AgNP están funcionalizadas por el citrato.

La estructura cristalina de las AgNP fue analizada por HRTEM y SAED. La Figura [17] muestra la micrografía HRTEM del lado izquierdo y el patrón SAED del lado derecho. Las distancias interplanares obtenidas de la micrografía HRTEM son de 2.355 Å y 2.034 Å y corresponden a los planos (111) y (200) respectivamente. Ambas distancias se muestran en la micrografía. Adicionalmente el patrón SAED muestra anillos distintivos correspondientes a los planos (111) y (200), relacionados con la estructura cúbica centrada en caras reportada para la Ag en la tarjeta cristalográfica JCPDS-ICDD 00-004-0783.

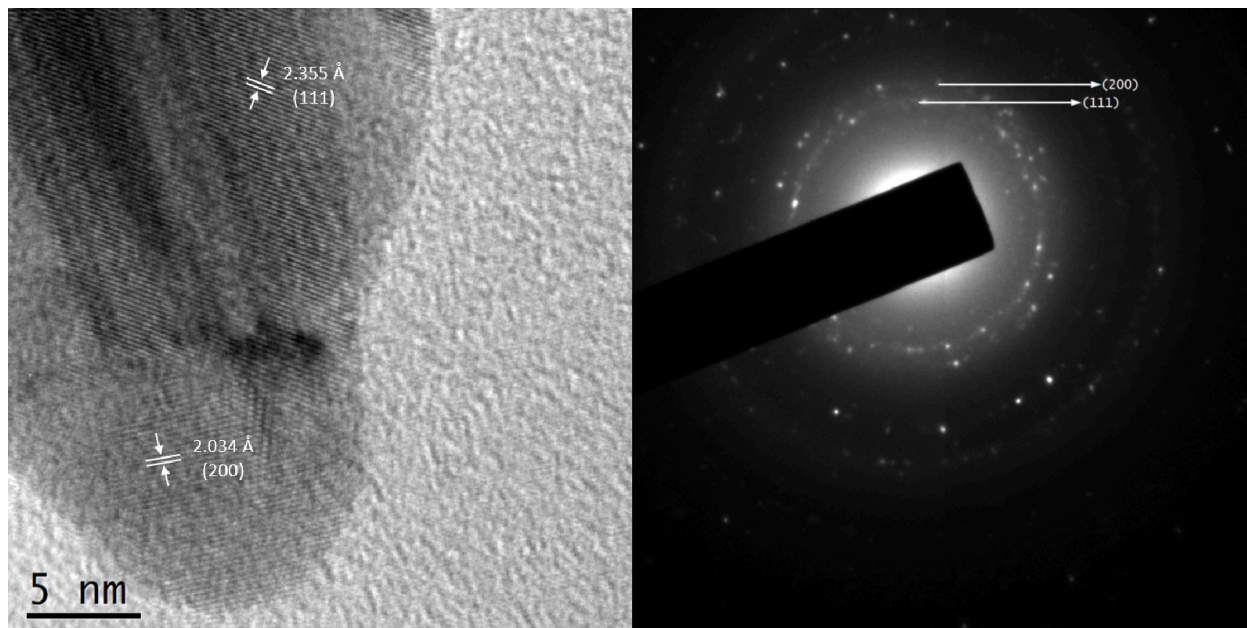


Figura [17]: HRTEM (izquierda) y SAED (derecha) de las AgNP en citrato de sodio.

5.2) Selectividad de Iones MSR con AgNP con Citrato de Sodio

La detección de iones de MSR se realizó a través del cambio en el espectro UV-Vis. Los espectros de las muestras AgNP en agua y AgNP en citrato de sodio se muestran en la Figura [18] y Figura [19] respectivamente. La curva de extinción con máximo a 400 nm se la atribuye al LSPR de las AgNP. Para el caso de las AgNP en agua se puede observar que la mayoría de los metales genera un cambio en la curva de extinción. Esto es poco práctico ya que no se detectaron iones de MSR específicos. Por otro lado, para las AgNP en citrato de sodio solo los iones Hg(II) generan un cambio significativo en la curva de extinción, esto demuestra el cambio de comportamiento debido a la ablación en citrato de sodio. Adicionalmente, se observa un cambio en la coloración de las AgNP en citrato cuando se agregan los iones Hg(II). Este cambio no se da con ningún otro ion de MSR probado. Una foto de las coloraciones se insertó en la Figura [19].

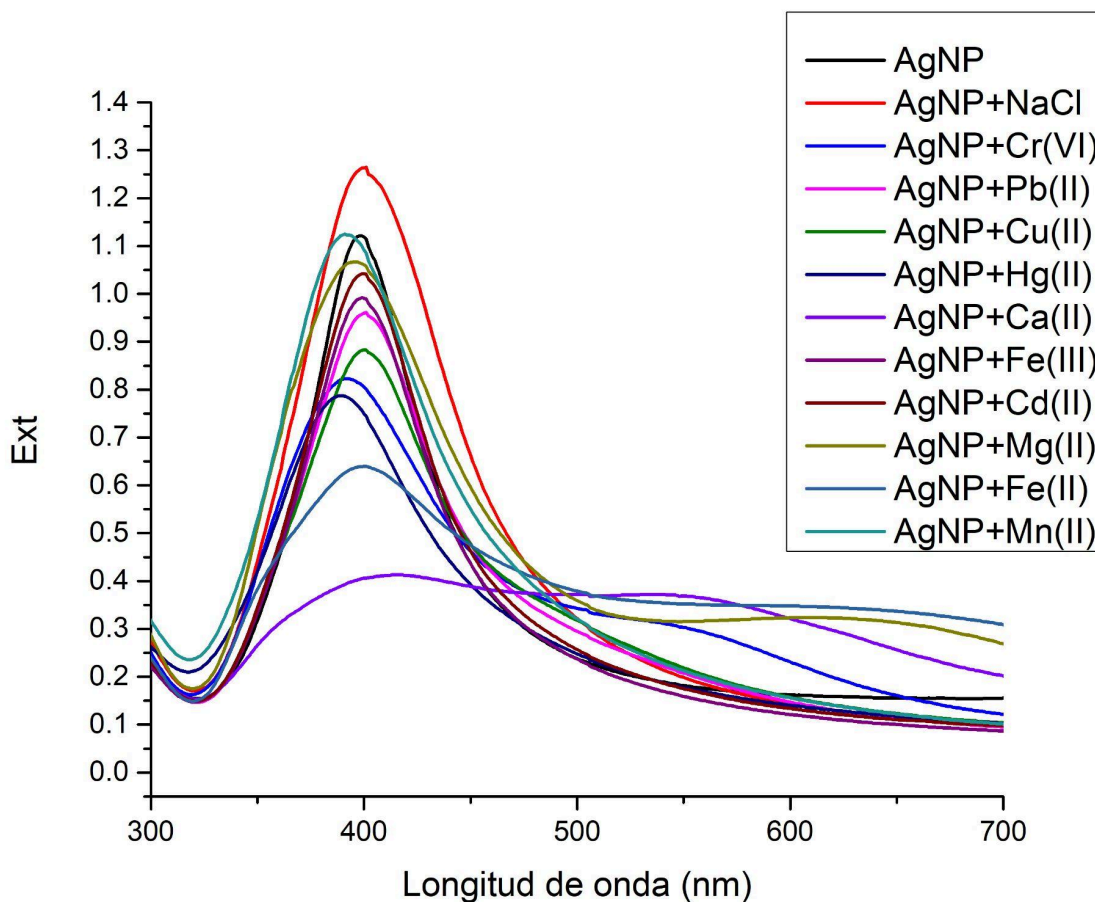


Figura [18]: Espectro UV-Vis de las AgNP en agua adicionadas con diferentes iones de MSR.

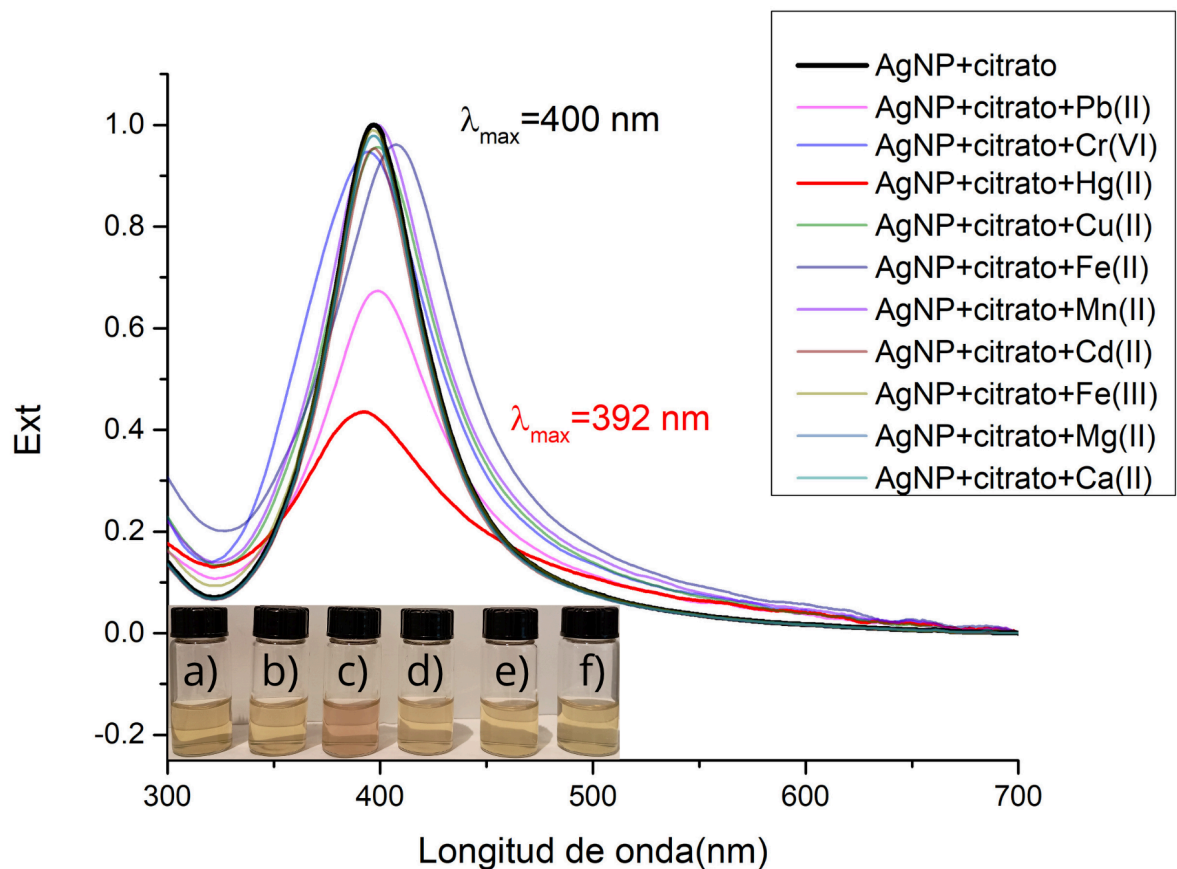


Figura [19]: Espectro UV-Vis de las AgNP en citrato de sodio adicionadas con diferentes iones de MSR. Fotografía de las AgNP en citrato adicionadas con iones MSR: a) Pb(II), b) Cr(VI), c) Hg(II), d) Cu(II), e) Fe(II) y f) Mn(II).

A pesar de que generalmente la detección de iones MSR con detectores ópticos produce un corrimiento hacia el rojo de la curva de extinción del LSPR, en la Figura [19] se observa un corrimiento hacia el azul. Este corrimiento hacia el azul se ha relacionado con la formación de la amalgama Ag/Hg en otros estudios [30], [54].

La Figura [20] muestra la micrografía TEM y la distribución de tamaños de partícula de las AgNP ablacionadas en citrato de sodio después de haber agregado los iones Hg(II). Se puede observar que el tamaño promedio de partícula de 28.1 ± 0.3 nm es ligeramente mayor al obtenido en las AgNP ablacionadas en citrato de sodio.

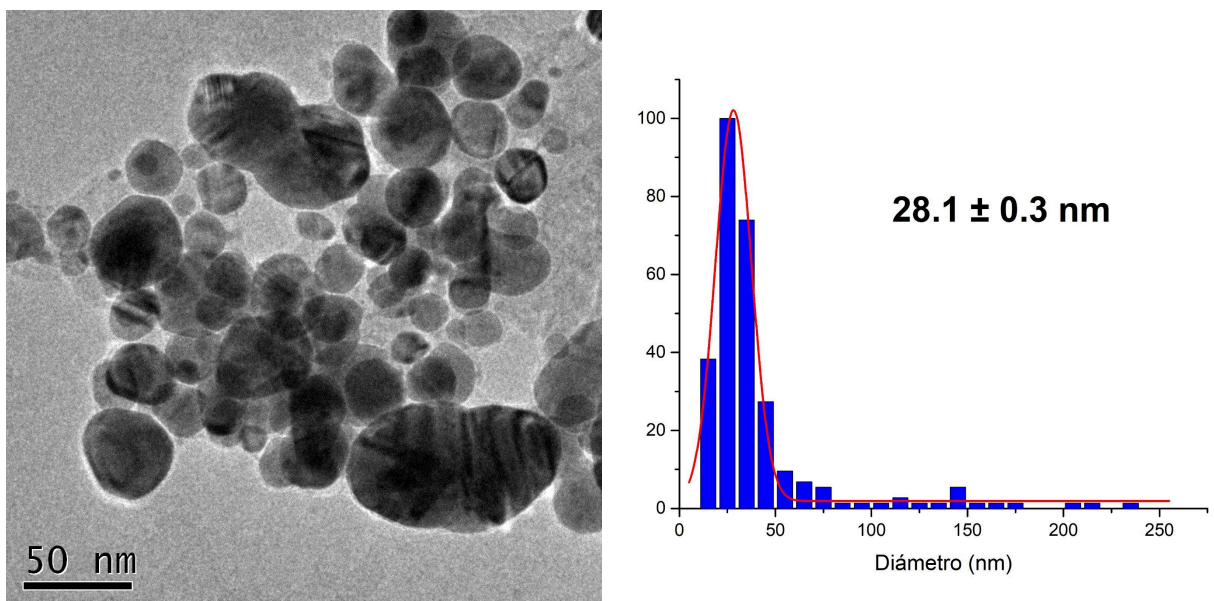


Figura [20]: Micrografía y distribución de tamaños de la muestra AgNP en citrato de sodio con HgCl_2 .

Por otro lado, en el análisis de DLS se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 167 nm, el cual es mucho mayor al de las AgNP ablacionadas en citrato de sodio. El análisis de potencial Z muestra una ligera disminución en el caso de AgNP ablacionadas en citrato de sodio después de agregar los iones Hg(II) . En la Tabla [6] se muestran los valores del potencial Z y DLS obtenidos de las muestras con su respectiva polidispersidad, así como el tamaño promedio de partícula obtenido por TEM.

De esta tabla se puede observar que las AgNP en citrato de sodio después de haber agregado los iones Hg(II) presentan un gran aumento de tamaño por DLS, mientras que solo hay un ligero aumento de tamaño obtenido por TEM. Esto se atribuye a la aglomeración que se da al agregar los iones de Hg(II) , como se puede apreciar en la micrografía TEM de la Figura [20]. Esto provoca que el análisis por DLS tome el tamaño de los aglomerados como el de NP individuales, aumentando significativamente el tamaño promedio de partícula a pesar de que este no haya cambiado, como se puede ver en la micrografía.

Tabla [6]: tamaño de partícula promedio, potencial Z y polidispersidad DLS de las muestras.

Muestra	Tamaño promedio TEM (nm)	Tamaño promedio DLS (nm)	Potencial Z (mV)	Polidispersidad
AgNP en agua	14.7 ± 0.6	14.88	-13.46	0.2556
AgNP en citrato	27.1 ± 1.4	14.5	-27.12	0.394
AgNP en citrato con HgCl_2	28.1 ± 0.3	167	-25.31	0.3327

El mecanismo de detección de las AgNP en citrato de sodio se basa en la formación de la amalgama de Ag/Hg. Los iones Hg(II) interactúan con los grupos carboxilato libres del citrato de sodio en la superficie de la AgNP a través de una interacción bidentada [54]. Al estar localizados cerca de la superficie de las AgNP el citrato de sodio media la reacción oxido-reducción entre el Hg(II) y la Ag, lo cual resulta en la formación de átomos Hg(0) y iones Ag(I). Este mecanismo está favorecido por la pequeña diferencia en el potencial electroquímico del Hg(II) (0.85 V) y de la Ag (0.8 V) [30], [54], [55], [56]. Los iones Ag(I) resultantes son solubles en agua, creando poros en la NP y desplazando las moléculas de citrato en la superficie [30]. Estos poros facilitan la difusión de los átomos de Hg(0) hacia el interior de la AgNP, en donde interactúan con los átomos Ag(0) y forman una amalgama Ag/Hg en la superficie de la NP [30], [55], [57], [58], [59], [60]. Este proceso lleva a la aglomeración de las AgNP debido a que iones Hg(II) sin reaccionar siguen coordinados a las moléculas de citrato funcionalizando las NP, además de que el proceso de formación de la amalgama genera que parte de los citratos funcionalizando la NP se pierdan. Ambos factores reducen la repulsión electrostática entre las AgNP, lo que lleva a la aglomeración [54], [58], [60]. Es esta aglomeración la responsable de la disminución de la curva de extinción del LSPR, mientras que la formación de la amalgama Ag/Hg es la responsable del corrimiento hacia el azul. Adicionalmente, parte de la disminución de la curva de extinción también se puede atribuir a la formación de iones Ag(I), debido a que estos no contribuyen al LSPR.

Como se mencionó anteriormente la extinción del LSPR depende de varios factores. En el caso de la distribución de las NP la ecuación (9) demuestra una relación directamente proporcional entre la polarizabilidad y el cubo de la distancia entre NP. Las ecuaciones (1) y (2) describen la relación directamente proporcional entre la polarizabilidad y los coeficientes de esparcimiento y absorción. Estas ecuaciones describen como al aglomerarse las AgNP la distancia entre NP se reduce, reduciendo la polarizabilidad, lo cual finalmente reduce los coeficientes de absorción y esparcimiento del LSPR. Adicionalmente, la integración de Hg en las AgNP produce un aumento de densidad de electrones libres, los cuales generan un aumento en la frecuencia angular del plasma de las NP de acuerdo a la ecuación (5). La ecuación (4) describe como la frecuencia angular del plasma afecta la función dieléctrica de las AgNP, afectando a su vez la condición de Frölich y produciendo el corrimiento hacia el azul del máximo de extinción. Un esquema del mecanismo de detección se muestra en la Figura [21].

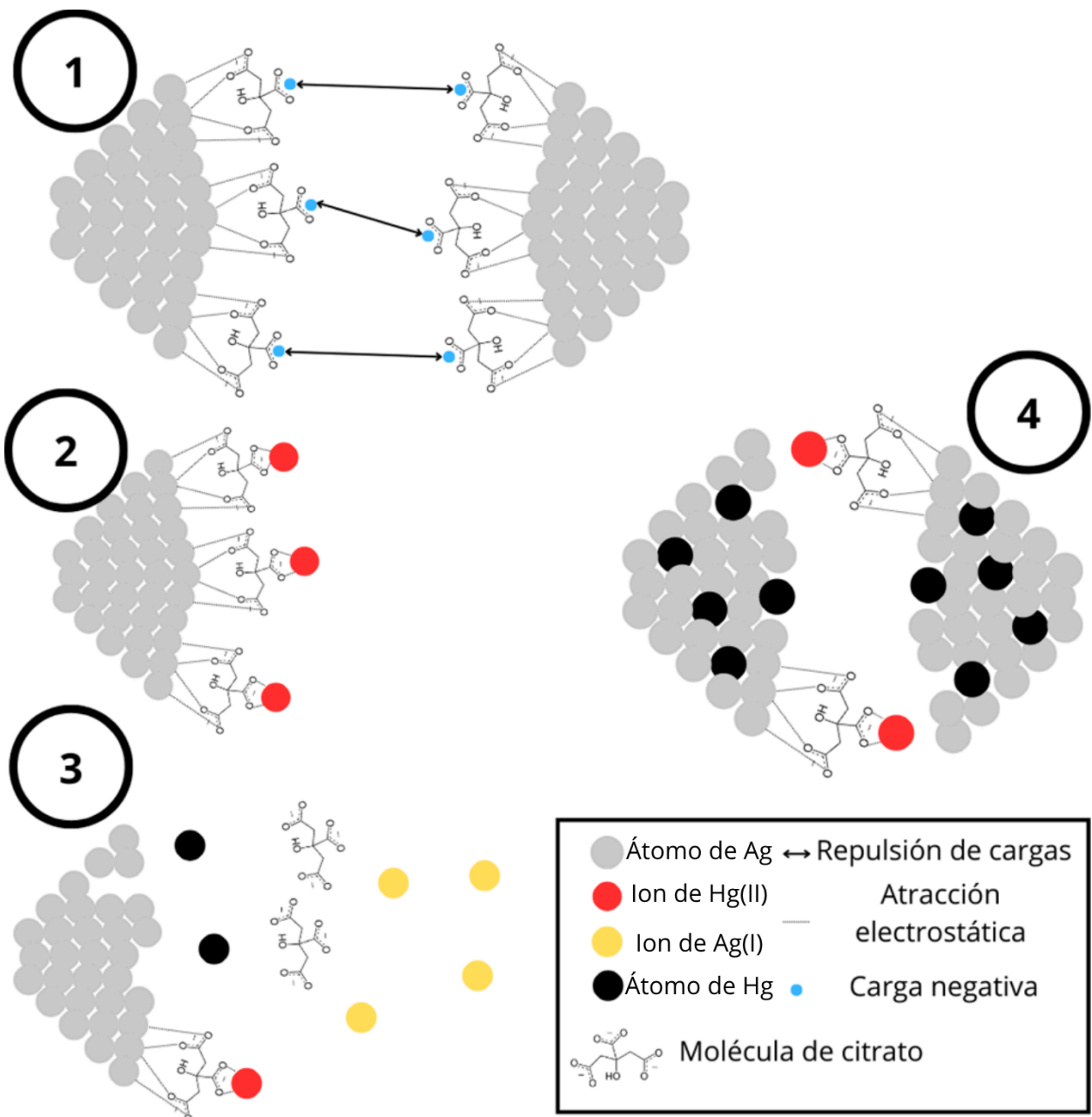
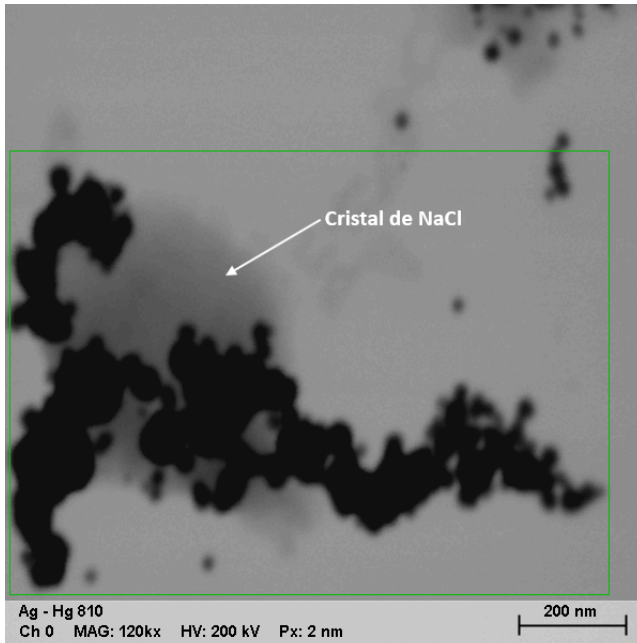
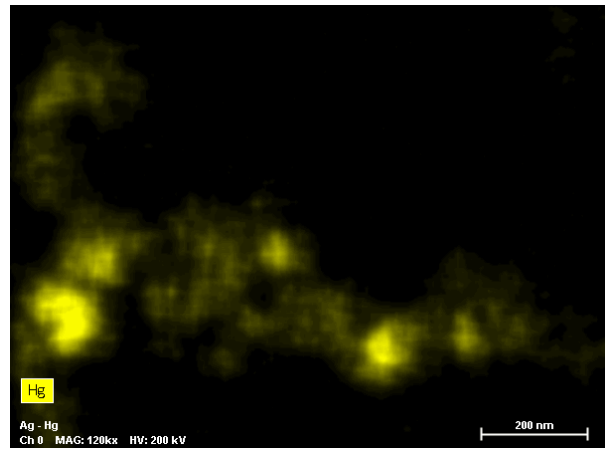
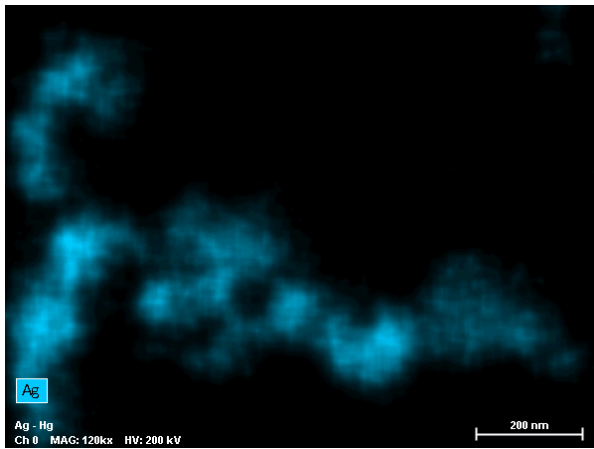


Figura [21]: Mecanismo de detección propuesto para iones Hg(II) usando AgNP en citrato de sodio.

Para tener mayor evidencia de la formación de la amalgama Ag/Hg se realizó un análisis STEM a la muestra de AgNP en citrato de sodio con HgCl₂. La Figura [22] muestra la distribución elemental obtenida. Se puede apreciar que las partículas de Hg se encuentran en las mismas zonas que las partículas de Ag. Esto es mayor evidencia de la formación de la amalgama Ag/Hg. Adicionalmente la presencia de oxígeno en las zonas donde se encuentran la Ag y el Hg refuerza el concepto de la funcionalización de las AgNP con citrato de sodio, ya que el citrato es el único componente con oxígeno.



Name	Date	Time	HV [kV]	Mag
Ag - Hg 810	11/27/2023	5:00:39 PM	200.0 keV	120000x



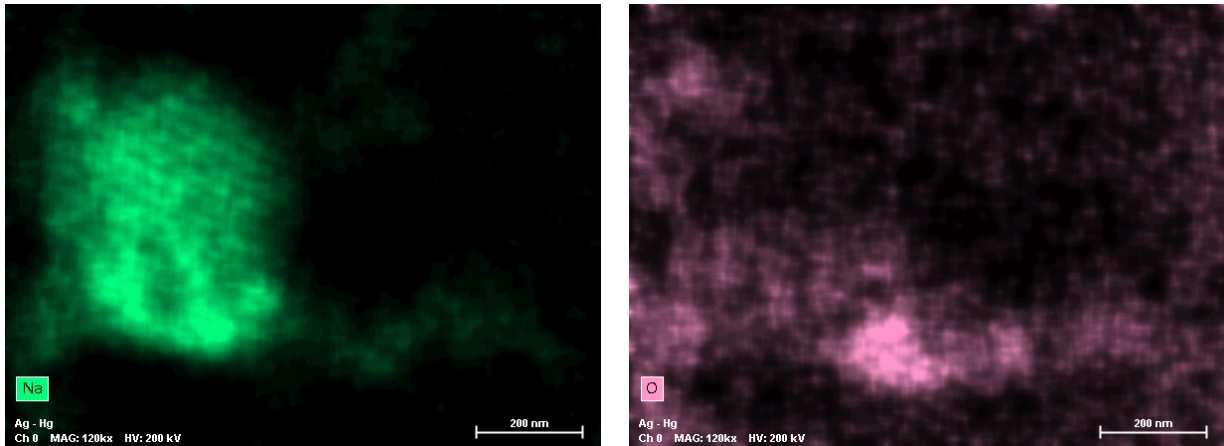
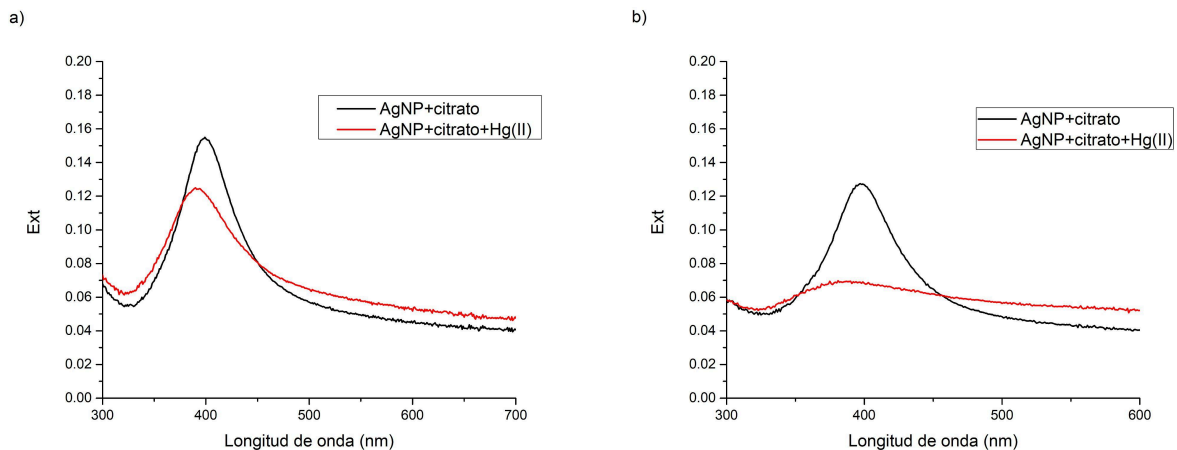


Figura [22]: Micrografías STEM de las partículas de Ag y Hg de la muestra AgNP en citrato de sodio con iones Hg(II).

5.3) Optimización de Síntesis de AgNP con Citrato de Sodio

Los espectros UV-Vis de las AgNP en citrato de sodio con concentraciones de citrato de sodio 0.05 mM, 0.1 mM y 1 mM se muestran en la Figura [23] a), Figura [23] b) y Figura [23] c) respectivamente. La disminución porcentual del máximo de extinción de las AgNP ablacionadas en citrato de sodio a concentraciones de 0.05 mM, 0.1 mM y 1 mM fueron de 36.49%, 77.55% y 72.09% respectivamente. El mayor cambio se da con las concentraciones a 0.1 mM y 1mM de citrato de sodio, sin embargo, es conocido que el exceso de material funcionalizador puede crear una capa demasiado gruesa alrededor de la partícula que imposibilite la interacción entre las NP y el analito [32]. Es por ello que se selecciona la concentración de 0.1 mM como la concentración óptima de citrato de sodio.



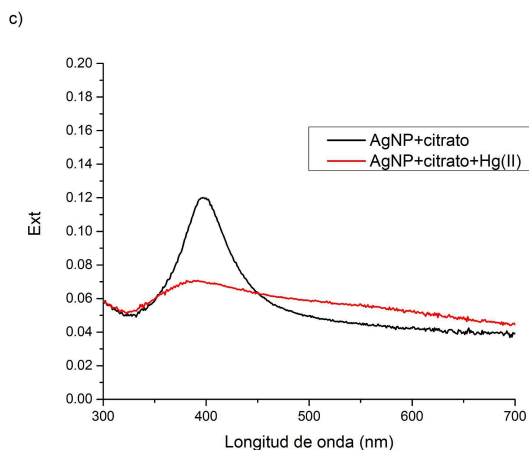
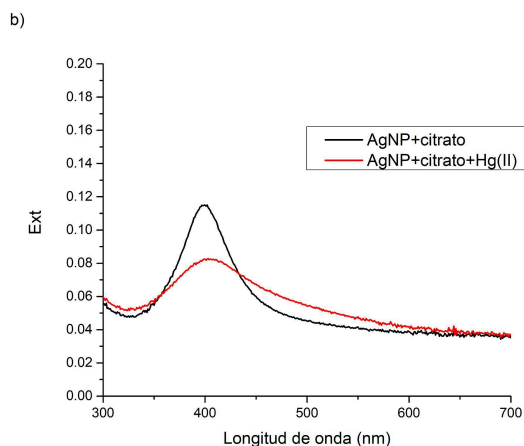
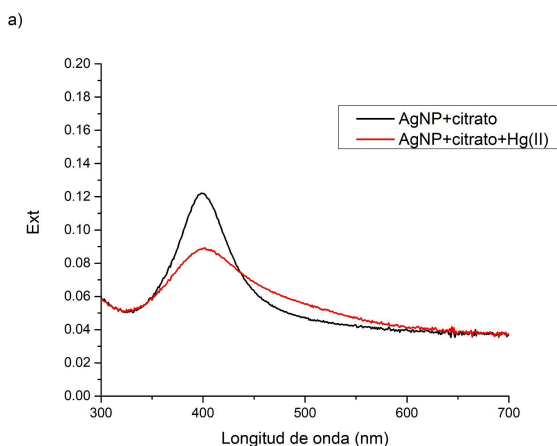


Figura [23]: Espectros UV-Vis de la detección de Hg(II) con AgNP en citrato variando la concentración de citrato de sodio a) 0.05 mM, b) 0.1 mM y c) 1 mM.

La Figura [24] muestra los espectros UV-Vis de las AgNP en citrato y su detección de Hg(II) variando la cantidad de NaCl adicionada a la solución. De acuerdo a la teoría de la doble capa, alrededor de las partículas en suspensión el NaCl aumenta la fuerza iónica, lo cual a su vez disminuye el grosor de la capa de citrato alrededor de las AgNP. Esto aumenta la interacción entre las AgNP y los iones de Hg(II) que permanecen mediados por el citrato. Sin embargo, esto también promueve la aglomeración de las AgNP. Exceptuando la muestra adicionada con 200 mg de NaCl (Figura [24] e)), la cual no presenta curva de extinción y, por lo tanto, tampoco detección de Hg(II), el cambio en la curva de extinción es mayor conforme se agrega mayor cantidad de NaCl. La disminución porcentual del máximo de extinción de las AgNP con 2 mg, 10 mg, 20 mg y 40 mg de NaCl fueron de 45.15%, 51.23%, 60.62% y 82.62% respectivamente, sin embargo, las AgNP en citrato adicionadas con 40 mg de NaCl (Figura [24] d)) pierden su coloración y capacidad de detección en unas pocas horas. Es por ello que se establece la cantidad de 20 mg de NaCl (Figura [24] c)) como la óptima para la detección.



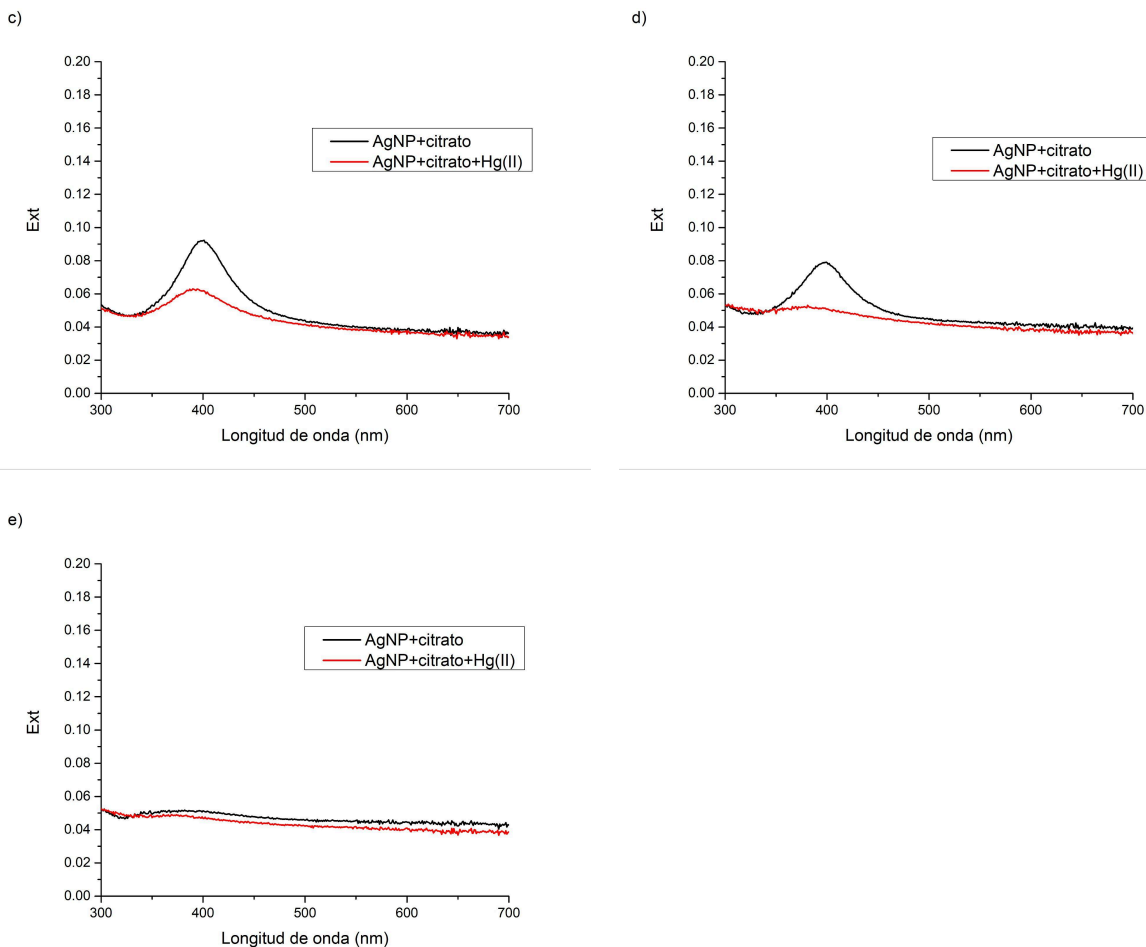


Figura [24]: Espectros UV-Vis de la detección de Hg(II) con AgNP en citrato variando la cantidad de NaCl adicionada a) 2 mg, b) 10 mg, c) 20 mg, d) 40 mg y e) 200 mg.

La Figura [25] muestra los espectros UV-Vis de las AgNP en citrato y su detección de Hg(II) variando el pH del medio. La mayor detección se da a un pH neutro de 7.3 (Figura [25] b)), seguido del pH básico de 10.4 (Figura [25] a)). La disminución porcentual del máximo de extinción de las AgNP en pH de 10.4 y 7.3 fueron de 60.62% y 86.99%. Las AgNP en pH ácido de 4.1 (Figura [25] c)) no presentan curva de extinción del LSPR y, por lo tanto, no hay detección de Hg(II). Esto se atribuye a la reacción del ácido nítrico con la Ag, la cual produce nitrato de plata [61]. Se selecciona el medio neutro (pH 7.3) como el pH óptimo para la síntesis de las AgNP.

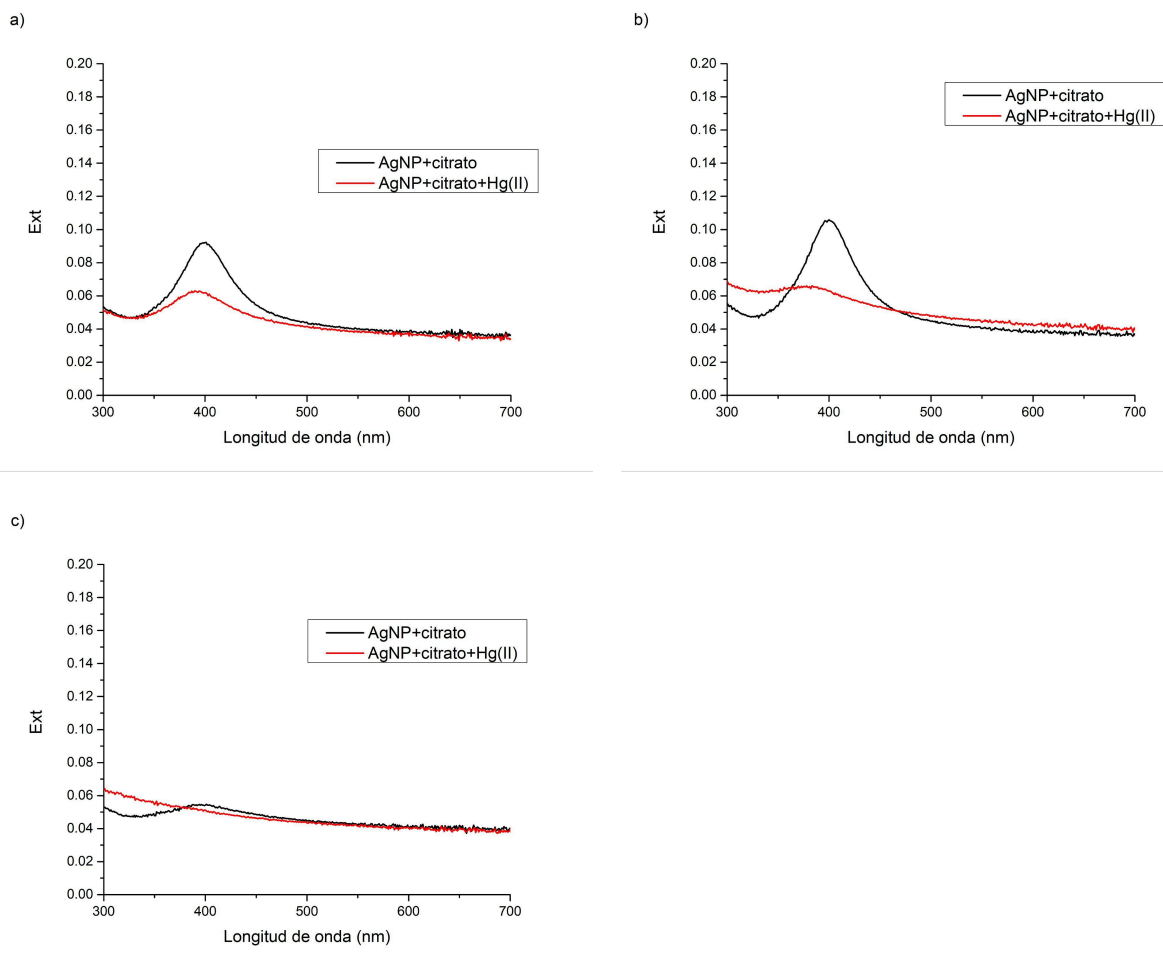


Figura [25]: Espectros UV-Vis de la detección de Hg(II) con AgNP en citrato variando el pH del medio a) pH 10.4, b) pH 7.3 y c) pH 4.1.

5.4) Sensibilidad de AgNP con Citrato de Sodio en la Detección de Hg(II)

La síntesis optimizada de las AgNP en citrato de sodio (concentración citrato de sodio = 0.1 mM, NaCl añadido = 20 mg y pH neutro) se usó para obtener la curva de calibración. Los espectros UV-Vis con las diferentes concentraciones de Hg(II) se muestran en la Figura [26]. Estos espectros UV-Vis fueron los utilizados para la construcción de la curva de calibración, usando la diferencia de altura respecto a las AgNP sin Hg(II). La curva de calibración se muestra en la Figura [27] mientras que los parámetros analíticos calculados se muestran en la Tabla [7]. Como se puede observar en la Tabla [7] el coeficiente de correlación R^2 es mayor que 0.99, lo que indica una buena correlación entre la curva de calibración y la regresión lineal. Esto indica que el sensor se puede usar de manera cuantitativa en el rango de 2.8 a 10 μM de concentración de Hg(II). A pesar de que el límite de concentración máxima permitido es de 0.03 μM mientras que el LOD de las AgNP es de 0.94 μM se ha demostrado la plausibilidad del uso de estas AgNP como sensor de Hg(II), teniendo como posible trabajo a futuro aumentar la

sensibilidad al optimizar otros parámetros como el tamaño de partícula, la forma y la concentración de las NP.

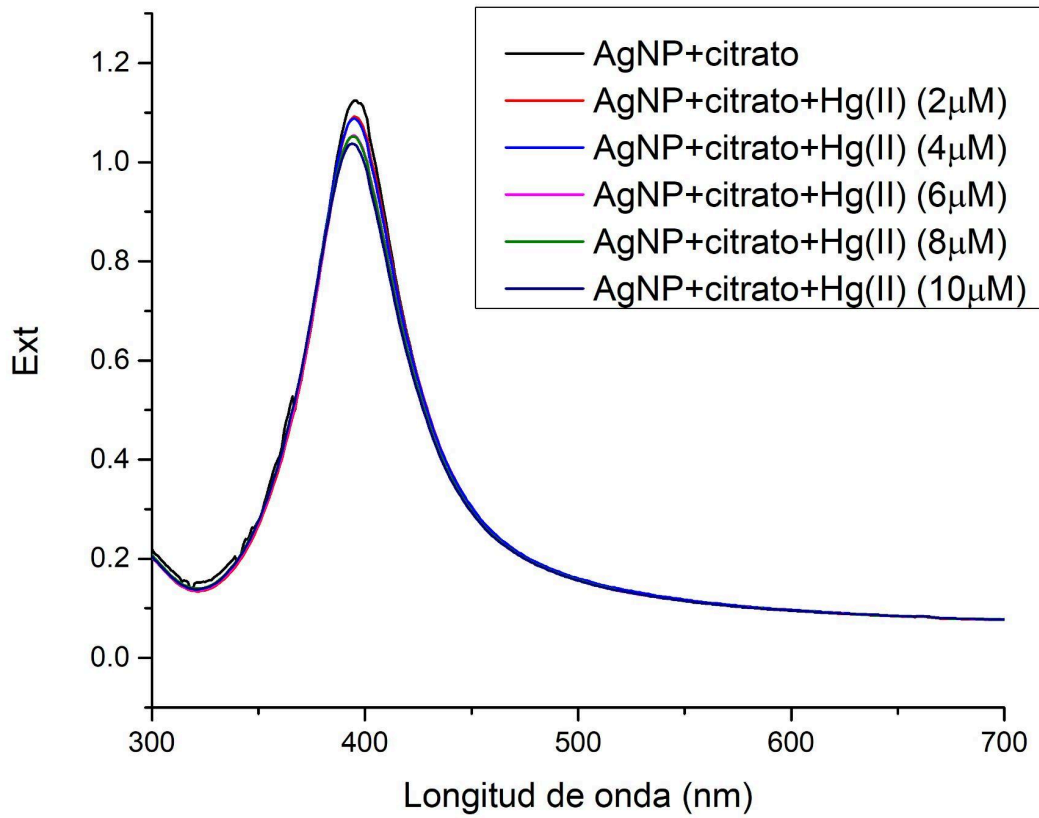


Figura [26]: Espectros UV-Vis de las AgNP en citrato con diferentes cantidades de Hg(II).

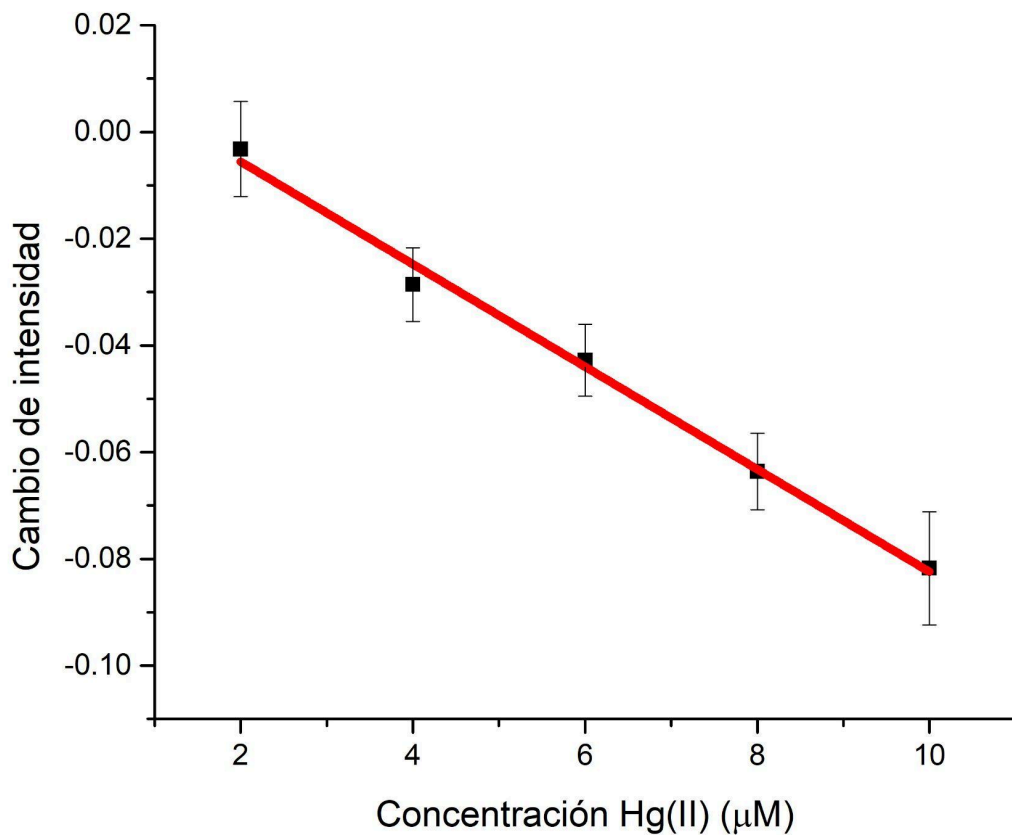


Figura [27]: Curva de calibración de las AgNP en citrato para la detección de Hg(II).

Tabla [7]: Parámetros analíticos de las AgNP en citrato para la detección de Hg(II).

Parámetro	Valor
Rango lineal (μM)	2-10
Desviación Estándar	0.0305
Error Estándar	0.0136
Intercepto	0.0137
Error Estándar del Intercepto	0.0029
Pendiente	-0.0096
Error Estándar de la Pendiente	0.0004
R^2	0.9940

LOD (μM)	0.9355
LOQ (μM)	2.8350

5.5) Síntesis y Caracterización de AuNP en Ácido Cafeico

Se obtuvieron AuNP ablacionadas en ácido cafeico, así como, ablacionadas en agua desionizada, presentando coloraciones rosadas. Esta coloración es un indicador que se sintetizaron AuNP. El espectro UV-Vis de ambas AuNP se presenta en la Figura [28]. Como se puede observar en el espectro UV-Vis las AuNP ablacionadas en ácido cafeico presentan una reducción del máximo de extinción comparadas con las AuNP ablacionadas en agua, sin embargo, ambas mantienen su máximo a 523 nm.

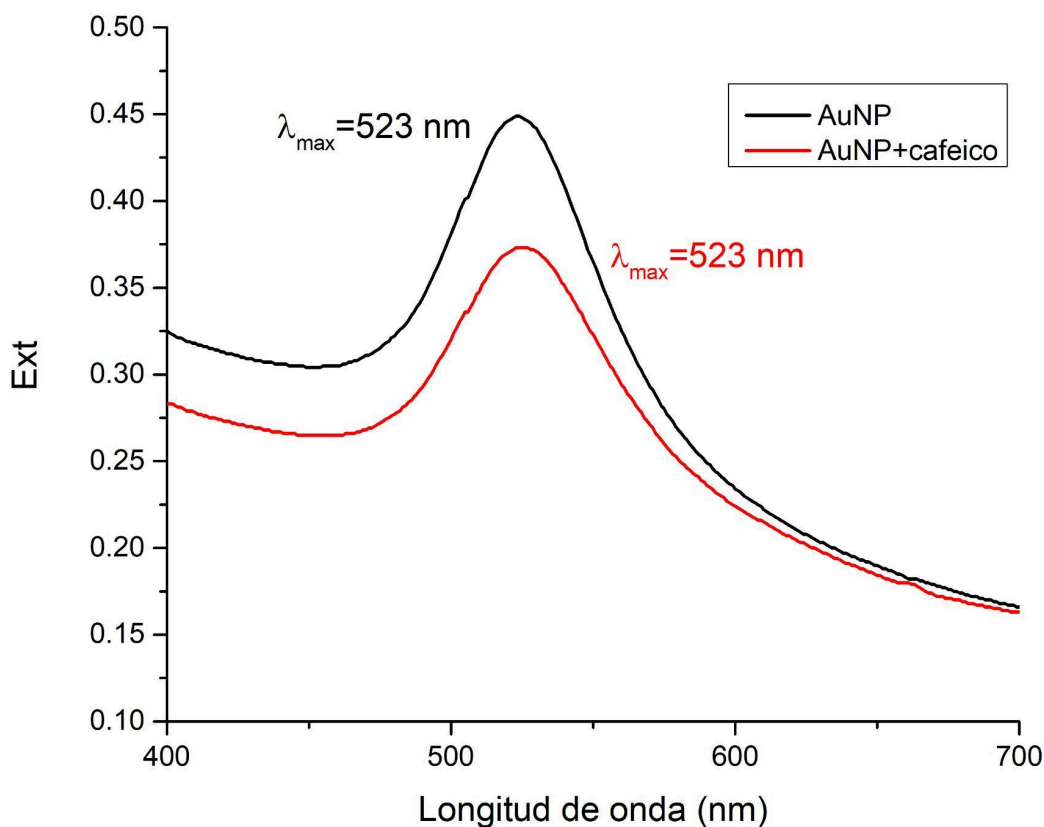


Figura [28]: Espectros UV-Vis de AuNP ablacionadas en agua y AuNP ablacionadas en ácido cafeico.

La Figura [29] muestra los espectros UV-Vis de las AuNP en ácido cafeico a través del tiempo. Se puede apreciar que las AuNP tienen un comportamiento óptico similar durante las primeras

horas. Después de 1 día la intensidad del LSPR disminuye, sin embargo, la forma de la curva de extinción se mantiene. Esto sucede incluso a los 7 días. Finalmente a los 30 días la curva de extinción se alarga hacia longitudes de onda mayores y retoma un poco de su intensidad anterior. Debido a la variación en su comportamiento óptico con el tiempo todas las pruebas de detección se llevaron a cabo en cuanto se terminaron de sintetizar las muestras.

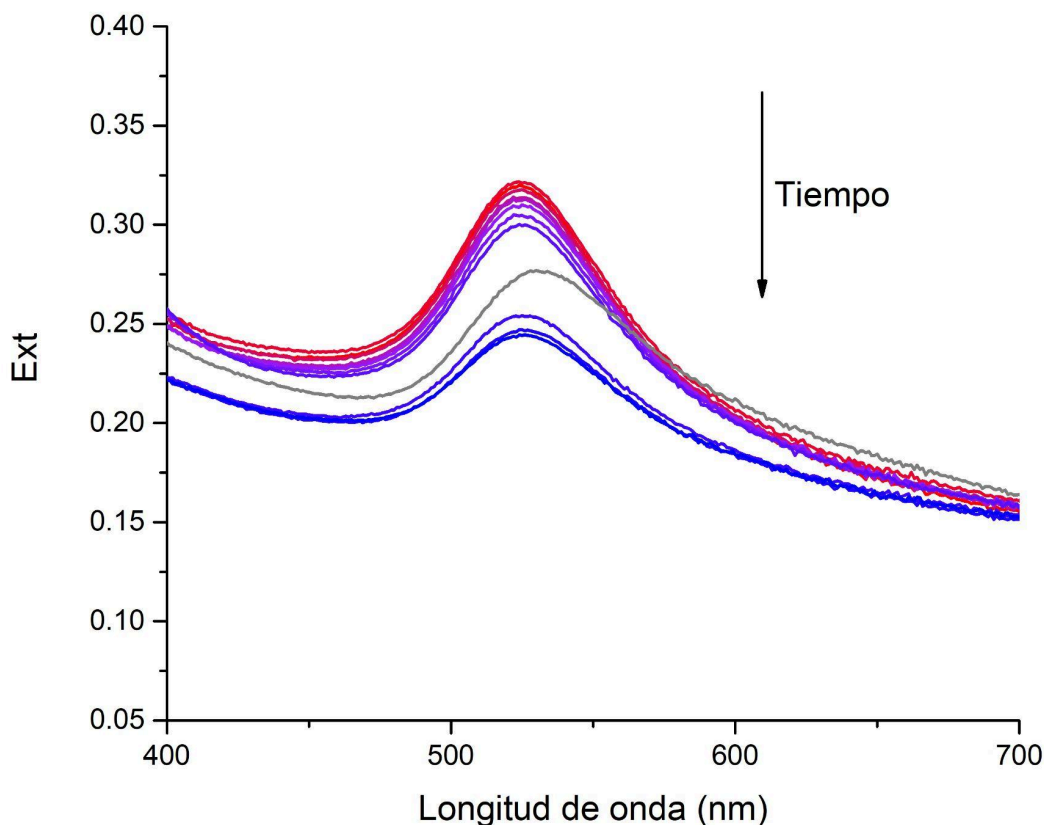


Figura [29]: Espectro UV-Vis de las AuNP en ácido cafeico de 2 minutos de síntesis hasta 30 días después.

Las micrografías TEM junto con las distribuciones de los tamaños de partícula obtenidas con el software Image J para las muestras de AuNP en agua y AuNP en ácido cafeico se presentan en la Figura [30]. Las AuNP presentan morfologías semiesféricas con diámetros promedio de 11.2 ± 0.8 nm y 10.2 ± 1.1 nm para las AuNP ablacionadas en agua y ablacionadas en ácido cafeico respectivamente. Se puede observar que el tamaño de las AuNP disminuye cuando estas son sintetizadas en ácido cafeico. Esto se atribuye al efecto pasivante del ácido cafeico en la síntesis de las AuNP, el cual impide que las AuNP sigan aumentando su tamaño después de cierto punto.

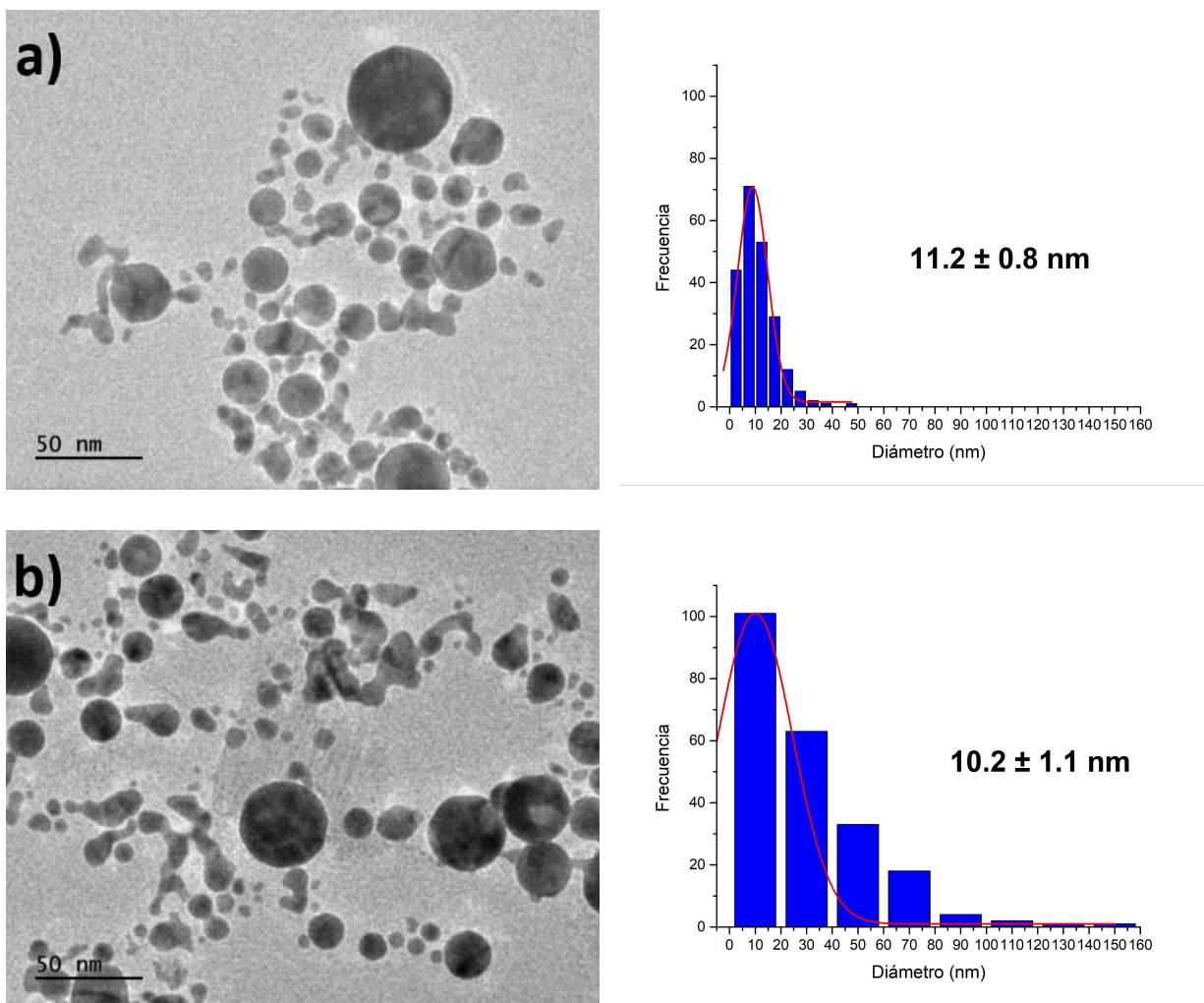


Figura [30]: Micrografías y distribución de tamaños de las muestras a) AuNP en agua y b) AuNP en ácido cafeico.

Los tamaños obtenidos por DLS fueron de 5.76 nm y 11.01 nm para las AuNP ablacionadas en agua y ácido cafeico respectivamente. El aumento de tamaño de las AuNP ablacionadas en ácido cafeico se puede atribuir a que el análisis de DLS incluye la doble capa superficial de las NP, por lo que las NP funcionalizadas pueden dar resultados de mayores tamaños a las no funcionalizadas a pesar de ser más pequeñas.

El potencial Z obtenido para las AuNP ablacionadas en agua y ablacionadas en ácido cafeico fue de -11.60 mV y -16.02 mV respectivamente. Como se mencionó anteriormente el aumento del potencial Z en las AuNP en ácido cafeico indica el cambio en la carga superficial derivado de la funcionalización de las AuNP con el ácido cafeico.

La estructura cristalina de las AuNP fue analizada por HRTEM. La Figura [31] muestra la micrografía HRTEM de las AuNP en ácido cafeico. Las distancias interplanares obtenidas de la micrografía HRTEM son de 2.355 Å y 2.072 Å y corresponden a los planos (111) y (200) respectivamente, estos planos están relacionados con la estructura cúbica centrada en caras reportada para la Au en la tarjeta cristalográfica JCPDS-ICDD 00-004-0784.

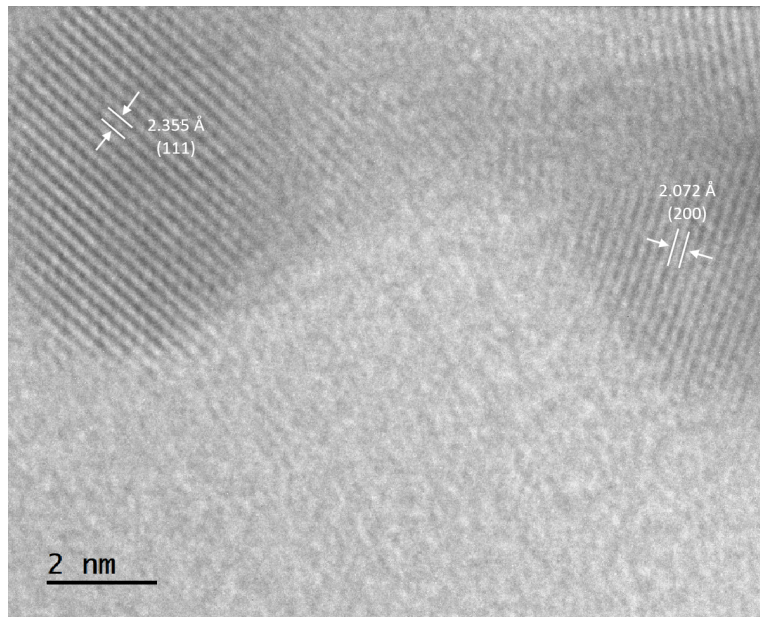


Figura [31]: HRTEM de las AuNP en ácido cafeico.

La Figura [32] presenta los espectros de los análisis XPS realizados en las AuNP ablacionadas en agua desionizada a la izquierda y en ácido cafeico a la derecha. En el caso de las AuNP ablacionadas en agua desionizada, se observa que las señales $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ consisten en un único pico cada una, localizados a 83.14 eV y 86.88 eV, respectivamente. Al comparar la señal $4f_{7/2}$ de las AuNP ablacionadas en agua desionizada con la misma señal de las AuNP ablacionadas en ácido cafeico, se aprecia que, a diferencia de las primeras, la señal $4f_{7/2}$ de las AuNP ablacionadas en ácido cafeico está compuesta por dos picos distintos. La deconvolución revela un pico a 81.9 eV, atribuido a los átomos de Au que interaccionan con las moléculas de ácido cafeico en la superficie de las AuNP. El otro pico, localizado a 82.5 eV, se atribuye a los átomos de Au dentro de la nanopartícula.

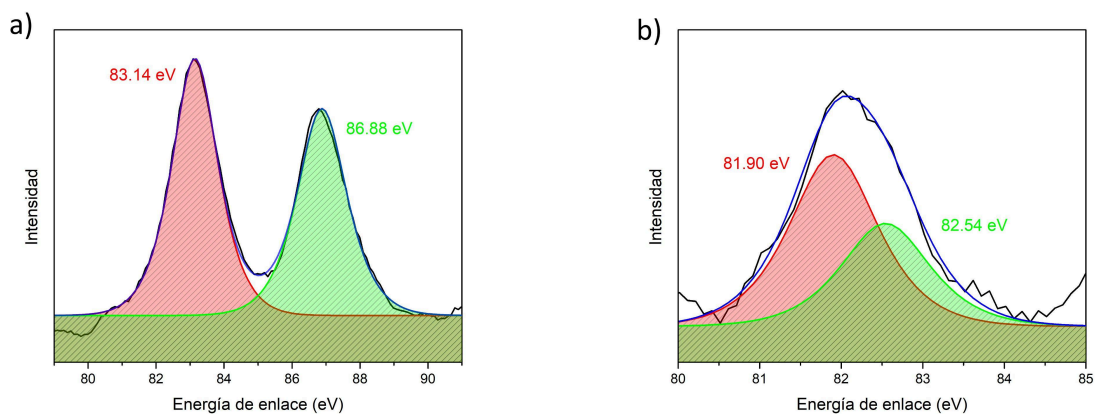


Figura [32]: Espectros XPS de los picos del Au de las muestras a) AuNP en agua y b) AuNP en ácido cafeico.

5.6) Selectividad de Iones de MSR con AuNP con Ácido Cafeico

La detección de iones de MSR se realizó a través del cambio en el espectro UV-Vis. Los espectros de las muestras AuNP en agua y AuNP en ácido cafeico se muestran en la Figura [33] y Figura [34] respectivamente. La curva de extinción con máximo a 523 nm se la atribuye al LSPR de las AuNP. Para el caso de las AuNP en agua se puede observar que solo el Fe(II) genera un cambio significativo en el LSPR. A pesar de que en sí mismas las AuNP son selectivas con los iones de Fe(II) las concentraciones necesarias para que este sea nocivo para la salud son mucho mayores que las de otros MSR, por lo que se busca funcionalizarlas para la detección de otros iones. Sin embargo, esta detección de Fe(II) puede ser útil en otros contextos.

Por otro lado, para las AuNP en ácido cafeico los iones Hg(II), Cr(VI) y Pb(II) generan un cambio significativo en la curva de extinción. Adicionalmente, se observan cambios en la coloración de las AuNP en ácido cafeico cuando se agregan estos MSR, el cambio de color es diferente para cada ion, lo cual muestra un cambio de comportamiento debido a la ablación en ácido cafeico. Estos cambios no se dan con ningún otro ion de MSR probado. Una foto de las coloraciones se insertó en la Figura [34].

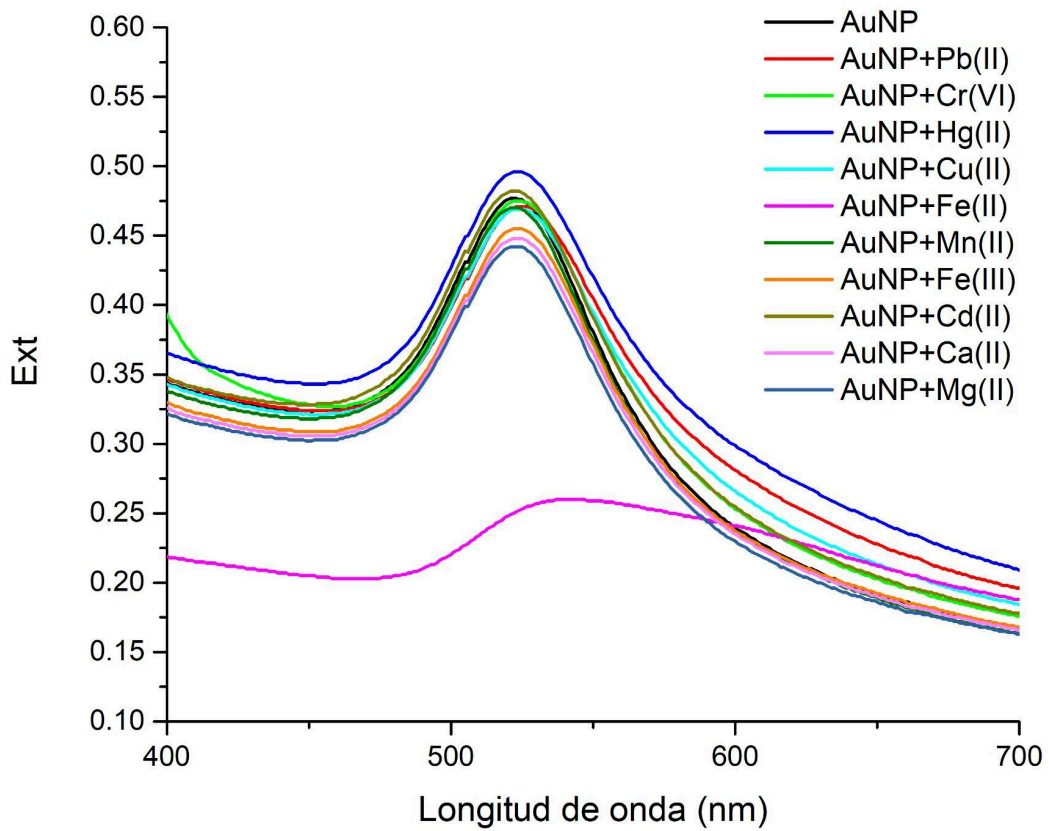


Figura [33]: Espectro UV-Vis de las AuNP en agua adicionadas con diferentes iones de MSR.

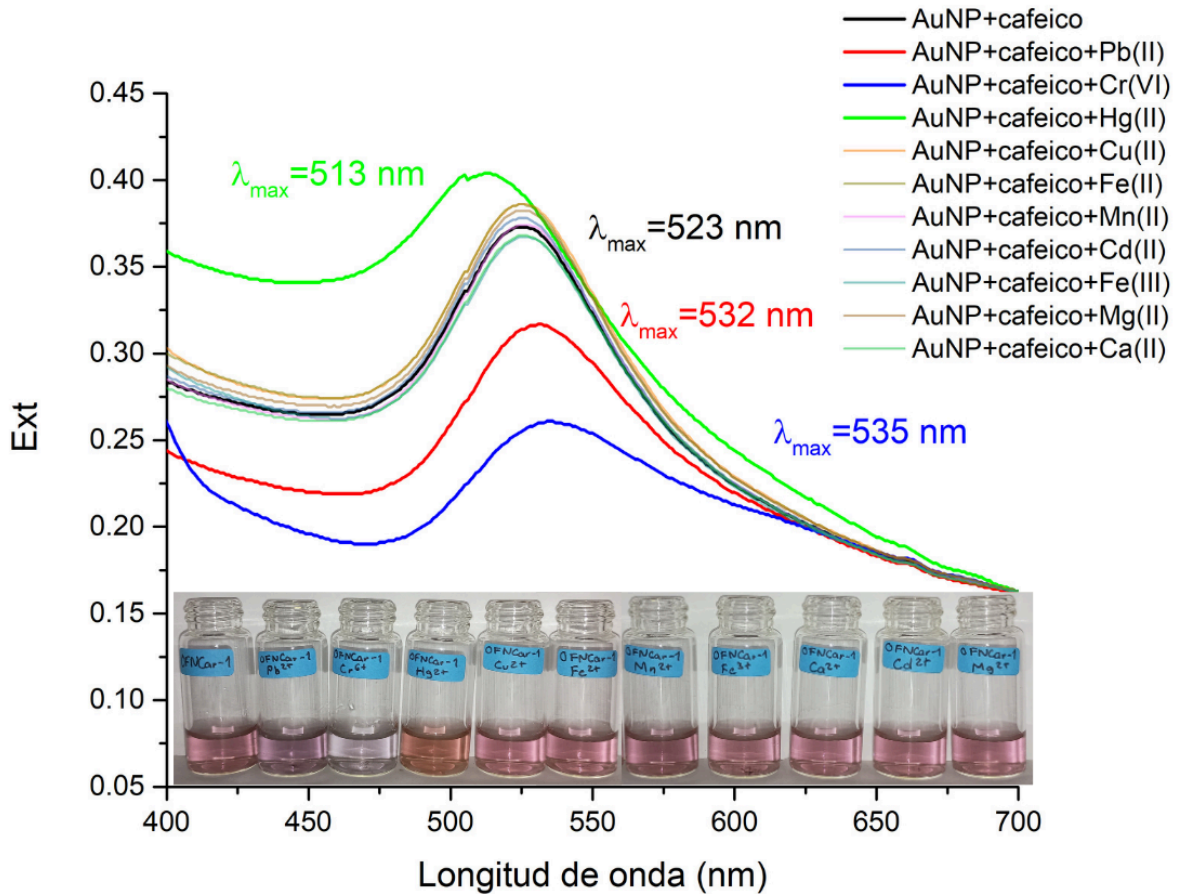


Figura [34]: Espectro UV-Vis de las AuNP en ácido cafeico adicionadas con diferentes iones de MSR. Inserto de las AuNP en ácido cafeico después de agregar las soluciones de iones de MSR.

La Figura [35] muestra las micrografías y distribuciones de tamaños de partícula de las muestras de AuNP ablacionadas en ácido cafeico a las que se le agregaron los iones de $Hg(II)$, $Cr(VI)$ y $Pb(II)$ individualmente. Los tamaños de partícula promedio fueron de 12.1 ± 0.9 nm, 9.5 ± 0.6 nm y 13.4 ± 0.9 nm para las AuNP a las que se agregaron iones de $Hg(II)$, $Cr(VI)$ y $Pb(II)$ respectivamente. Se puede observar que las AuNP de las 3 muestras presentan aglomeración.

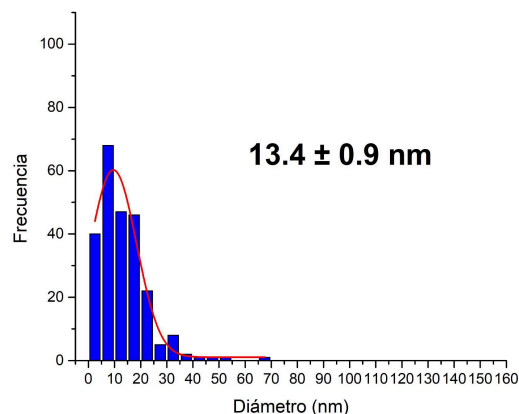
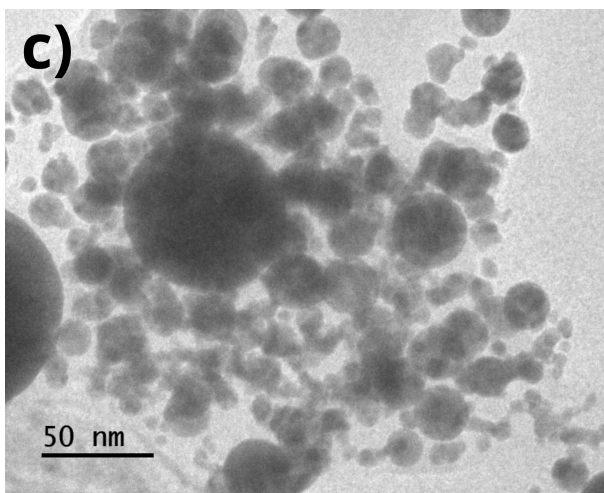
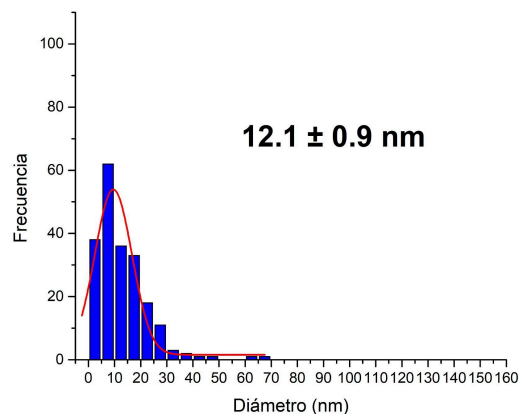
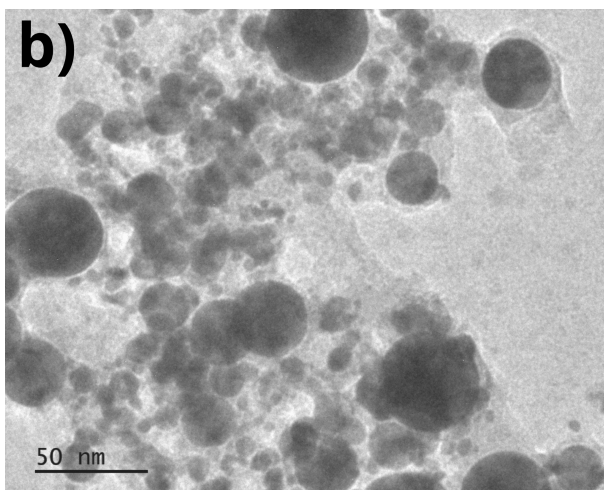
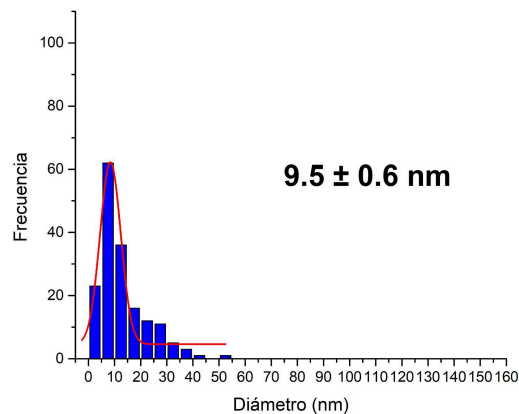
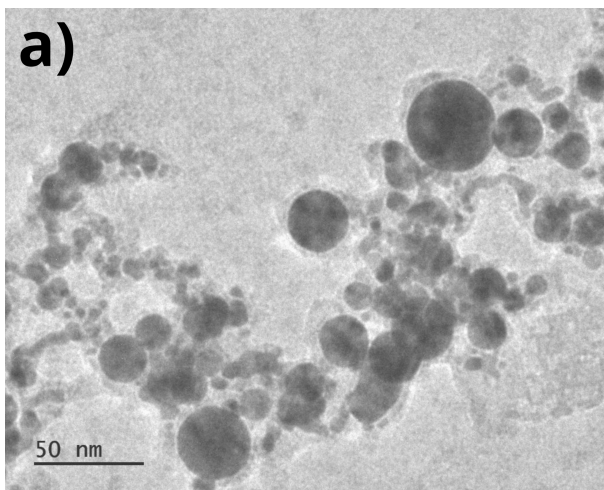


Figura [35]: Micrográficas y distribución de tamaños de las muestras a) AuNP en ácido cafeico con HgCl_2 , b) AuNP en ácido cafeico con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y c) AuNP en ácido cafeico con PbCl_2 .

Los resultados de DLS, potencial Z y polidispersidad de las AuNP, así como los tamaños de partícula promedio obtenidos por TEM de las muestras de AuNP con y sin iones se muestran en la Tabla [8]. Se puede observar que la adición de los iones de Hg(II), Cr(VI) y Pb(II) provocan un aumento significativo en el tamaño de partícula promedio obtenido por DLS, sobre todo el caso del Hg(II). Adicionalmente, la polidispersidad disminuye cuando las AuNP son ablacionadas en ácido cafeico, dando mayor soporte a la funcionalización de las AuNP.

Las diferencia de tamaños promedio por TEM y DLS de la muestra de AuNP en ácido cafeico y las muestras de AuNP en ácido cafeico con la adición de los iones de Hg(II), Cr(VI) y Pb(II) se pueden explicar por la aglomeración que se observa en las muestras con iones (Figura [35] a), b) y c)), esto provoca que el análisis por DLS tome el tamaño de los aglomerados como el de NP individuales, aumentando significativamente el tamaño promedio de partícula a pesar de que este no haya cambiado, como se puede ver en las micrografías.

Tabla [8]: tamaño de partícula promedio, potencial Z y polidispersidad DLS de las muestras.

Muestra	Tamaño promedio TEM (nm)	Tamaño promedio DLS (nm)	Potencial Z (mV)	Polidispersidad
AuNP en agua	11.2 ± 0.8	5.76	-11.60	0.448
AuNP en ácido cafeico	10.2 ± 1.1	11.01	-16.02	0.384
AuNP en ácido cafeico con HgCl ₂	9.5 ± 0.6	941.77	-17.17	0.594
AuNP en ácido cafeico con K ₂ Cr ₂ O ₇	12.1 ± 0.9	45.06	-17.03	0.412
AuNP en ácido cafeico con PbCl ₂	13.4 ± 0.9	34.32	-17.20	0.483

Las AuNP en ácido cafeico muestran 2 mecanismos de detección, uno para los iones de Cr(VI) y Pb(II) y otro para los de Hg(II). El corrimiento hacia el rojo presentado por la adición de los iones Cr(VI) y Pb(II) indica una interacción a través de la interacción entre el funcionalizador y los iones detectados. Para que esto ocurra los iones de Cr(VI) y Pb(II) presentan los parámetros de carga, radio iónico y geometría adecuados para la interacción con el ácido cafeico [62]. La aglomeración observada en las micrografías de la Figura [35], así como los valores de tamaño promedio obtenidos por DLS de las AuNP en ácido cafeico adicionadas con K₂Cr₂O₇ y PbCl₂ mostrados en la Tabla [8] sugieren que el mecanismo de detección se da por la aglomeración entre las AuNP y los iones Cr(VI) y Pb(II), donde el ácido cafeico media la interacción entre las AuNP y los iones metálicos. Este mecanismo se ha observado en muestras con ácido cafeico y iones de Pb(II) que al interactuar generan la aglomeración de las

partículas [63]. Esta aglomeración es la responsable de la disminución de la curva de extinción así como de su corrimiento hacia el rojo [57], [63]. El espectro de XPS mostrado en la Figura [36] muestra como el pico del Pb en la muestra de AuNP en ácido cafeico adicionado con PbCl_2 está formado por 2 picos diferentes. El pico a 137.0 eV corresponde a los iones Pb(II) coordinados con los grupos hidroxilo de ácido cafeico, mientras que el pico a 136.17 eV corresponde a los iones no coordinados en la solución. Este análisis apoya al soporte de que la detección se lleva a cabo a través de la aglomeración por interacciones electrostáticas.

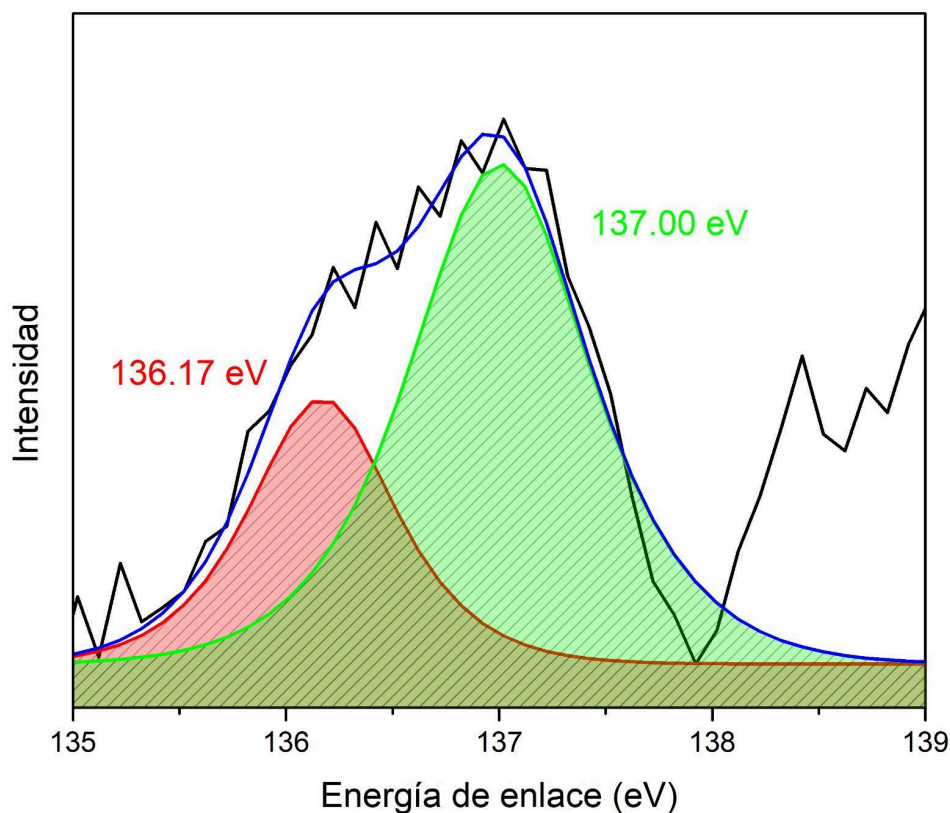


Figura [36]: Espectro XPS del Pb en la muestra de AuNP en ácido cafeico adicionada con PbCl_2 .

No se encontraron artículos que reporten la detección de Cr(VI) utilizando AuNP en ácido cafeico, sin embargo, la disminución y corrimiento del LSPR, así como la aglomeración en las micrografías presentes en la muestra con Pb(II) también se encuentra presente en la muestra con Cr(VI) , sugiriendo un mecanismo de detección similar. Se ha reportado que los grupos hidroxilo de moléculas funcionalizando AuNP pueden coordinarse con iones Cr(VI) para formar redes que llevan a la agregación de las partículas [28]. Como se mencionó en la introducción, la disminución de la extinción debido a la aglomeración de las AuNP se describe de acuerdo a las ecuaciones (1), (2) y (9).

Por otro lado, la detección de iones Hg(II) indica tener otro mecanismo, debido al aumento de extinción y corrimiento hacia el azul. De igual manera que con el Cr(VI) no se han encontrado artículos que reporten la detección de Hg(II), por lo que el mecanismo de detección propuesto se basa en las propiedades e interacciones del Hg(II) con AuNP y moléculas parecidas al ácido cafeico.

A pesar de que los iones de Hg(II) no generan una coordinación con el ácido cafeico [64] se han encontrado reportes en los que la interacción entre citrato de sodio y los iones Hg(II), catalizados por las AuNP, generan la reducción del Hg(II) a Hg(0)[65], [66]. Por otro lado, el ácido cafeico se ha utilizado como agente reductor en la síntesis de AgNP por co-precipitación [67], [68]. Esto requiere que el ácido cafeico reduzca los iones Ag(I) a Ag(0). El potencial electroquímico de esta reducción es de 0.80 V mientras que el del Hg(II) a Hg(0) es de 0.86 V [56]. Por lo tanto, es lógico pensar que el ácido cafeico puede actuar como agente reductor para reducir iones Hg(II) a Hg(0). Estos átomos Hg naturalmente se difunden dentro y forman una amalgama con las AuNP [65], [66], [69]. Esta amalgama es responsable del corrimiento hacia el azul del máximo de extinción del LSPR [59]. Adicionalmente, durante la formación de la amalgama los átomos de Hg desplazan las moléculas de ácido cafeico de la superficie de las NP, esto reduce las cargas electrostáticas en la superficie de las mismas, lo que conduce a su aglomeración. El espectro de XPS mostrado en la Figura [37] apoya la idea de la formación de la amalgama entre el Au y Hg. El pico mostrado es el del Hg en la muestra de AuNP en ácido cafeico adicionado con HgCl₂. En este espectro se puede observar que hay 2 picos convolucionados. El pico a 100.1 eV se le atribuye al Hg(0) dentro de la AuNP, mientras que el pico a 102.26 eV corresponde a los iones Hg(II) que no fueron reducidos. Debido a que se da una aglomeración de partículas se esperaría una reducción de la curva de extinción, sin embargo, en este caso la formación de la amalgama Au/Hg es otro factor que genera un aumento en la curva de extinción. De igual manera que en el caso de las AgNP en la detección de Hg(II) la inclusión de átomos de Hg en las AuNP genera un aumento en la densidad de electrones libres que afecta la frecuencia angular del plasma, y este afecta a su vez la condición de Frölich, generando un corrimiento hacia el azul del LSPR. Este comportamiento está descrito por las ecuaciones (4) y (5).

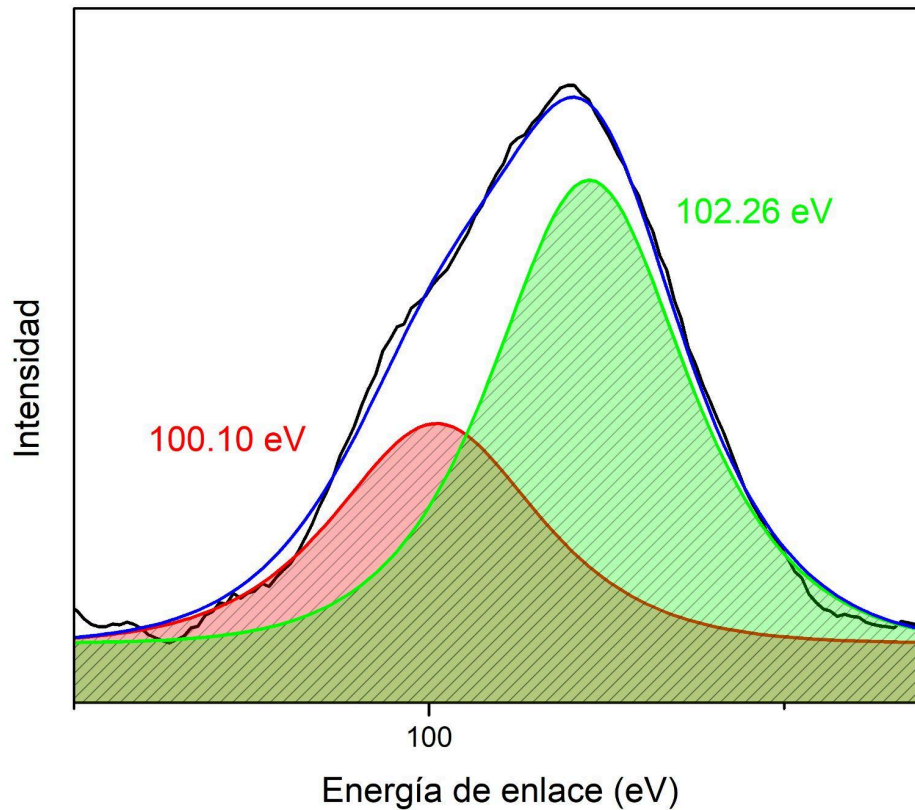
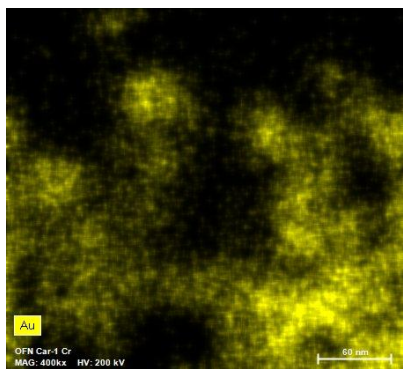
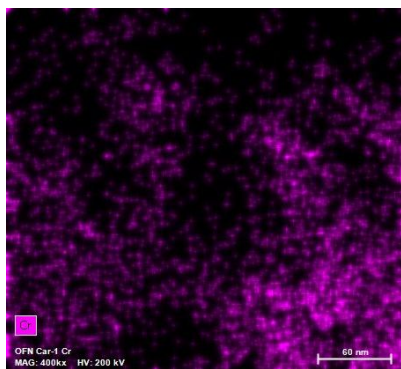


Figura [37]: Espectro XPS del Hg en la muestra de AuNP en ácido cafeico adicionada con HgCl_2 .

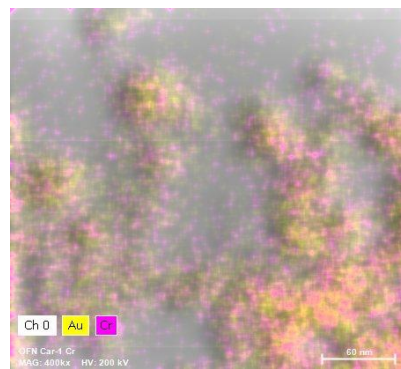
Las AuNP ablacionadas en ácido cafeico adicionadas con las soluciones de iones Hg(II) , Pb(II) y Cr(VI) de manera individual fueron analizadas por STEM. La Figura [38] muestra la distribución de los átomos de Au en cada muestra así como la distribución de los iones y átomos Hg(II) , Hg, Pb(II) y Cr(VI) en sus respectivas muestras. Se puede observar que los iones y átomos de MSR se encuentran en las mismas zonas que los átomos de Au. En el mecanismo de interacción propuesto las interacciones entre las AuNP y los iones de MSR generan aglomeración, por lo que encontrarlo en las mismas zonas en el análisis STEM apoya este mecanismo. Un esquema de los mecanismos de detección se presenta en la Figura [39].



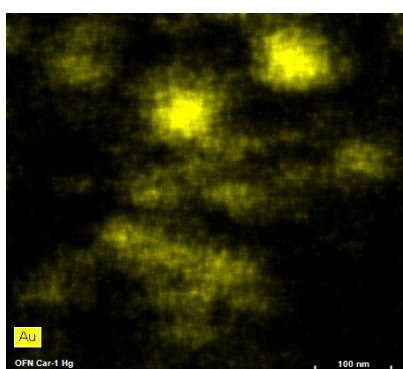
a) Au en la muestra de AuNP en ácido cafeico con Cr(VI)



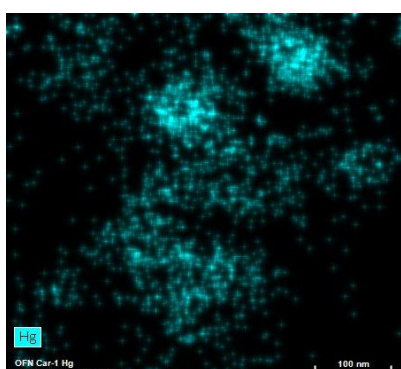
b) Cr(VI) en la muestra de AuNP en ácido cafeico con Cr(VI)



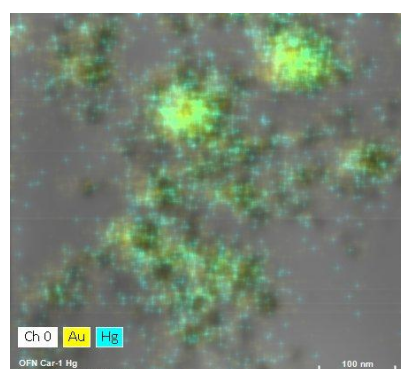
c) Au y Cr(VI) en la muestra de AuNP en ácido cafeico con Cr(VI)



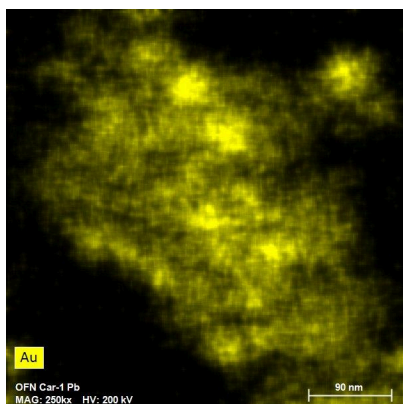
d) Au en la muestra de AuNP en ácido cafeico con Hg(II)



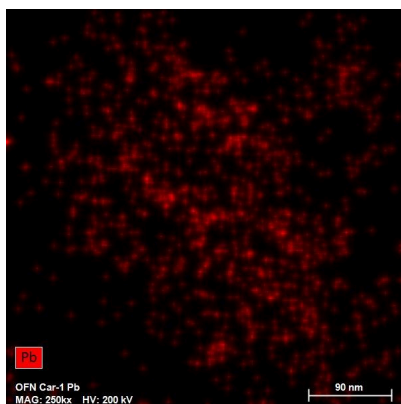
e) Hg y Hg(II) en la muestra de AuNP en ácido cafeico con Hg(II)



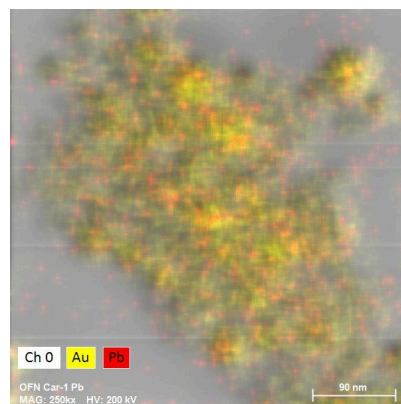
f) Au, Hg y Hg(II) en la muestra de AuNP en ácido cafeico con Hg(II)



g) Au en la muestra de AuNP en ácido cafeico con Pb(II)



h) Pb(II) en la muestra de AuNP en ácido cafeico con Pb(II)



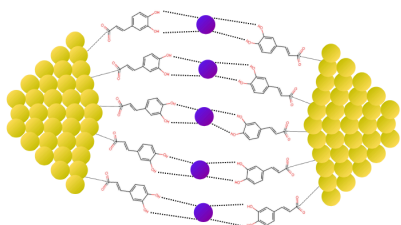
g) Au y Pb(II) en la muestra de AuNP en ácido cafeico con Pb(II)

Figura [38]: Micrografías STEM de las partículas de Au y de los iones a detectar de las muestras AuNP en ácido cafeico con iones Hg(II), Cr(VI) y Pb(II).

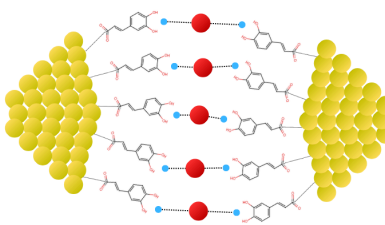


Estado inicial: la densidad de carga negativa del ácido cafeico hace que las AuNP se repelan a través de repulsión de cargas

Caso A: introducción de iones Cr(VI) Caso B: introducción de iones Pb(II)

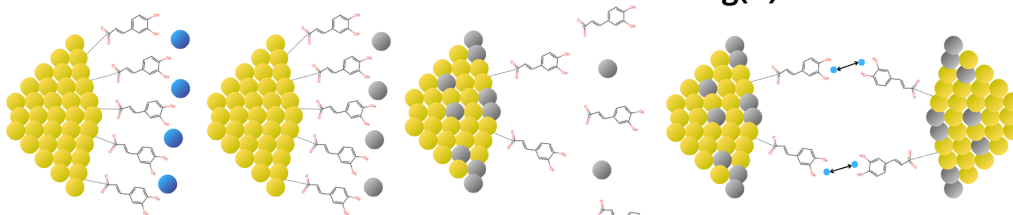


Los iones Cr(VI) interactúan con los grupos hidroxilo de las moléculas de ácido cafeico, disminuyendo la repulsión entre las AuNP lo que causa su aglomeración



Los iones Pb(II) interactúan con los grupos hidroxilo de las moléculas de ácido cafeico, disminuyendo la repulsión entre las AuNP que causa su aglomeración

Caso C: introducción de iones Hg(II)



Paso 1: los iones Hg(II) llegan a la superficie de las AuNP

Paso 2: los iones Hg(II) reaccionan con el ácido cafeico, con las AuNP como catalizadores, reduciéndose a su estado metálico

Paso 3: los átomos metálicos de Hg se difunden dentro de las AuNP, liberando las moléculas de ácido cafeico en la superficie de las AuNP

Paso 4: la menor cantidad de moléculas de ácido cafeico generan una menor repulsión de cargas, lo que lleva a la aglomeración de las AuNP

Átomo de Au	Ion de Cr(VI)	Ion de Pb(II)	Ion de Hg(II)	Átomo de Hg
Repulsión de cargas	Atracción electrostática	Densidad de carga negativa	Molécula de ácido cafeico	

Figura [39]: Mecanismo de detección propuesto para iones Hg(II), Cr(VI) y Pb(II) usando AuNP en ácido cafeico.

5.7) Optimización de Síntesis de AuNP con Ácido Cafeico

La Figura [40] muestra los espectros de detección de Hg(II) con AuNP en ácido cafeico variando la concentración de ácido cafeico. La disminución porcentual del máximo de extinción de las AuNP ablacionadas en ácido cafeico con concentraciones de 0.05 mM, 0.1 mM y 1 mM fueron de 1%, 24.39% y 42.08% respectivamente. Como se mencionó anteriormente, a pesar de que la disminución con la concentración de 1 mM fue mayor las altas concentraciones del funcionalizador pueden provocar que se forme una doble capa muy gruesa que impide la interacción de las AuNP con su entorno, por lo que se selecciona la concentración de 0.1 mM como la concentración óptima de ácido cafeico.

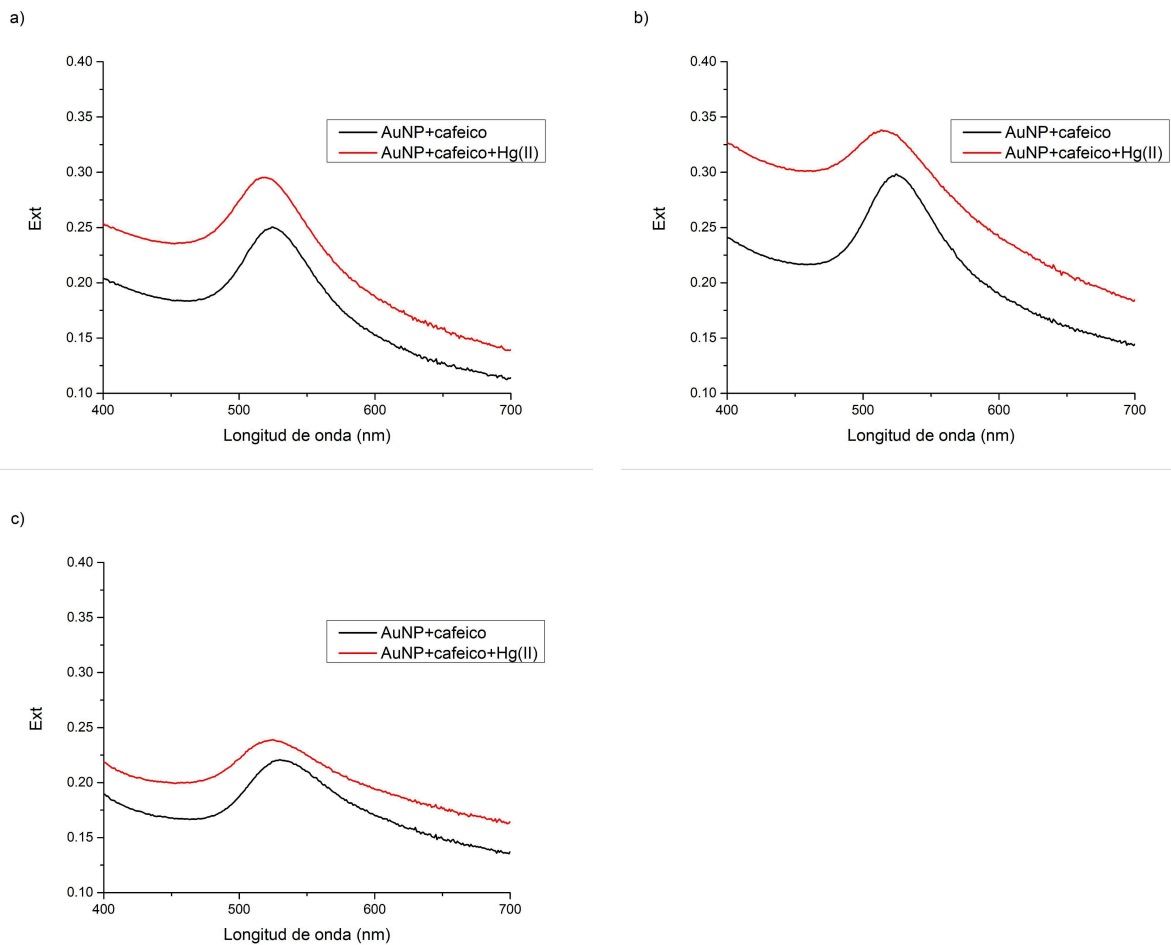


Figura [40]: Espectros UV-Vis de la detección de Hg(II) con AuNP en ácido cafeico variando la concentración de ácido cafeico: a) 0.05 mM, b) 0.1 mM y c) 1 mM.

La Figura [41] muestra los espectros de detección de Hg(II) con AuNP en ácido cafeico variando la cantidad de NaCl adicionada. La disminución porcentual del máximo de extinción de las AuNP adicionadas con 2 mg, 10 mg, 20 mg y 40 mg de NaCl fueron 29.34%, 38.91%, 24.57% y 25.10% respectivamente. Se puede observar con claridad cómo la adición de 10 mg de NaCl produce la mejor detección de Hg(II) por lo que se utiliza como la cantidad óptima de NaCl.

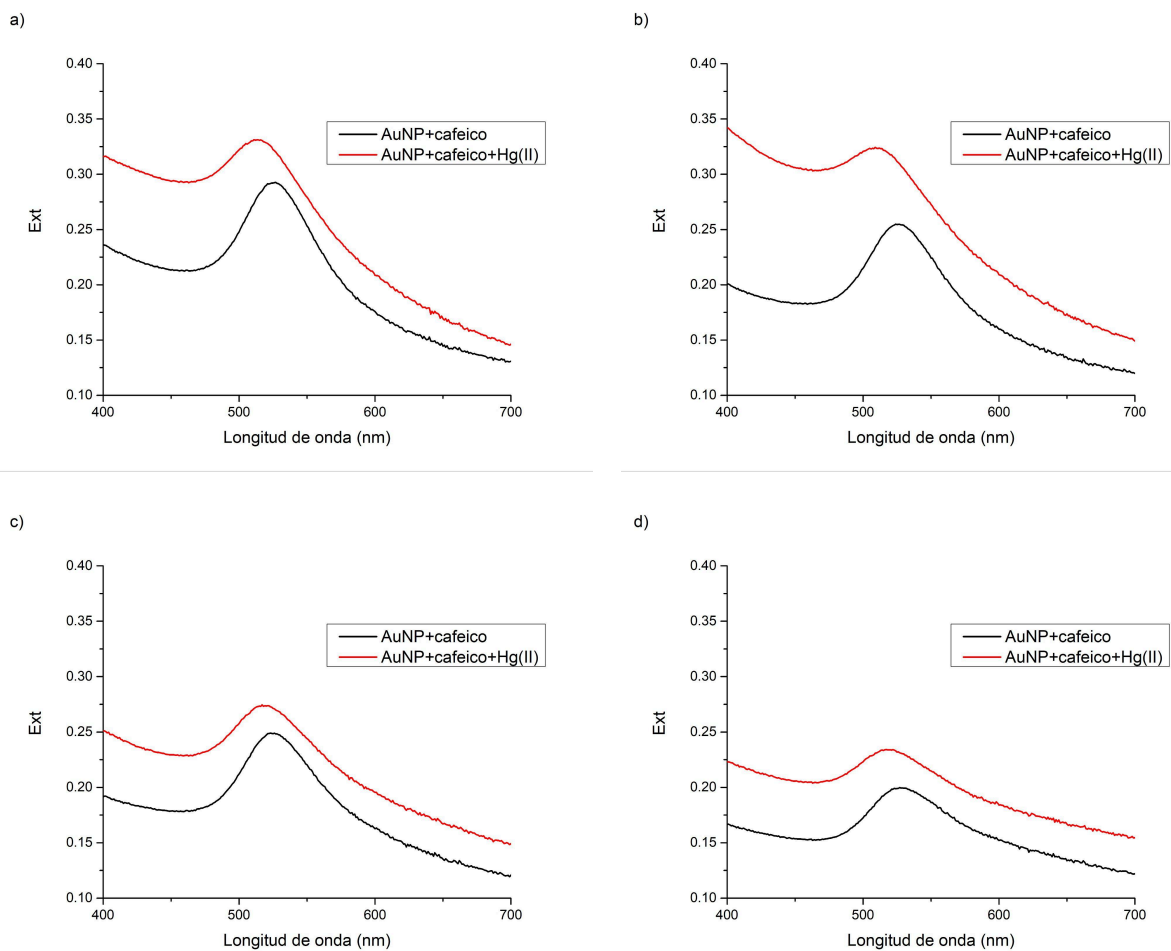


Figura [41]: Espectros UV-Vis de la detección de Hg(II) con AuNP en ácido cafeico variando la cantidad de NaCl adicionada: a) 2 mg, b) 10 mg, c) 20 mg y d) 40 mg.

La Figura [42] muestra los espectros de detección de Hg(II) con AuNP en ácido cafeico variando el pH del medio. La disminución porcentual del máximo de extinción de las AuNP con pHs de 10.2, 5.97 y 4.07 fueron de 24.54%, 26.09% y 1.7% respectivamente. Se puede observar como el pH neutro (pH = 5.97) produce la mejor detección de Hg(II) por lo que se selecciona como el pH óptimo para la detección. Adicionalmente, se observa que en el medio ácido se pierde la capacidad de detección de los iones Hg(II).

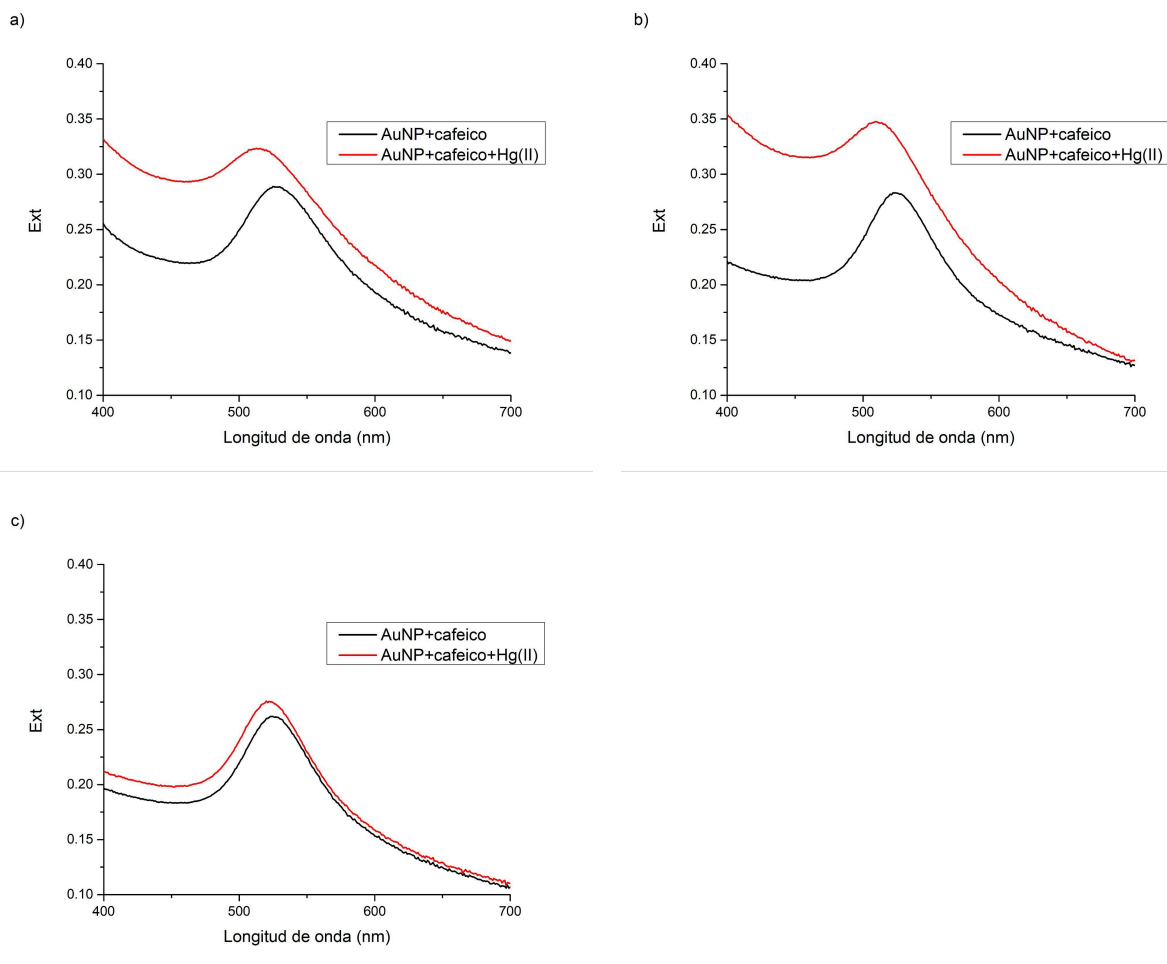


Figura [42]: Espectros UV-Vis de la detección de Hg(II) con AuNP en ácido cafeico variando el pH del medio: a) pH = 10.2, b) pH = 5.97 y c) pH = 4.07.

5.8) Sensibilidad de AuNP con Ácido Cafeico en la Detección de Hg(II), Cr(VI) y Pb(II)

La síntesis optimizada de las AuNP en ácido cafeico (concentración ácido cafeico = 0.1 mM, NaCl añadido = 10 mg y pH neutro) se usó para obtener la curva de calibración. Los espectros UV-Vis con las diferentes concentraciones de Hg(II), Cr(VI), Pb(II) se muestran en la Figura [43]. Estos espectros se utilizaron para construir las curvas de calibración de cada muestra con diferente ion metálico, como se muestra en la Figura [44]. Debido a que el Hg(II) genera un corrimiento hacia el azul, mientras que el Pb(II) y Cr(VI) generan un corrimiento al rojo se utilizó el centroide de las curvas de extinción como parámetro para la construcción de las curvas de calibración, ya que este permite tomar en cuenta no solo el cambio en la intensidad de la extinción, sino también, el corrimiento hacia el rojo o el azul de este máximo, como se muestra por Mibu et al. [70]. Por último, los parámetros analíticos para la detección de iones Hg(II), Cr(VI), Pb(II) se muestran en la Tabla [9]. Se puede observar que el coeficiente de correlación de las 3 curvas de calibración R^2 está por debajo del 0.99, lo que imposibilita su uso para la

cuantificación de la concentración de estos iones metálicos. De igual manera el LOD de las 3 curvas de calibración es mayor que los límites máximos de concentración permitidos, sin embargo, como anteriormente en el caso de las AgNP, se ha demostrado su plausibilidad como sensor de estos iones metálicos, abriendo la posibilidad a futuros trabajos para aumentar la sensibilidad y linealidad al optimizar otros parámetros de síntesis como el tamaño de NP y su concentración.

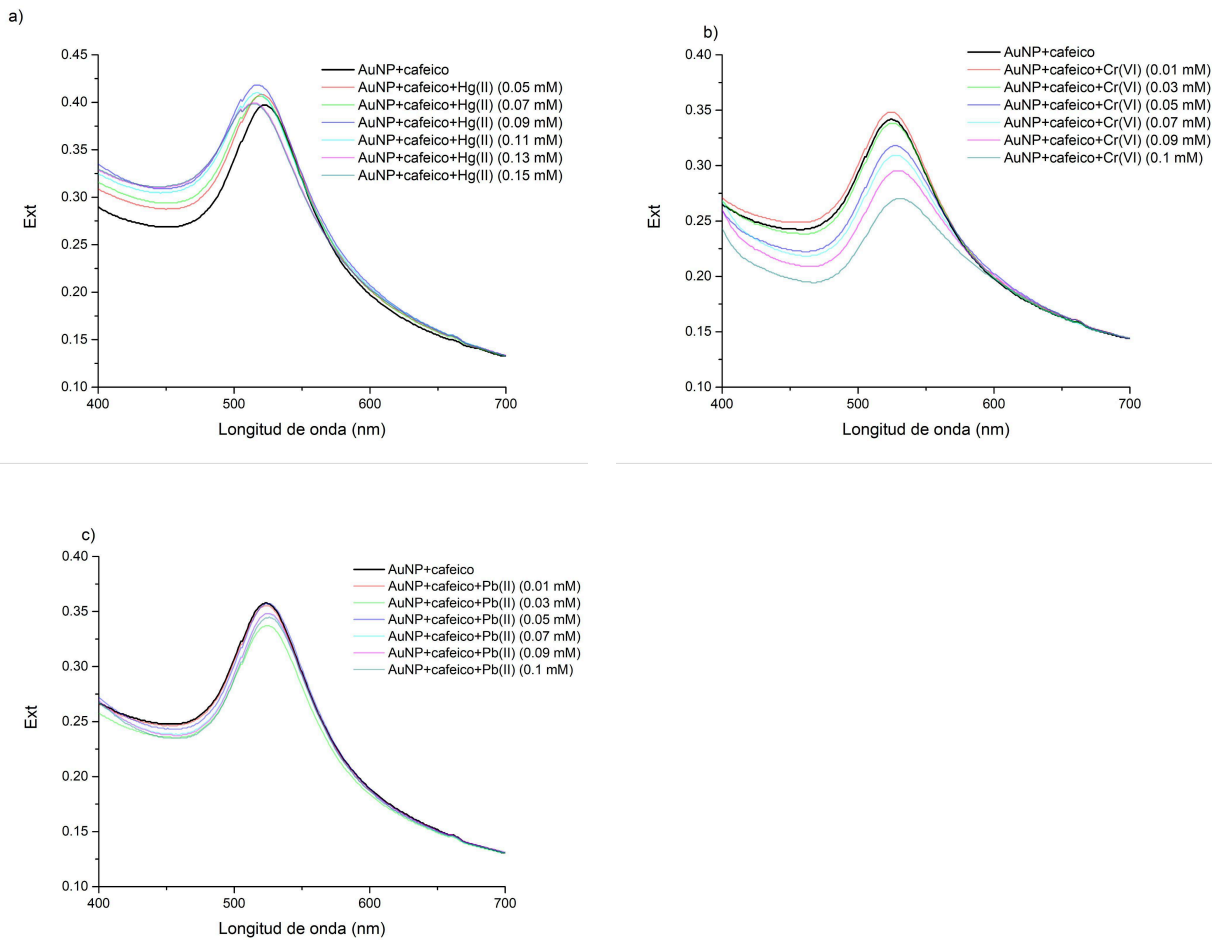


Figura [43]: Espectros UV-Vis de las AuNP en ácido cafeico con cantidades y tipos de iones: a) Hg(II), b) Cr(VI) y c) Pb(II).

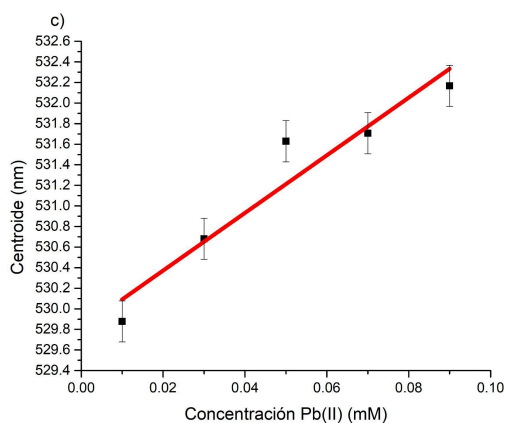
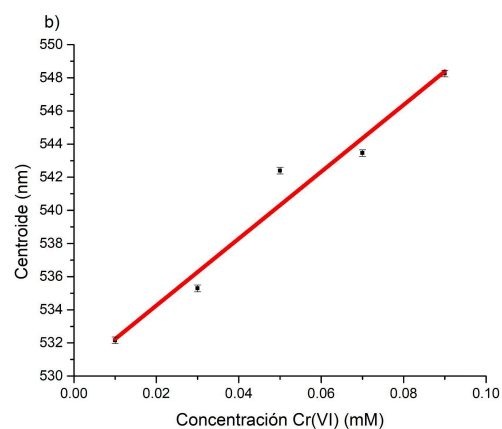
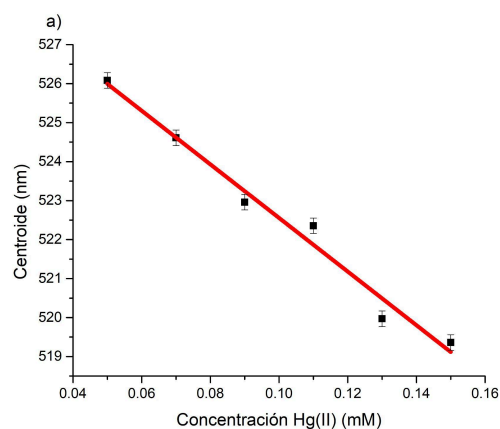


Figura [44]: curvas de calibración de las AuNP en ácido cafeico para la detección de los iones: a) Hg(II), b) Cr(VI) y c) Pb(II).

Tabla [9]: Parámetros analíticos de las AuNP en ácido cafeico para la detección de los iones Hg(II), Cr(VI), Pb(II).

Parámetro	AuNP en ácido cafeico + Hg(II)	AuNP en ácido cafeico + Cr(VI)	AuNP en ácido cafeico + Pb(II)
Rango lineal (mM)	0.05-0.15	0.01-0.09	0.01-0.09
Desviación Estándar	2.5987	6.5018	0.9208
Error Estándar	1.0609	2.9077	0.4118
Intercepto	529.4339	530.2192	529.8112
Error Estándar del Intercepto	0.4669	1.2970	0.2628
Pendiente	-68.7732	201.8530	28.0186

Error Estándar de la Pendiente	4.8504	22.5776	4.5742
R ²	0.9805	0.9638	0.9260
LOD (mM)	0.0195	0.0212	0.0309
LOQ (mM)	0.0590	0.0643	0.0938

Capítulo 6

Conclusiones

6) Conclusiones

Se sintetizaron AgNP y AuNP utilizando ablación láser en solución. Las AgNP y AuNP se funcionalizaron con citrato de sodio y ácido cafeico respectivamente. La funcionalización se soporta en el aumento en el valor de potencial Z en ambas NP, así como los análisis XPS para las AuNP, en los que se puede observar una nueva curva en la señales del Au en las muestras ablacionadas en ácido cafeico. Las AgNP y AuNP sintetizadas presentaron una morfología semiesférica, con tamaños de partícula 27.1 ± 1.4 nm y 10.2 ± 1.1 nm respectivamente. Los análisis de SAED y HRTEM de las AgNP muestran las distancias interplanares de 2.355 Å y 2.034 Å, correspondientes a los planos (111) y (200) de la Ag. Para las AuNP el análisis de HRTEM muestra distancias interplanares de 2.355 Å y 2.072 Å correspondientes a los planos (111) y (200) del Au. Se obtuvo el máximo de extinción de las AgNP y AuNP usando espectrofotometría UV-Vis, apareciendo a 400 nm para las AgNP y a 523 nm para las AuNP. Las AgNP fueron capaces de detectar los iones Hg(II) disueltos en agua, mientras que las AuNP detectaron los iones Hg(II), Cr(VI) y Pb(II) disueltos en agua. El método de detección de ambas NP fue a través del cambio en su espectro de extinción, el cual también provocó un cambio de coloración distinto para cada ion capaz de ser detectado a simple vista. Los análisis DLS, en los que se mostró un aumento significativo de tamaño de las NP después de agregar los iones detectados, así como, las micrografías TEM, permitieron observar que el cambio en el espectro de extinción se dió por la aglomeración de las NP. Para evaluar la sensibilidad de detección se construyeron curvas de calibración para cada ion detectado. Los LOD y LOQ de las AgNP para la detección de Hg(II) fueron de $0.9355 \mu\text{M}$ y $2.8350 \mu\text{M}$ respectivamente, con un coeficiente de correlación R^2 de 0.9940. Por otro lado, los LOD y LOQ de las AuNP para la detección de Hg(II) fue de 0.0195 mM y 0.0590 mM respectivamente, con un coeficiente de correlación R^2 de 0.9805; para la detección de Cr(VI) los LOD y LOQ fueron de 0.0212 mM y 0.0643 mM con un coeficiente de correlación R^2 de 0.9638; por último, los LOD y LOQ para la detección de Pb(II) fueron de 0.0309 mM y 0.0938 mM respectivamente, con un coeficiente de correlación R^2 de 0.9260. Las AgNP son capaces de cuantificar la concentración de Hg(II) en el rango de 2 a $10 \mu\text{M}$. Debido a que el coeficiente de correlación de las AuNP es menor a 0.99 estas no se pueden utilizar para la cuantificación de los iones detectados. Estas AgNP y AuNP sintetizadas por ablación láser muestran la plausibilidad de su uso como detectores de iones metálicos en agua al ser funcionalizadas con citrato de sodio y ácido cafeico respectivamente. A pesar de tener un LOD superior a la concentración máxima establecida por las entidades reguladoras presentan facilidad de uso y una veloz respuesta de detección capaz de verse a simple vista. El aumento de sensibilidad y pruebas de selectividad en muestras de agua reales son trabajos que se pueden hacer para seguir con el desarrollo de estos sensores.

Referencias Bibliográficas

Referencias Bibliográficas

- [1] S. Khan y M. K. Hossain, «Classification and properties of nanoparticles», en *Nanoparticle-Based Polymer Composites*, Elsevier, 2022, pp. 15-54. doi: 10.1016/B978-0-12-824272-8.00009-9.
- [2] N. Arora, K. Thangavelu, y G. N. Karanikolos, «Bimetallic Nanoparticles for Antimicrobial Applications», *Front. Chem.*, vol. 8, p. 412, may 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00412.
- [3] E. Marillo Sialer, «Química con Láseres», *PUCP*.
- [4] M.jodeyri.m, *LSPR in gold nanoparticles*.
- [5] J. Zhou, Y. Wang, L. Zhang, y X. Li, «Plasmonic biosensing based on non-noble-metal materials», *Chin. Chem. Lett.*, vol. 29, n.º 1, pp. 54-60, ene. 2018, doi: 10.1016/j.ccllet.2017.09.003.
- [6] E. Priyadarshini y N. Pradhan, «Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions: A review», *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 238, pp. 888-902, ene. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.06.081.
- [7] NEUROtiker, *Structure of caffeic acid*.
- [8] Benjah-bmm27, *El anion citrato*.
- [9] J. H. Duffus, «“Heavy metals” a meaningless term? (IUPAC Technical Report)», *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, n.º 5, pp. 793-807, ene. 2002, doi: 10.1351/pac200274050793.
- [10] S. Mitra *et al.*, «Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity», *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 34, n.º 3, p. 101865, abr. 2022, doi: 10.1016/j.jksus.2022.101865.
- [11] World Health Organization, Ed., *Guidelines for drinking-water quality*, Fourth edition incorporating the first addendum. Geneva: World Health Organization, 2017.
- [12] SEMARNAT, *Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021*. 2023. [En línea]. Disponible en: https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5645374&fecha=11/03/2022#gsc.tab=0
- [13] O. US EPA, «National Primary Drinking Water Regulations». Accedido: 18 de julio de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>
- [14] Secretaría de Salud (SSA), *NORMA Oficial Mexicana NOM-117-SSA1-1994*. 1994. [En línea]. Disponible en: https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4879610&fecha=16/08/1995&print=true
- [15] American Society for Testing and Materials (ASTM), *D3559-08, Standard Test Methods for Lead in Water*, 2015. [En línea]. Disponible en: <https://store.astm.org/d3559-08.html>
- [16] American Society for Testing and Materials (ASTM), *D3223 – 17, Standard Test Method for Total Mercury in Water*, 2025. [En línea]. Disponible en: <https://store.astm.org/d3223-17.html>
- [17] Secretaría de Salud (SSA), *NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021*. 2021. [En línea]. Disponible en: https://www.dof.gob.mx/nota_detalle_popup.php?codigo=5650705
- [18] American Society for Testing and Materials (ASTM), *D1687-17, Standard Test Methods for Chromium in Water*, 2025. [En línea]. Disponible en: <https://store.astm.org/d1687-17.html>
- [19] L. A. Malik, A. Bashir, A. Qureashi, y A. H. Pandith, «Detection and removal of heavy metal ions: a review», *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, n.º 4, pp. 1495-1521, dic. 2019, doi: 10.1007/s10311-019-00891-z.
- [20] S. L. C. Ferreira *et al.*, «Atomic absorption spectrometry – A multi element technique», *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 100, pp. 1-6, mar. 2018, doi: 10.1016/j.trac.2017.12.012.
- [21] H. Erxleben y J. Ruzicka, «Atomic Absorption Spectroscopy for Mercury, Automated by Sequential Injection and Miniaturized in Lab-on-Valve System», *Anal. Chem.*, vol. 77, n.º 16, pp. 5124-5128, ago. 2005, doi: 10.1021/ac058007s.

- [22] Z. Zou, Y. Deng, J. Hu, X. Jiang, y X. Hou, «Recent trends in atomic fluorescence spectrometry towards miniaturized instrumentation-A review», *Anal. Chim. Acta*, vol. 1019, pp. 25-37, ago. 2018, doi: 10.1016/j.aca.2018.01.061.
- [23] H.-Y. Kuang *et al.*, «SIMPLE AND SENSITIVE DETECTION FOR TRACE CHROMIUM (VI) USING ALBUMIN AS FLUORESCENCE PROBES», *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 60, n.º 1, pp. 2840-2842, mar. 2015, doi: 10.4067/S0717-97072015000100014.
- [24] G. Zarazua, P. Ávila-Pérez, S. Tejeda, I. Barcelo-Quintal, y T. Martínez, «Analysis of total and dissolved heavy metals in surface water of a Mexican polluted river by total reflection X-ray fluorescence spectrometry», *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, n.º 10-11, pp. 1180-1184, nov. 2006, doi: 10.1016/j.sab.2006.06.010.
- [25] E. Marguí, P. Kregsamer, M. Hidalgo, J. Tapias, I. Queralt, y C. Strelí, «Analytical approaches for Hg determination in wastewater samples by means of total reflection X-ray fluorescence spectrometry», *Talanta*, vol. 82, n.º 2, pp. 821-827, jul. 2010, doi: 10.1016/j.talanta.2010.05.066.
- [26] X. Wang, X. Wang, J. Liu, K. Wang, R. Zhao, y S. Yang, «Ingenious aspartic acid-functionalized gold nanoparticles by one-pot protocol for the sensitive detection of chromium (III) ions», *Microchem. J.*, vol. 159, p. 105359, dic. 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.105359.
- [27] F. Amourizi, K. Dashtian, y M. Ghaedi, «Electrostatically controlled plasmonic effects of gold nanoparticles with indigo-carmin functionation for rapid and straightforward colorimetric detection of Cu²⁺ ions», *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 230, p. 118026, abr. 2020, doi: 10.1016/j.saa.2020.118026.
- [28] R. Kanagaraj, Y.-S. Nam, S. J. Pai, S. S. Han, y K.-B. Lee, «Highly selective and sensitive detection of Cr⁶⁺ ions using size-specific label-free gold nanoparticles», *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 251, pp. 683-691, nov. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2017.05.089.
- [29] N. Garg, S. Bera, y A. Ballal, «SPR responsive xylenol orange functionalized gold nanoparticles- optical sensor for estimation of Al³⁺ in water», *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 228, p. 117701, mar. 2020, doi: 10.1016/j.saa.2019.117701.
- [30] I. Schiesaro *et al.*, «Hydrophilic Silver Nanoparticles for Hg(II) Detection in Water: Direct Evidence for Mercury–Silver Interaction», *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, n.º 47, pp. 25975-25983, nov. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c06951.
- [31] M. A. Abdel-Lateef, «Utilization of the peroxidase-like activity of silver nanoparticles nanozyme on O-phenylenediamine/H₂O₂ system for fluorescence detection of mercury (II) ions», *Sci. Rep.*, vol. 12, n.º 1, p. 6953, abr. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-10779-8.
- [32] R. E. de Goes, G. R. C. Possetti, M. Muller, y J. L. Fabris, «Tuning of Citrate-Stabilized Laser Ablated Silver Nanoparticles for Glyphosate Detection», *IEEE Sens. J.*, vol. 20, n.º 4, pp. 1843-1850, feb. 2020, doi: 10.1109/JSEN.2019.2950161.
- [33] A. Aminu y S. A. Oladepo, «Fast Orange Peel-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles and Use as Visual Colorimetric Sensor in the Selective Detection of Mercury(II) Ions», *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 46, n.º 6, pp. 5477-5487, jun. 2021, doi: 10.1007/s13369-020-05030-3.
- [34] J. M. George, R. N. Priyanka, y B. Mathew, «Bimetallic Ag–Au nanoparticles as pH dependent dual sensing probe for Mn(II) ion and ciprofloxacin», *Microchem. J.*, vol. 155, p. 104686, jun. 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.104686.
- [35] A. Mathaweesansurn, N. Vittayakorn, y E. Detsri, «Highly Sensitive and Selective Colorimetric Sensor of Mercury (II) Based on Layer–by–Layer Deposition of Gold/Silver Bimetallic Nanoparticles», *Molecules*, vol. 25, n.º 19, p. 4443, sep. 2020, doi: 10.3390/molecules25194443.
- [36] D. Xu, H. Chen, Q. Lin, Z. Li, T. Yang, y Z. Yuan, «Selective and sensitive colorimetric determination of cobalt ions using Ag–Au bimetallic nanoparticles», *RSC Adv.*, vol. 7, n.º 27, pp. 16295-16301, 2017, doi: 10.1039/C7RA00900C.

- [37] L. Maknun, J. Sumranjit, T. Wutikhun, R. Lobinski, J. Szpunar, y A. Siripinyanond, «Flow field-flow fractionation and single particle inductively coupled plasma mass spectrometry as a powerful tool for tracking and understanding the sensing mechanism of Ag–Au bimetallic nanoparticles toward cobalt ions», *Anal. Chim. Acta*, vol. 1301, p. 342485, may 2024, doi: 10.1016/j.aca.2024.342485.
- [38] R. Schneider, M. H. M. Facure, K. B. R. Teodoro, L. A. Mercante, y D. S. Correa, «Hydrothermal Synthesis of Fluorescent Functionalized MoS₂ Quantum Dots for Heavy Metal Detection», *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 6, n.º 23, pp. 22435-22445, dic. 2023, doi: 10.1021/acsanm.3c04983.
- [39] L. Xie, Y. Yang, G. Gong, S. Feng, y D. Liu, «One-Step Hydrothermal Synthesis of Highly Fluorescent MoS₂ Quantum Dots for Lead Ion Detection in Aqueous Solutions», *Nanomaterials*, vol. 12, n.º 19, p. 3329, sep. 2022, doi: 10.3390/nano12193329.
- [40] Y. Wang, J. Hu, Q. Zhuang, y Y. Ni, «Label-Free Fluorescence Sensing of Lead(II) Ions and Sulfide Ions Based on Luminescent Molybdenum Disulfide Nanosheets», *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, n.º 5, pp. 2535-2541, may 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01639.
- [41] M. Vassal, S. Rebelo, y M. de L. Pereira, «Metal Oxide Nanoparticles: Evidence of Adverse Effects on the Male Reproductive System», *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 22, n.º 15, p. 8061, jul. 2021, doi: 10.3390/ijms22158061.
- [42] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York, NY: Springer US, 2007. doi: 10.1007/0-387-37825-1.
- [43] A. L. González, J. A. Reyes-Esqueda, y C. Noguez, «Optical Properties of Elongated Noble Metal Nanoparticles», *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n.º 19, pp. 7356-7362, may 2008, doi: 10.1021/jp800432q.
- [44] H. Muri y D. Hjelme, «LSPR Coupling and Distribution of Interparticle Distances between Nanoparticles in Hydrogel on Optical Fiber End Face», *Sensors*, vol. 17, n.º 12, p. 2723, nov. 2017, doi: 10.3390/s17122723.
- [45] Latif-ur-Rahman *et al.*, «Synthesis, characterization, and application of Au–Ag alloy nanoparticles for the sensing of an environmental toxin, pyrene», *J. Appl. Electrochem.*, vol. 45, n.º 5, pp. 463-472, may 2015, doi: 10.1007/s10800-015-0807-2.
- [46] A.-Q. Wang, C.-M. Chang, y C.-Y. Mou, «Evolution of Catalytic Activity of Au–Ag Bimetallic Nanoparticles on Mesoporous Support for CO Oxidation», *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n.º 40, pp. 18860-18867, oct. 2005, doi: 10.1021/jp051530q.
- [47] A. A. Antipov, S. M. Arakelian, S. V. Kutrovskaya, A. O. Kucherik, y T. A. Vartanian, «Deposition of bimetallic Au/Ag clusters by the method of laser deposition of nanoparticles from colloidal systems», *Opt. Spectrosc.*, vol. 116, n.º 2, pp. 324-327, feb. 2014, doi: 10.1134/S0030400X14020039.
- [48] S. Barcikowski *et al.*, «Handbook of Laser Synthesis of Colloids», 2016, doi: 10.17185/DUEPUBLICO/41087.
- [49] Y. Zhang *et al.*, «Highly selective and sensitive probes for the detection of Cr(VI) in aqueous solutions using diglycolic acid-functionalized Au nanoparticles», *RSC Adv.*, vol. 9, n.º 19, pp. 10958-10965, 2019, doi: 10.1039/C9RA00010K.
- [50] K. Kim y J. W. Han, «Effect of caffeic acid adsorption in controlling the morphology of gold nanoparticles: role of surface coverage and functional groups», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n.º 40, pp. 27775-27783, 2016, doi: 10.1039/C6CP04122A.
- [51] D. S. Kilin, O. V. Prezhdo, y Y. Xia, «Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles: Ab initio study of preferential surface coordination with citric acid», *Chem. Phys. Lett.*, vol. 458, n.º 1-3, pp. 113-116, jun. 2008, doi: 10.1016/j.cplett.2008.04.046.
- [52] P. Borman y D. Elder, «Q2(R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology», en *ICH Quality Guidelines*, 1.^a ed., A. Teasdale, D. Elder, y R. W. Nims, Eds., Wiley, 2017, pp. 127-166. doi: 10.1002/9781118971147.ch5.

- [53] J. F. Moulder y J. Chastain, Eds., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Update. Eden Prairie, Minn: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [54] W. Ren, C. Zhu, y E. Wang, «Enhanced sensitivity of a direct SERS technique for Hg²⁺ detection based on the investigation of the interaction between silver nanoparticles and mercury ions», *Nanoscale*, vol. 4, n.º 19, p. 5902, 2012, doi: 10.1039/c2nr31410j.
- [55] N. Willian, H. Pardi, y D. Fitriyah, «Colorimetric Detection of Mercury Using Silver Nanoparticles: A Review», *BIO Web Conf.*, vol. 70, p. 01008, 2023, doi: 10.1051/bioconf/20237001008.
- [56] P. W. Atkins y J. De Paula, *Atkins' Physical chemistry*, 8th ed. New York: W.H. Freeman, 2006.
- [57] S. Ali *et al.*, «Recent Advances in Silver and Gold Nanoparticles-Based Colorimetric Sensors for Heavy Metal Ions Detection: A Review», *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 53, n.º 3, pp. 718-750, abr. 2023, doi: 10.1080/10408347.2021.1973886.
- [58] E. Sumesh, M. S. Bootharaju, Anshup, y T. Pradeep, «A practical silver nanoparticle-based adsorbent for the removal of Hg²⁺ from water», *J. Hazard. Mater.*, vol. 189, n.º 1-2, pp. 450-457, may 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.061.
- [59] L. Deng *et al.*, «Exploiting the Higher Specificity of Silver Amalgamation: Selective Detection of Mercury(II) by Forming Ag/Hg Amalgam», *Anal. Chem.*, vol. 85, n.º 18, pp. 8594-8600, sep. 2013, doi: 10.1021/ac401408m.
- [60] M. Ismail *et al.*, «Phytosynthesis of silver nanoparticles; naked eye cellulose filter paper dual mechanism sensor for mercury ions and ammonia in aqueous solution», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, n.º 8, pp. 7367-7383, abr. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01049-x.
- [61] V. V. Tatarchuk, A. I. Bulavchenko, y I. A. Druzhinina, «Dissolution kinetics of silver metal nanoparticles in their reaction with nitric acid in an reverse micelle solution of AOT», *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 52, n.º 8, pp. 1284-1288, ago. 2007, doi: 10.1134/S0036023607080207.
- [62] K. Jiang y A. O. Pinchuk, «Noble Metal Nanomaterials», en *Solid State Physics*, vol. 66, Elsevier, 2015, pp. 131-211. doi: 10.1016/bs.ssp.2015.02.001.
- [63] M. Zannotti, S. Piras, L. Remia, D. Appignanesi, y R. Giovannetti, «Selective Colorimetric Detection of Pb(II) Ions by Using Green Synthesized Gold Nanoparticles with Orange Peel Extract», *Chemosensors*, vol. 12, n.º 3, p. 33, feb. 2024, doi: 10.3390/chemosensors12030033.
- [64] M. S. Frost, M. J. Dempsey, y D. E. Whitehead, «The response of citrate functionalised gold and silver nanoparticles to the addition of heavy metal ions», *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 518, pp. 15-24, abr. 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.12.036.
- [65] I. Ojea-Jiménez, X. López, J. Arbiol, y V. Puentes, «Citrate-Coated Gold Nanoparticles As Smart Scavengers for Mercury(II) Removal from Polluted Waters», *ACS Nano*, vol. 6, n.º 3, pp. 2253-2260, mar. 2012, doi: 10.1021/nn204313a.
- [66] R. Singh *et al.*, «Colorimetric sensing approaches based on silver nanoparticles aggregation for determination of toxic metal ions in water sample: a review», *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 103, n.º 6, pp. 1361-1376, may 2023, doi: 10.1080/03067319.2021.1873315.
- [67] D. Guo, D. Dou, L. Ge, Z. Huang, L. Wang, y N. Gu, «A caffeic acid mediated facile synthesis of silver nanoparticles with powerful anti-cancer activity», *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 134, pp. 229-234, oct. 2015, doi: 10.1016/j.colsurfb.2015.06.070.
- [68] S. Pushpanathan, S. Yahya, A. Gunasekaran, S. R. Natarajan, K. Kannan, y K. Krishnan, «Caffeic acid functionalized silver nanoparticles: A bionanof ormulation and its assessment of cell cycle and in vitro cytotoxicity», *Nanotechnol.*, vol. 7, p. 100105, 2025, doi: 10.1016/j.nxnano.2024.100105.

- [69] N. Ullah, M. Mansha, I. Khan, y A. Qurashi, «Nanomaterial-based optical chemical sensors for the detection of heavy metals in water: Recent advances and challenges», *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 100, pp. 155-166, mar. 2018, doi: 10.1016/j.trac.2018.01.002.
- [70] R. Mibu *et al.*, «Quantitative Assessment of Chl a and b in Spinach Chl Standard Solution Using a Filter-free Wavelength Sensor», *Sens. Mater.*, vol. 37, n.º 4, p. 1333, abr. 2025, doi: 10.18494/SAM5455.

Anexo A

Síntesis y Espectro de Extinción de Au/AgNP

Anexo A: Síntesis y Espectro de Extinción de Au/AgNP

Síntesis y Caracterización de Au/AgNP

La Figura [45] muestra el espectro UV-Vis de la solución de AuNP y AgNP formada combinando las soluciones. Como se puede observar se presentan 2 máximos de extinción, a 406 nm relacionado al LSPR de las AgNP y a 518 nm relacionado al LSPR de las AuNP. Mientras que la Figura [46] muestra los espectros UV-Vis de las ablaciones usando blancos bimetalicos. En estas se puede apreciar un solo máximo de extinción bien definido, que va variando con la composición del blanco, acercándose más a los 400 nm a mayor cantidad de Ag y a los 523 nm con mayor cantidad de Au. La diferencia de LSPR de las muestras indica que las Au/AgNP obtenidas ablacionando blancos bimetalicos forman Au/AgNP con una configuración de aleación, las cuales es típico que presenten un solo máximo de extinción.

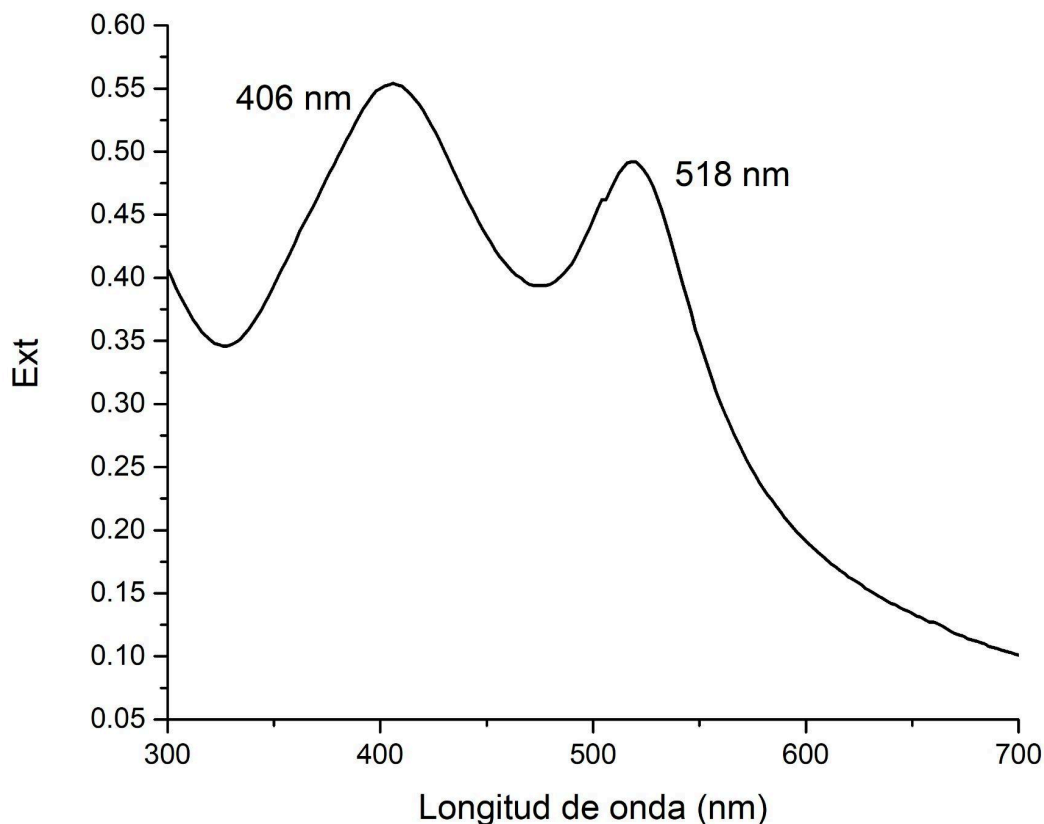


Figura [45]: Espectro UV-Vis de la solución de AuNP y AgNP ablacionadas independientemente.

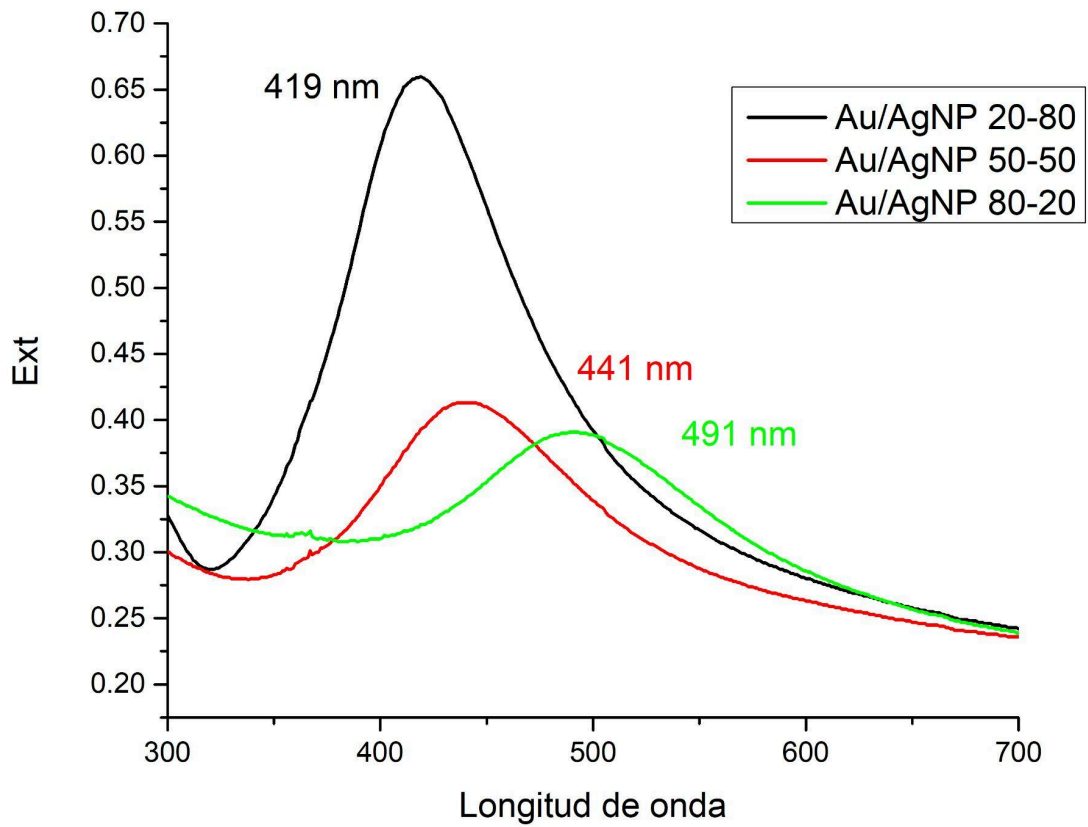


Figura [46]: Espectro UV-Vis de las Au/AgNP ablacionadas de blancos bimetalicos con diferentes proporciones en peso.

Anexo B

Artículo Científico

Anexo B: Artículo Científico

Microchemical Journal 206 (2024) 111597



Contents lists available at ScienceDirect

Microchemical Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/microc



Advancements in on-site heavy metal detection: Characterizing and sensitive Hg^{2+} sensing of silver spheroid nanoparticles obtained by laser ablation synthesis in solution

J.O. Esquivel-Rincón^a, A.R. Vilchis-Nestor^b, V.F. Ruiz-Ruiz^b, O.F. Olea-Mejía^{b,*}

^a Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Paseo Tollocan s/n, Toluca, Estado de México 50120, Mexico

^b Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Km. 14.5 Carretera Toluca-Atzacomulco, San Cayetano, Toluca, Estado de México 50200, Mexico

ABSTRACT

Heavy metal detection in water bodies is crucial to prevent potential harm to the environment, animals and humans. While powerful techniques such as atomic absorption spectrometry exist, they often require extensive sample preparation and are typically confined to laboratory settings. As a result, alternative detection methods such as optical sensors, are under development to provide a simpler, faster, and on-site detection solution. In the present work spheroidal silver nanoparticles (AgNPs) with a mean size of 14.7 ± 0.6 nm were synthesized by laser ablation in a sodium citrate solution. These nanoparticles exhibit a localized surface plasmon resonance (LSPR), which is profoundly dependent on the size, morphology and composition of the nanoparticles and the refractive index of the surrounding media. The detection capabilities of these nanoparticles were assessed by exposing them to various metal ions, revealing a distinctive sensitivity to Hg^{2+} ions. Notably, this particular ion had a significant impact on the extinction curve of the AgNPs. The impact of synthesis parameters, including sodium citrate and NaCl concentration, as well as pH, on the efficacy of Hg^{2+} detection was systematically studied. Characterization techniques such as Dynamic Light Scattering (DLS), Transmission Electron Microscopy (TEM), High-Resolution TEM (HRTEM), and Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) were employed to determine the size, morphology, distribution, crystalline structure, and elemental composition of the AgNPs. The results indicated that AgNPs synthesized through laser ablation in a sodium citrate solution exhibited sensitive detection capabilities for Hg^{2+} ions, reaching an LOD and LOQ of $0.9355 \mu\text{M}$ and $2.8350 \mu\text{M}$ respectively.

1. Introduction

Heavy metal pollution has become an important topic regarding people's and environment's health. As it is well known, heavy metals accumulate in the body, leading to severe health issues that may even result in death. Government organizations establish permitted concentration limits of heavy metal ions in water bodies meant for human consumption. In Mexico, the Secretary of Environment and Natural Resources (SEMARNAT) is responsible for establishing these limits based on the known dangers to human health. Additionally, non-governmental organizations such as the World Health Organization (WHO) also establish these concentration limits in an attempt to preserve the wellbeing of people.

Although heavy metals reach water bodies through natural processes, the presence of human industry has increased the concentration of these elements [1]. Several studies have been made in various rivers and lakes of Mexico, and a number of heavy metals have been found in these bodies of water. Coatzacoalcos River in Veracruz has a Hg^{2+}

concentration of 0.03 mM. In Zimapan, Hidalgo nearby bodies of water show a 0.01 mM concentration of As. Similarly, in Villa de la Paz, San Luis Potosí bodies of water present concentrations of 1×10^{-3} mM of As [2]. These bodies of water show concentrations over the permitted limits in Mexico, which can be seen in Table 1.

This is why it is of utmost importance to develop strategies that lead to environmental remediation. For that, one crucial part is the detection and quantification of heavy metals in bodies of water.

Typical techniques that detect heavy metals in water include Atomic Absorption Spectrometry (AAS), Atomic Fluorescence Spectrometry (AFS) and X-ray Fluorescence Spectrometry (XFS) [5], with detection limits for Hg^{2+} up to 4.99×10^{-9} mM [6], 2.49×10^{-8} mM [7] and 1.05×10^{-7} mM [8] respectively. These techniques, although very precise, require sample preparation and the use of equipment that is not typically portable and their implementation require trained personnel [5]. These procedures have multiple steps, some of which can take up to 2 h. Steps include diluting samples and reagents, digesting and oxidizing the samples, filtering, removing reagents excess, separating phases and

* Corresponding author.

E-mail address: ofoleam@uaemex.mx (O.F. Olea-Mejía).

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.111597>

Received 3 May 2024; Received in revised form 9 August 2024; Accepted 5 September 2024

Available online 7 September 2024

0026-265X/© 2024 Published by Elsevier B.V.