



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y  
compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para  
su evaluación como sensores selectivos de  
iones metálicos contaminantes”**

## TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTORA EN CIENCIAS  
AMBIENTALES**

PRESENTA:

**M. en C M. LUISA ELENA SILVA DE HOYOS**

**DIRIGIDA POR:**

Dr. en C. Víctor Sánchez Mendieta  
Dr. en C. de M. Alfredo Rafael Vilchis Néstor  
Dra. Jérica Trujillo Reyes



TOLUCA, MÉXICO.

19 de junio de 2018

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

El presente trabajo se realizó bajo la dirección del Dr. en C. Víctor Sánchez Mendieta y del Dr. en C. de M. Alfredo Rafael Vilchis Nestory la Dra. Jéscica Trujillo Reyes, en el Laboratorio de materiales y Microscopia Electrónica del Centro Conjunto de investigación en Química Sustentable UAEMex – UNAM. Con el apoyo económico de la Beca Nacional CONACyT con No. 373049, así como el apoyo financiero de la Beca CONACyT, No. 280518 y el de la UAEMex con No. 1025/2014RIFC. Este proyecto esta registrado en el Doctorado en Ciencias Ambientales, en Calidad Ambiental bajo la línea de Prevención, control y efecto de la contaminación ambiental, con el número de registro DCAAM-0914.

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

## ***DEDICATORIA***

A mis padres, hermano, cuñada, sobrina, toda mi familia y amigos

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Doctorado en Ciencias Ambientales por los conocimientos adquiridos y al CONACYT por su apoyo económico.

Así como a mis asesores, Dr. en C. Víctor Sánchez Mendieta, Dr. en C. de M. Alfredo Rafael Vilchis Néstor y a la Dra. Jéscica Trujillo. Así como al Dr. José Miguel Yacamán y el Dr. Arturo Ponce Pedraza de la Universidad de San Antonio Texas, al Dr. Miguel Ávalos Borja de IPICYT, División de Materiales Avanzados, San Luis Potosí por su apoyo en la obtención de imágenes. Al Dr. Miguel Camacho López en el Laboratorio de Fotomedicina, Biofotónica y Espectroscopia Láser de Pulsos Ultracortos de la Universidad Autónoma del Estado de México por el uso del equipo UV-Vis. A la M. en C. Lizbeth Triana Cruz del laboratorio de Espectroscopia de Infrarrojo del CCIQS con el análisis de IR con el equipo Equipo de Espectroscopía de Infrarrojo Bruker, modelo TENSOR 27.

A mi MADRE. Sobre todo, agradezco a mi familia por todo el apoyo que me han dado en el transcurso de esta maestría.

A todos mis familiares y amigos.

## CONTENIDO

	Página
<b>Contenido</b>	5
<b>Índice de tablas</b>	10
<b>Índice de figuras</b>	11
<b>Abreviaturas</b>	15
<b>Resumen</b>	16
<b>Introducción</b>	19
<b>Capítulo 1 – Introducción</b>	
1.1. Agua	19
1.2. Contaminación del agua	22
1.3. Aguas residuales contaminadas con metales pesados	24
1.4. Nanociencia	26
1.5. Obtención de nanopartículas	27
1.5.1. Uso de plantas para la síntesis de nanopartículas	29
1.6. <i>Camellia sinensis</i> (Té Verde) y <i>Citrus paradisi</i> (Toronja)	30
1.7. Nanopartículas de plata	33
1.8. Nanopartículas de oro	35

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

	Página
1.9. Propiedades de las nanopartículas	38
1.9.1. Propiedades ópticas de las nanopartículas	38
A) Plasmón de resonancia superficial (PRS)	38
A.1) Efectos de tamaño en el PRS de las nanopartículas	40
A.2) Efectos de forma en el PRS	41
A.3) Efectos del sustrato en el SPR	42
A.4) Efectos de interacción partícula/partícula	42
B) Fluorescencia	43
1.10. Nanopartículas de metales nobles como sensores de iones metálicos en agua	44
1.10.1. Sensado	45
A) Sensado colorimétrico y RPSL	45
A.1) Detección por cambios de índice de refracción	48
A.2) Detección por agregación de moléculas	49
1.11. Nanopartículas metálicas en dispositivos para sensado.	50
A) Sustratos plasmónicos flexibles para sensado	51
B) Sustratos híbridos flexibles de celulosa (papel) con nanopartículas plasmónicas	52

	Página
C) Otros sustratos	53
<b>Capítulo 2 – Justificación, Hipótesis, Objetivos generales, Objetivos específicos</b>	
2.1. Justificación	57
2.2. Hipótesis	59
2.3. Objetivos generales	60
2.4. Objetivos específicos	61
<b>Capítulo 3 – Materiales, reactivos, síntesis y técnicas de caracterización</b>	
3.1. Materiales, reactivos	63
3.2. Síntesis y caracterización	63
3.2.1. Preparación de extracto de <i>Camellia sinensis</i>	63
3.2.2. Preparación de extracto de <i>Citrus paradisi</i>	63
3.2.3. Síntesis y caracterización de AuNPs y AgNPs usando extracto acuoso de <i>Camellia sinensis</i> y <i>Citrus paradisi</i>	63
3.2.4. Biosíntesis de nanopartículas metálicas a 60°C	64
3.2.5. Evaluación de las nanopartículas metálicas como posibles sensores de iones metálicos en agua.	64
3.2.6. Obtención del biocompuesto	64
3.2.7. Evaluación de biocompuesto como posibles sensores de iones metálicos en agua	65

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

	Página
3.3. Técnicas de caracterización	65
3.3.1. Espectroscopia de UV-Vis	65
3.3.2. Microscopia electrónica de transmisión (MET)	66
3.3.3. Espectroscopia infrarroja (IR)	66
3.3.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	67
3.3.5. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)	67
<b>Capítulo 4 – Resultados y discusión</b>	
4. Resultados y discusión	69
4.1. <i>Camellia sinensis</i>	69
4.1.1 AgNPs	69
4.1.1.A. Síntesis y caracterización de AgNPs usando extracto acuoso de <i>Camellia sinensis</i>	69
4.1.1.B. Evaluación de las NPs como posibles sensores de iones metálicos en agua	76
4.1.2. AgNPs (60°C)	79
4.1.2.A Síntesis y caracterización de AgNPs usando extracto acuoso de <i>Camellia sinensis</i> a 60°C	79
4.1.2.B. Evaluación de las NPs como posibles sensores de iones metálicos en agua	82
4.1.2. B.1) Estudio de detección	82
4.1.2. B.2) Estudio de sensibilidad	85



Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

	Página
4.1.2. B.3) Estudios de fluorescencia	87
4.2. <i>Citrus paradisi</i>	89
4.2.1. AuNPs	89
4.2.1.A. Síntesis y caracterización de AuNPs usando extracto acuoso de <i>Citrus paradisi</i>	89
4.2.1.B. Evaluación de las NPs como posibles sensores de iones metálicos en agua	97
4.2.1. B.1) Detección utilizando PRSL	97
4.2.1. B.2) Estudios de fluorescencia	99
4.3. <i>Camellia sinensis</i>	101
4.3.1. AuNPs	101
4.3.1.A. Resumen	101
4.3.1.B. AuNPs como sensores líquidos de iones metálicos en agua	103
4.3.1.C. Biocompósitos como sensores sólidos de iones metálicos en agua	104
4.4. Compendio de resultados	106
<b>Capítulo 5 – Conclusiones</b>	109
<b>Referencias</b>	112
<b>Anexo 1</b>	120
<b>Anexo 2</b>	122

## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1: Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros	26
Tabla 1.2. Entidades biológicas utilizadas en biosíntesis para obtener NPs y sus características:	30
Tabla 1.3. Fenoles presentes en el extracto acuoso de <i>Camellia sinensis</i> (Té Verde)	31
Tabla 4.1: Estudios de UV-Vis y EDS del biocompósito y biocompósito + iones metálicos ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ )	102
Tabla 4.2. AuNPs como sensores líquidos de iones metálicos en agua. Imágenes de cambio de color en soluciones y análisis de UV-Vis	103
Estudios de UV-Vis y EDS del biocompósito y biocompósito + iones metálicos ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ )	104
Tabla 4.4.: Compendio de análisis de las NPs	106
Tabla 4.5: Compendio de resultados (líquido)	107

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Fig. 1.1: Molécula del agua (H <sub>2</sub> O)	21
Fig. 1.2: Enlace entre moléculas de agua.	21
Fig. 1.3: Ríos y cascadas contaminadas por sedimentos	23
Fig. 1.4: Flujo de contaminación de aguas subterráneas.	24
Fig. 1.5: Unidad de medida. Escala en la que pertenecen las medidas nano y micro.	27
Figura 1.6: Procesos de formación de las nanopartículas	28
Figura 1.7: Diagrama de flujo general de nanobiosíntesis	29
Figura 1.8. Estructuras de fenoles	31
Figura 1.9: Naringina	32
Figura 1.10: Oscilación de electrones en AgNps	34
Figura 1.11: Colores de las AgNPs	35
Figura 1.12: Espectros de resonancia superficial: conforma al tamaño y forma de la nanopartícula	35
Figura 1.13: Algunas formas de las AuNPs	37
Figura 1.14: Disoluciones con AuNPs de diferentes tamaños	37
Figura 1.15: Comportamiento de la NPs cuando interaccionan con la luz	39
Figura 1.16: Interacción de la luz con nanopartículas que lleva a la absorción y dispersión de la radiación	40

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

	Página
Figura 1.17: a) Nanopartículas de plata cúbicas de 4.5 nm de diámetro. (b) placa cubica, cubo truncado (TC), cubohectaedral (CO), icosaedro (IH) y esfera. (c) decaedros regulares y morfologías truncadas	42
Figura 1.18: Diagrama de unión entre la nanopartícula y el ion metálico	46
Figura 1.19: Nanopartículas de Oro	46
Figura 1.20: Nanopartículas de Plata con diferentes volúmenes de iones metálicos	46
Figura 1.21: Espectro de absorción de nanopartículas de plata con iones de plomo	47
Figura 1.22: Esquema de funcionamiento de detección	50
Figura 1.23: Proceso biológico de formación de nanopartículas	53
Figura 4.1 Espectros de absorción UV-Vis de AgNPs (4 mL de <i>Camellia sinensis</i> ). (Inserto) Coloración de las soluciones de las AgNPs a diferentes tiempos (0 min a 24h).	69
Figura 4.2A) Espectros de absorción UV-Vis de AgNPs con 2 mL de extracto de <i>Camellia sinensis</i> a diferentes tiempos. B) Espectros de absorción UV-Vis de AgNPs con 3 mL de extracto de <i>Camellia sinensis</i> a diferentes tiempos. C) Espectros de absorción UV-Vis de AgNPs con 4 mL de extracto de <i>Camellia sinensis</i> a diferentes tiempos.	71
Figura 4.3. Análisis IR de: a) extracto acuoso de <i>Camellia sinensis</i> , b) AgNPs	73
Figura 4.4: (A) Micrografía de AgNPs obtenidas con 2 mL de extracto acuoso de <i>Camellia sinensis</i> . (Inserto) Histograma. (B) Micrografía HRTEM de AgNPs obtenidas con 2 mL de extracto acuoso de <i>Camellia sinensis</i> . (Inserto) Patrón de difracción de área selecta.	74
Figura 4.5: (A) Micrografía de AgNPs obtenidas con 3 mL de extracto acuoso de <i>Camellia sinensis</i> . (Inserto) Histograma. (B) Micrografía HRTEM de AgNPs obtenidas con 3 mL de extracto acuoso de <i>Camellia sinensis</i> . (Inserto) Patrón de difracción de área selecta.	75

	Página
Figura 4.6: (A) Micrografía de baja resolución de AgNPs obtenidas con 4 mL de extracto acuoso de <i>Camellia sinensis</i> . (Inserto) Histograma. (B) Micrografía de alta resolución de AgNPs obtenidas con 4 mL de extracto acuoso de <i>Camellia sinensis</i> . (Inserto) Patrón de difracción de área selecta.	76
Figura 4.7: (A) Espectros de absorción UV-Vis de las AgNPs obtenidas con 4 mL de <i>Camellia sinensis</i> con diferentes iones metálicos ( $Mg^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Cu^{2+}$ y $Zn^{2+}$ ). (B) Coloración de las AgNPs obtenidas con 4 mL de diferentes iones (1 - $Mg^{2+}$ , 2 - $Hg^{2+}$ , 3 - $Sr^{2+}$ , 4 - $Pb^{2+}$ , 5 - $Ca^{2+}$ , 6 - $Cu^{2+}$ y 7 - $Zn^{2+}$ ) (C) Micrografías obtenidas por MET de (1) AgNPs4mL, (5) AgNps4mL-Pb <sup>2+</sup> y (7) AgNps4mL-Cu <sup>2+</sup> .	78
Figura 4.8: Espectros de absorción UV-Vis de AgNPs con 3 mL de extracto acuoso de <i>Camellia sinensis</i> a 60 °C a diferentes tiempos.	80
Figura 4.9: (A) Imágenes de MET. (B) Micrografías de HRTEM. (C) Patrón de difracción de área selecta de NPs obtenidas con 3 mL de extracto de <i>Camellia sinensis</i> a 60°C.	81
Figura 4.10: (A) Espectros de absorción UV-Vis de (1) AgNPs, (2) AgNPs después de adición de iones $Pb^{2+}$ , (3) AgNPs después de adición de iones $Cu^{2+}$ , máximo de absorbancia 400 nm, 126 nm y 412 nm, respectivamente. (B) Respuesta colorimétrica de (1) AgNPs, (2) AgNPs después de adición de iones $Pb^{2+}$ , (3) AgNPs después de adición de iones $Cu^{2+}$ .	83
Figura 4.11: Micrografías obtenidas por MET de AgNPs: (A) Micrografías obtenidas por MET de AgNPs. (B) Micrografías obtenidas por MET de AgNPs después de la adición de iones $Pb^{2+}$ . (C) Micrografías obtenidas por MET de AgNPs después de la adición de iones $Cu^{2+}$ .	84
Figura 4.12: Corrimientos en el espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs biogénicas después de la adición de diferentes concentraciones de iones metálicos (de $10^{-5}$ a $10^{-3}$ M). (A) $Pb^{2+}$ y (B) $Cu^{2+}$ .	86
Figura 4.13: (A) Espectros de absorción UV-Vis de: (1) AgNPs, (2) Ag-NPs-Rh6G, (3) Ag-NPs-Rh6G- $Cu^{2+}$ , (4) Ag-NPs-Rh6G- $Pb^{2+}$ , (B) Coloración de (2) Ag-NPs-Rh6G, (3) Ag-NPs-Rh6G- $Pb^{2+}$ , (4) Ag-Nps-Rh6G- $Cu^{2+}$	87
Figura 7.14: Espectro de fluorescencia de: (1) Rh6G, (2) Ag-NPs-Rh6G, (3) Ag-NPs-Rh6G- $Pb^{2+}$ . (4) Ag-NPs-Rh6G- $Cu^{2+}$ .	88

	Página
Figura 4.15: (A) Espectros de absorción UV-Vis de las AuNPs biogénicas usando 2 mL de extracto acuoso de <i>Citrus paradisi</i> a diferentes tiempos (30 min a 24 h). (B) Espectro UV-Vis de las nanopartículas biogénicas con diferentes cantidades de extracto (2, 3 y 4 mL). (C) Coloración de las soluciones de AuNPs a diferentes tiempos.	89
Figura 4.16: (A) Espectro UV-Vis de AuNPs biogénicas obtenidas con 3 mL de extracto a diferentes tiempos. (B) Histograma de AuNPs con 3 mL (Inserto) Imágenes MET de las AuNPs con 3 mL de extracto. (C) Espectro UV-Vis de AuNPs biogénicas obtenidas con 4 mL de extracto a diferentes tiempos. (D) Histograma de AuNPs con 4 mL (Inserto) Imágenes MET de las AuNPs con 4 mL de extracto.	91
Figura 7.17: (A, B, D, E, G y H) Micrografías obtenidas por MET e (C, F, I) Histogramas de AuNPs biogénicas con: (A, B) 2 mL, (D, E) 3 mL y (G, H) 4 mL de extracto acuoso de <i>Citrus paradisi</i>	93
Figura 4.18: Patrón de difracción de área selecta y (Inserto) Micrografía de las AuNPs biogénicas obtenidas con 2mL de extracto.	94
Figura 4.19: (A) Patrón de difracción de área selecta, (Inserto) Micrografía de las AuNPs biogénicas obtenidas con 3 mL de extracto. (B) Patrón de difracción de área selecta, (Inserto) Micrografía de las AuNPs biogénicas obtenidas con 4 mL de extracto.	95
Figura 4.20: Espectros IR de: (1) AuNPs biogénicas obtenidas con 2 mL de <i>Citrus paradisi</i> y (2) Extracto de <i>Citrus paradisi</i> .	97
Figura 4.21: (A) Espectro de absorción UV-Vis de las AuNPs biogénicas como sensores de iones metálicos. (B) Coloración de las AuNPs biogénicas como sensores.	98
Figura 4.22: (A) Espectros de fluorescencia de las AuNPs como sensores de iones metálicos, (B) Coloración de las AuNPs como sensores.	100
Figura 4.23. (A) Micrografía MEB del biocompósito obtenido con material celulósico + AuNPs (con 0.4 mL de <i>Camellia sinensis</i> ) + iones $Hg^{2+}$ , (B) Mapeo de Au, (C) Mapeo $Hg^{2+}$ , (D) Micrografía MEB del biocompósito obtenido con material celulósico + AuNPs (con 0.4 mL de <i>Camellia sinensis</i> ) + iones $Pb^{2+}$ . (E) Mapeo de Au, (F) Mapeo $Pb^{2+}$ .	105

## ABREVIATURAS

kJ	Kilojulio
nm	Nanómetro
NPs	Nanopartículas
AgNps	Nanopartículas de plata
AuNPs	Nanopartículas de oro
BRP	Banda de resonancia plasmónica
Mg de CAE/g dw	miligramos de un equivalente de ácido clorogénico/gramos en peso seco
PRSL	Plasmón de resonancia superficial localizado
FE	Campo-cercano
SERS	Espectroscopia Raman
UV-Vis	Ultravioleta visible
Rh6G	Rodamina 6G
AgNO <sub>3</sub>	Nitrato de plata
AuHCl <sub>4</sub>	Ácido tetracloroaurico
NIR	Región espectral del infrarrojo cercano
MET	Microscopía electrónica de transmisión
MEB	Microscopía electrónica de barrido
kV	Kilovoltios
EDS	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
eV	Electrón voltios
FCC	Cubica centrada a las caras

## RESUMEN

Nanopartículas de plata y oro (AgNPs y AuNPs) fueron sintetizadas usando una metodología de un solo paso, rápida y completamente verde utilizando extractos acuosos de *Camellia sinensis* (Té verde) y *Cirus paradisi* (toronja), estos dos extractos sirven tanto para la reducción de los iones metálicos como para la protección de las nanopartículas obtenidas. Los iones Ag y Au fueron reducidos por el extracto acuoso formando nanopartículas estables, esto se confirma por medio de la Espectroscopia UV-Vis con la presencia del Plasmón de Resonancia Superficial el cual presenta picos centrados en 396 nm y 544 nm respectivamente.

La morfología, tamaño y estructura cristalina fue determinada utilizando Microscopia Electrónica de Transmisión (MET). Además, estas nanopartículas presentan buenas propiedades como sensores de iones metálicos. En el caso de las AgNPs los iones detectados fueron  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , mientras que las AuNPs detectan  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , estos sistemas tienen buena sensibilidad. Los tres métodos que se utilizaron fueron: el colorimétrico, el de PRSL y por último el de fluorescencia.



## ABSTRACT

Silver and gold nanoparticles (AgNPs and AuNPs respectively) were synthesized using a rapid, single step, and completely green biosynthetic method employing *Camellia sinensis* (Green tea) and *Citrus paradisi* (grapefruit) aqueous extract, these two extracts are used both as a reducing and capping agent. Ag and Au ions were rapidly reduced by the aqueous extracts, leading to the formation of stable and crystalline colloidal AgNPs and AuNPs confirmed by UV-Vis Spectroscopy and the presence of the Surface Plasmon Resonance (SPR) peak centered at 396 nm and 544 nm respectively in the UV-Vis spectra.

The morphology, size and crystalline structures of the AgNPs and AuNPs were determined using high definition transmission electron microscopy (TEM). Moreover, these green synthesized nanoparticles were found to exhibit good sensing properties towards different ions. Such as AgNPs towards  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ , in the meantime AuNPs detect  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ , they have a satisfactory performance and sensitivity. Three methods of detections were used colorimetric, SPRL and fluorescent sensors.

# CAPÍTULO 1

# INTRODUCCIÓN

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. AGUA

El agua cubre cerca del 70% de la superficie de la Tierra, constituye aproximadamente el 70% de la masa corporal, y es esencial para la vida [1]. Cabe resaltar que, en el planeta, el 71% de la superficie está cubierta de agua (mares, océanos); de este porcentaje solo el 3% es agua dulce. Este 3% se divide en 75% almacenado en polos, 24% son aguas residuales y el 1% está presente como agua dulce de ríos y estanques (para consumo humano) [2,3]. El agua es la única sustancia que existe naturalmente en la Tierra en los tres estados de la materia, gas, líquido y sólido y siempre está en movimiento entre ellos. La Tierra tiene océanos de agua en estado líquida y regiones polares cubiertas de agua en estado sólido. La energía del sol es absorbida por el agua en los océanos, lagos y ríos, gana suficiente energía para que parte de esta se evapore y entre a la atmósfera como gas invisible (vapor de agua). Conforme el vapor de agua se eleva en la atmósfera se va enfriando hasta que se condensa en pequeñas gotitas de agua y que dispersan la luz y se hacen nubes visibles. Bajo las condiciones apropiadas, esas gotas se combinan, se hacen lo suficientemente pesadas para precipitar como gotas de líquido, o si el aire está suficientemente frío, se hacen copos sólidos, así regresan a la superficie de la Tierra y continúan el ciclo del agua [4].

El agua en sus tres estados de la materia tiene una gran contribución en el clima del planeta Tierra. El vapor de agua atrapa la energía radiante de la superficie del planeta y ayuda a mantener el planeta lo suficientemente caliente para soportar la vida compleja que ha evolucionado en este entorno. El vapor de agua es el responsable de más de la mitad del calentamiento de la Tierra. Por otro lado, las nubes y los campos de hielo en la superficie reflejan una gran cantidad de radiación del sol, así que esta radiación no llega a la superficie y la calienta. La reflectividad de las nubes y de hielo tiene un efecto de enfriamiento en el planeta. Sin embargo, mientras que la superficie de la Tierra ha sido calentada por la radiación solar, las nubes ayudan a atrapar la energía radiante de la superficie calentada por lo tanto también tienen un efecto de calentamiento. Las variaciones en la cantidad de agua en la atmósfera tienen una compleja relación con el clima [4].

El agua pura es incolora, inodora e insabora y tan común que probablemente nunca pensamos lo única y esencial que es para la vida. La mayoría de las plantas y animales contienen el 60% de agua en volumen. Sin agua, la vida no podría haber evolucionado en la Tierra. Tiene un gran número de propiedades químicas y físicas que la hace esencial para la vida. Una propiedad conocida por todos es: el agua en estado sólido flota en el agua en estado líquido. La mayoría de los líquidos se contraen cuando se enfrían y alcanzan un máximo de densidad cuando alcanzan el estado sólido. El agua es diferente. Conforme se va enfriando, se contrae hasta que alcanza 4°C, después se expande hasta congelarse a 0°C. El hielo es menos denso que el agua lo que permite a los cubos de hielo flotar en una bebida, los icebergs flotan en el océano, los estanques y lagos se congelen desde la superficie hacia abajo, lo que permite que las plantas y animales sobrevivan en el agua en estado líquido que está abajo.

La molécula de agua (H<sub>2</sub>O) tiene una estructura simple: dos átomos de hidrógeno (H) unidos a un átomo de oxígeno (O). Esta estructura simple es responsable de las propiedades únicas del agua. El enlace entre cada átomo de H y del átomo de O se da por un par de electrones que se comparten entre los átomos de H y O. El átomo de O tienen una gran afinidad por los electrones de los átomos de H, y el electrón en la unión O – H tienen mayor atracción por el O. Ya que los electrones tienen carga negativa, el reparto desigual en la unión O – H resulta en una carga parcial negativa del O (-) y el H con una carga parcial positiva (+). El ángulo de unión H – O – H en el agua es de 104.5°, lo que significa que la molécula tiene una forma doblada. Esta geometría y la acumulación de electrones en lado del oxígeno causan que la molécula de agua tenga una carga negativa en un lado, el lado del O, y una carga positiva del lado del H (Figura. 1.1). Las moléculas con regiones con cargas negativas y positivas se llaman: moléculas polares. Las moléculas de agua son polares [5].

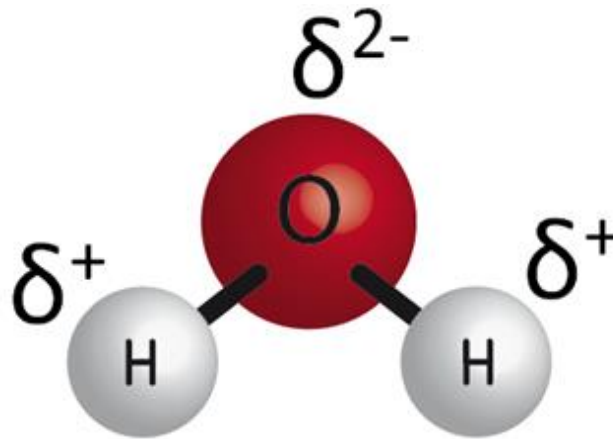


Figura. 1.1: Molécula del agua (H<sub>2</sub>O) [5].

Las moléculas polares se atraen entre sí. La atracción resulta por las regiones negativas de una molécula, el átomo de O, es atraído a la región positiva de otra molécula, al átomo de H (Figura. 1.2). Los opuestos se atraen. La atracción entre las moléculas del agua es fuerte. Los átomos de O tienen una gran afinidad por los electrones, por eso los átomos de H unidos a un átomo de O requiere una carga positiva significativa. Los átomos de H son muy pequeños, por lo que la carga positiva está concentrada. Esta concentración de carga positiva realza la atracción del átomo de H de una molécula por el átomo de O de la otra. Estas atracciones son tan fuertes que tienen un nombre particular: enlaces hidrógeno. La energía asociada con las uniones de hidrógeno en el agua es de 20 kJ·mol<sup>-1</sup>, lo que es más o menos 1/10 de la fuerza de un enlace que comparte electrones en una molécula [1].

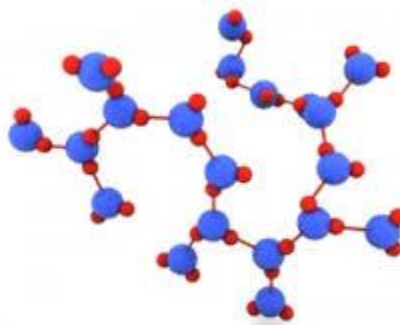


Figura. 1.2: Enlace entre moléculas de H<sub>2</sub>O [5].

El agua es considerada el disolvente universal ya que la mayoría de las sustancias son solubles en ella, [2] y es ahí donde se llevan a cabo todos los procesos metabólicos, ya que, es responsable de disolver los nutrientes y distribuirlos a todas las células.

## 1.2. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

La contaminación del agua se presenta cuando sus propiedades tanto físicas como químicas y biológicas sufren un cambio debido a la presencia de sustancias extrañas, dando como resultado un desequilibrio en su composición [3,6].

Los recursos de agua en la Tierra, incluidos los ríos, lagos, océanos y arrecifes subterráneos, están bajo estrés en muchas regiones (Figura 1.3). Los humanos necesitamos agua para beber, en la limpieza personal, agricultura y en la industria. El agua contaminada puede propagar enfermedades, así que el agua limpia es un problema ambiental y de salud pública.

Hay diferentes tipos de agentes que contaminan el agua y la hacen inusable. Algunos ejemplos son:

- Microorganismos como cryptosporidium, guardia y bacteria fecal coliforme.
- Desinfectantes y subproductos de desinfección de aguas incluyendo cloro, bromato y clorita.
- Productos químicos inorgánicos como el arsénico, cadmio, plomo y mercurio entre otros.
- Núcleos radioactivos incluyendo el uranio y radio.

Estos contaminantes surgen de una amplia gama de fuentes. Los microorganismos son típicamente encontrados en residuos humanos y animales. Algunos compuestos inorgánicos como el arsénico y los radionucleos como el uranio ocurren naturalmente en depósitos geográficos, pero muchos contaminantes inorgánicos y orgánicos son emitidos por las actividades industriales, mineras y agrícolas como son los fertilizantes y pesticidas. Los sedimentos (partículas del suelo) de erosión y actividades como excavación y construcción contribuyen a la contaminación de los ríos, lagos y océanos (costas). La disponibilidad de luz es la que contribuye directamente a la fotosíntesis de los

## Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

ecosistemas acuáticos, así que los sedimentos pueden afectar severamente a estos ecosistemas ya que enturbian el agua, asfixia a los peces y mariscos, degrada el hábitat llenando los ríos y cascadas [7].



Figura 1.3: Ríos y cascadas contaminadas por sedimentos [7].

Los suministros de agua son frecuentemente contaminados porque los contaminantes son introducidos en la zona vadosa o están presentes en la naturaleza y entran a las aguas subterráneas, en donde se mueven por los ríos y las corrientes. Muchos compuestos disueltos pueden ser tóxicos y cancerígenos, por lo que mantener los suministros limpios es nuestra meta.

Los contaminantes que se disuelven por completo en agua, si entran al acuífero por una sola locación (de un punto de origen), son transportados por el flujo subterráneo como largas tuberías que hacen que poco a poco se mezclen con las aguas subterráneas. Conforme pasa el tiempo las zonas contaminadas se hacen cada vez más grandes (Figura 1.4) [7,8].

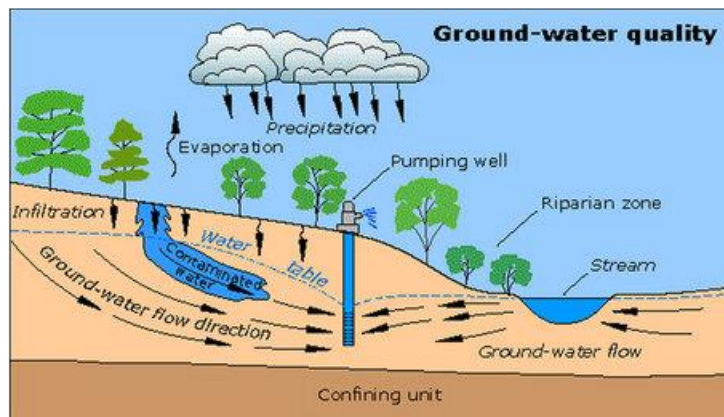


Figura 1.4: Flujo de contaminación de aguas subterráneas [7,8].

### 1.3. AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON METALES PESADOS

La contaminación por metales pesados es una de las más tóxicas, ya que los iones metálicos no son biológicamente degradables. Una vez liberados los contaminantes al agua, estos pueden permanecer en el medio ambiente durante años alterando a los organismos vivos. Los metales pesados en determinadas circunstancias son la causa de muerte para la vegetación y animales, la degradación de ríos y mantos acuíferos, así como un daño directo al hombre [8].

Se reporta que el 75% de los metales pesados encontrados en vertederos se originan de e-residuos (conocidos como computadoras, equipo electrónico de oficina, electrónicos de entretenimiento, celulares, televisores descartados). Cuando la composta en donde está depositado el e-desperdicio es utilizada como estiércol, algunos metales pesados están sujetos a bioacumulación y pueden causar riesgo a la salud humana cuando son transferidos a la cadena alimenticia. La exposición a los metales pesados puede causar trastornos en la sangre y huesos, como daño a los riñones, disminución de la capacidad mental y daños neurológicos [12].

La exposición humana con los metales pesados ocurre por tres rutas principales: 1) inhalación, 2) ingestión y 3) absorción por la piel. El plomo es un metal particularmente peligroso que no tiene ningún



papel biológico y afectan al ser humano en formas significativas. El problema ambiental con los metales pesados es que ellos no son afectados durante la descomposición de los residuos orgánicos y tienen efectos tóxicos en los organismos vivos cuando exceden cierta concentración. La alta concentración de los metales pesados en el suelo se ve reflejada en altas concentraciones presentes en las plantas, animales, agua y en el ser humano. Como consecuencia los metales pesados contaminantes son depositados en cuerpos de agua por medio de la lluvia o inundaciones, llevando a una alta concentración de estos en el agua [8].

Como definición, un metal pesado se refiere a cualquier elemento químico metálico que tenga alta densidad ( $>5 \text{ mg/cm}^3$ ) y que sea tóxico o venenoso en concentraciones bajas, por ejemplo, el mercurio (Hg), cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb). Algunos metales están presentes en la naturaleza, ya que son componentes de la corteza terrestre. Trazas de estos elementos son incorporados a nuestros organismos por medio del alimento, aire y agua; algunos de ellos son esenciales para el metabolismo del cuerpo humano tales como el cobre, selenio y zinc (traza). Sin embargo, en concentraciones mayores resulta en envenenamiento, el cual puede ser resultado de contaminación de agua potable (por tuberías de plomo) y altas concentraciones presentes en el aire por fuentes de emisión [8-13].

Para la mayoría de los contaminantes, existen límites máximos permisibles, los cuales son valores que tienen la finalidad de informar a la sociedad la concentración considerada como segura para el ser humano [11]. En cada país existen normas que dan a conocer los valores máximos permitidos basados en criterios científicos, tecnológicos y económicos a partir de datos generales de exposición experimental.

En México, por ejemplo, existe la NOM-001-ECOL-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. En la tabla 1.1 se muestran algunos de estos valores.

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

Tabla 1.1: Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros [11]

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS																				
PARÁMETROS (*)  (miligramos por litro)	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO		HUMEDALES NATURALES (B)	
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola (A)		HUMEDALES NATURALES (B)	
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuros	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4.0	6.0
Cromo	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

## 1.4. NANOCIENCIA

La nanociencia en general es un área científica multidisciplinaria que se encarga del estudio de materiales con por lo menos  $10^{-9}$  m en una de sus dimensiones. Un nanómetro (nm) es una milmillonésima parte de un metro, equivale a 0.000000001 m, por lo tanto, cualquier partícula que esté dentro del intervalo de 1-100 nm puede ser llamada nanopartícula (Figura 1.5) [14].

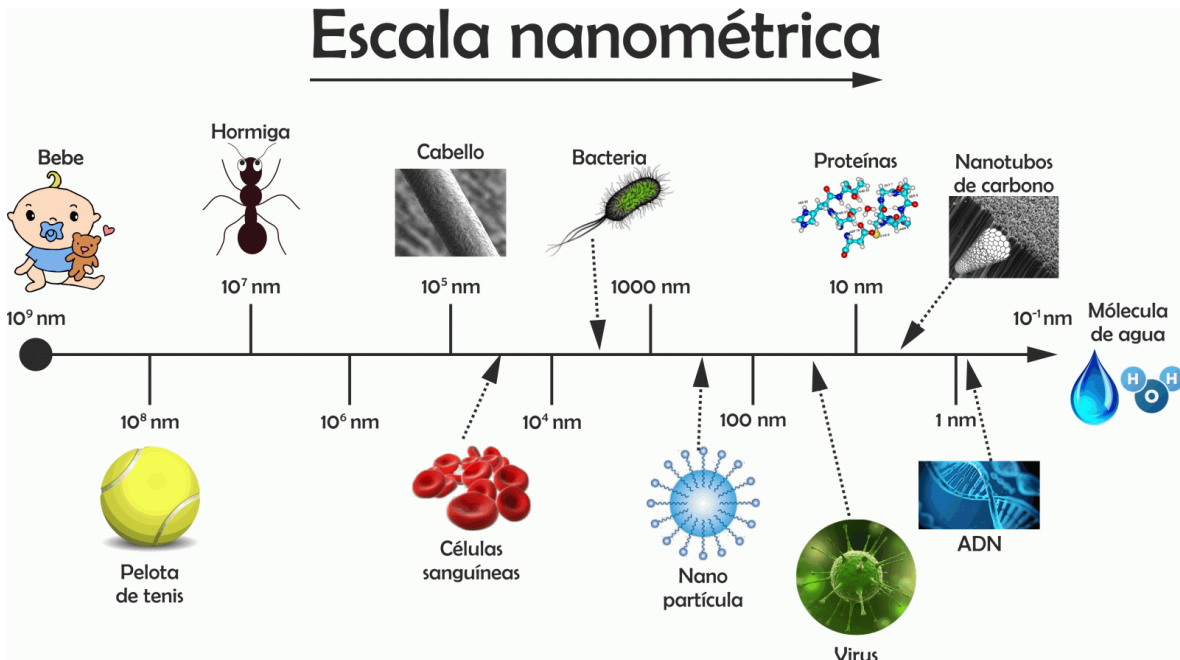


Figura 1.5: Unidad de medida. Escala en la que pertenecen las medidas nano y micro [63].

Por otro lado, la nanotecnología es un término relativamente nuevo, el cual en 1963 Richard Feynman introdujo a la ciencia moderna. La nanotecnología es el diseño, manipulación y aplicación de materiales a través del control de la materia a escala manométrica [15,16].

## 1.5. OBTENCIÓN DE NPs

La fabricación de nanopartículas se puede realizar mediante dos procedimientos generales: 1) *top-down*, el cual tiene su punto de partida con una pieza de material macroscópico que por maquinado o algún otro método (en especial físico) se llega al tamaño deseado, y 2) *bottom-up*, el cual se lleva a cabo átomo a átomo o molécula a molécula (Figura 1.6).

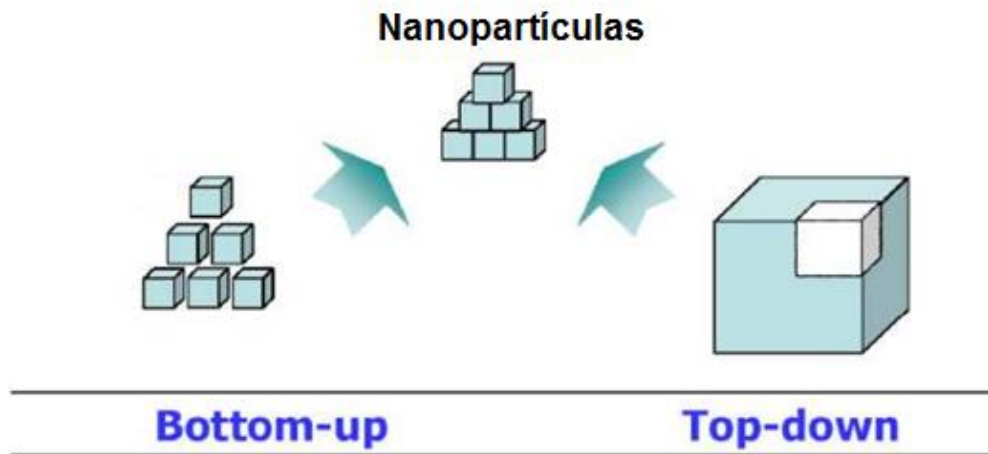


Figura 1.6: Procesos de formación de las nanopartículas [13]

Por otro lado, existen métodos de síntesis químicos, físicos y biológicos, para obtener nanopartículas de diversos tamaños, formas, composición, así como el control de su polidispersidad [13].

Algunos ejemplos de métodos físicos y químicos son: técnica sol-gel, síntesis solvotérmica, reducción química, ablación láser y condensación de gas inerte entre otras [38]. Mientras tanto la gran necesidad de obtener métodos de obtención nuevos surge por la gran necesidad de tener rutas amigables con el medio ambiente, así como rutas más económicas para la obtención de NPs, dentro de la biosíntesis tenemos algunos ejemplos en los que se utilizan: microorganismo, plantas y extractos de plantas [42,43]. La biosíntesis de NPs es una técnica bottom-up con reacciones de óxido/reducción la cual se lleva a cabo por las enzimas microbianas o los polifenoles presentes en los extractos de plantas [72].

En el siguiente diagrama se muestra un diagrama de flujo que sintetiza la biosíntesis (Figura 1.7).

## Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

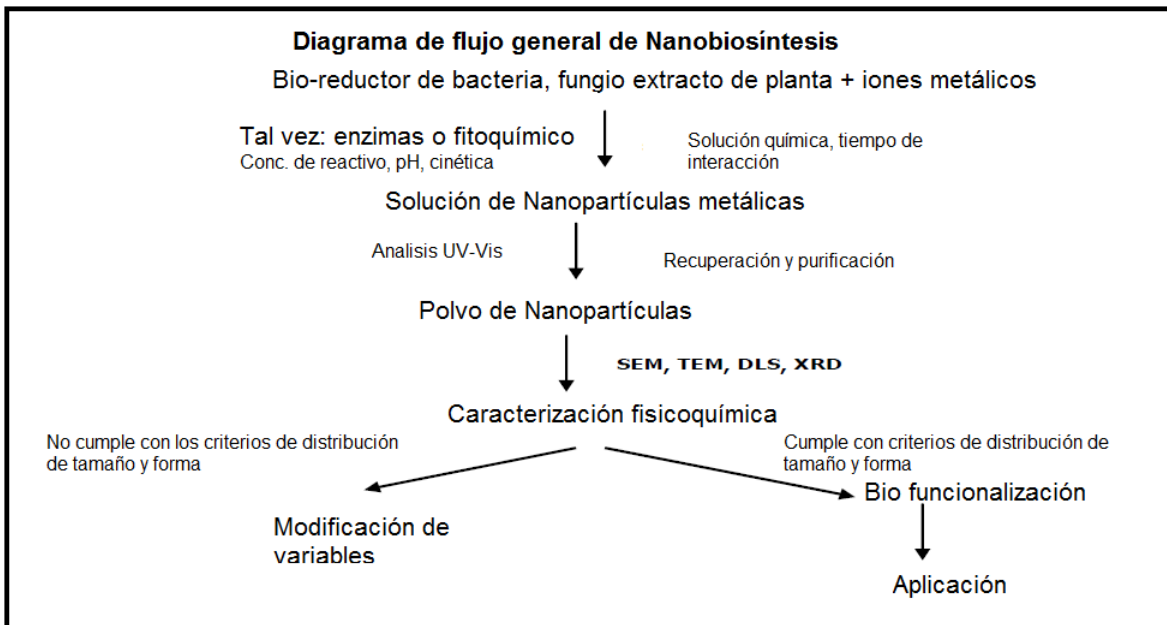


Figura 1.7: Diagrama de flujo general de Nanobiosíntesis [42,43].

### 1.5.1. USO DE PLANTAS PARA LA SÍNTESIS DE NPs:

Las ventajas del uso de plantas para la síntesis de NPs, es que son fácilmente disponibles, seguras y poseen gran cantidad de metabolitos que ayudan a la reducción también conocidos como polifenoles [38]. Hay una gran variedad de plantas que han sido investigadas en la obtención de NPs. El papel que juegan los polifenoles en la obtención de NPs metálicas es de reductores/agentes protectores. Los principales polifenoles responsables son identificados como: flavonoides, cetonas, aldehídos, amidas y ácidos carboxílicos, se conoce que el material biológico tiene buena interacción con los iones metálicos [46]. Los polifenoles solubles en agua son los flavonoides, ácidos orgánicos y quinonas los cuales son responsables de la reducción de la sal metálica [38, 71, 72].

Tabla 1.2. Entidades biológicas utilizadas en biosíntesis para obtener NPs y sus características:

Entidad biológica	NPs	Tamaño	Intra/extracelular	Referencia
<i>Pelargonium graveolens</i>	Ag	16-40 nm	Extracelular	[10]
<i>Emblica officinalis</i>	Ag, Au	(10–20 nm) and (15–25 nm)	Extracelular	[11]
<i>Aloe vera</i>	Ag	15.2 ± 4.2 nm	Extracelular	[12]
<i>Alfalfa</i>	Ti/Ni bimetálicas	1-5 nm	Extracelular	[13]
<i>Capsicum annum</i>	Ag	10-40 nm	Extracelular	[14]
<i>Camellia sinensis</i>	Ag	3 – 47 nm	Extracelular	[15]
<i>Opuntia ficus</i>	Ag	5 – 23 nm	Extracelular	[16]
<i>Alga Tetraselmis kochinensis</i>	Au	6–9 nm	Intracelular	[61]
Probiótico <i>Lactobacillus kimchicus</i>	Au	5–30 nm	Intracelular	[62]

Para la caracterización de las nanoestructuras es común el uso de la microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión.

### 1.6. *Camellia sinensis* TÉ VERDE) y *Citrus paradisi* (TORONJA):

La *Camellia sinensis* (Té Verde) contiene un 50% de flavonoides como son el catecol y la epicatequina que contribuyen en las actividades antioxidantes [17]. La muestra de extracto de *Camellia sinensis*

contiene  $59.8 \pm 1.8$  d de fenoles totales (mg de CAE/g dw) (miligramos de un equivalente de ácido clorogénico/gramos en peso seco) con una capacidad de actividad antioxidante de  $70.1 \pm 2.4$  c (%).

La bioreducción de los iones metálicos y la formación de las nanopartículas están directamente relacionadas con los componentes del extracto acuoso, tales como proteínas, flavonoides y azúcares reductores. Los últimos dos son los que contribuyen a la reducción de los iones metálicos. Los grupos hidroxilos de los componentes del extracto sirven como agentes pasivantes para las nanopartículas. Los componentes del extracto del *Camellia sinensis* juegan un doble papel, como reductores y como pasivantes, ya que tienen compuestos que llevan a cabo la reducción y otros que interactúan con la superficie de las nanopartículas logrando que se estabilicen.

Composición del extracto acuoso del Té Verde (Tabla 1.3, Figura 1.8):

Tabla 1.3. Fenoles presentes en el extracto acuoso de *Camellia sinensis* (Té Verde) [17]

Fenoles	Extracto de <i>Camellia sinensis</i> (Té Verde) (mg/100g de extracto)
Acido 3,4-Dihidroxibenzoico	$22.67 \pm 1.4$
<b>Cafeína (B)</b>	$830.1 \pm 18.4$
Ácido Vanílico	$61.17 \pm 4.0$
Acido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico	$75.91 \pm 3.2$
Catecol	$18.3 \pm 1.3$
<b>Epicatequina (A)</b>	$1087.02 \pm 44.4$
<b>Acido Benzoico (C)</b>	319.78 11.9

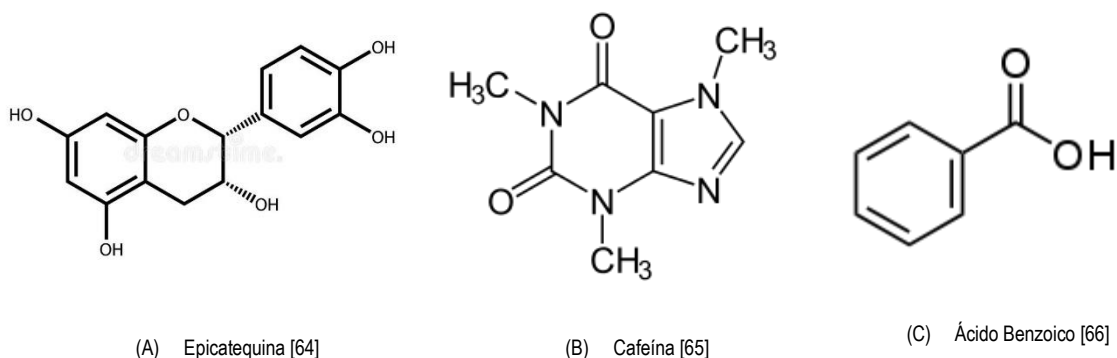


Figura 1.8. Estructuras de fenoles [64 - 66]

La toronja (*Citrus paradisi*), pertenece a la familia de las rutáceas (*Rutaceae*), género *Citrus* y especie *Citrus paradisi*. El *Citrus paradisi* es un híbrido que surgió de manera natural al mezclarse las especies *Citrus máxima* y *Citrus x sinensis* en las plantaciones del caribe.

La naringina es el flavonoide mayoritario en la toronja y también contiene una cantidad importante de aceite esencial. La naringina es un citruflavonoide que se encuentra presente en el fruto y que es el responsable del olor y sabor amargo característico, se halla distribuido en todo el fruto, pero en donde se encuentra en mayor proporción es en el pericarpio y mesocarpio.

Químicamente es: Naringina – 7- neohesperidosido, su fórmula es:  $C_{27}H_{32}O_{14}(H_2O)$  (Figura 1.9) [18].

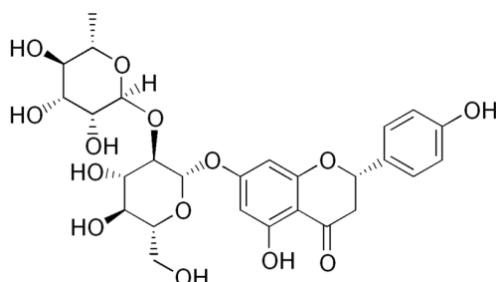


Figura 1.9: Naringina [18].

Por otro lado, la cáscara de la toronja es rica en pectina, por lo que se emplea en la elaboración de conservas de otras frutas. Las semillas de la toronja, al igual que las de casi todas las especies que pertenecen al género *Citrus*, poseen una actividad fuerte como antibióticos y como fitoestrógenos.

Entre los componentes más importantes, se encuentran los aceites esenciales y los flavonoides. Los flavonoides son compuestos fenólicos, en su mayoría son pigmentos responsables de la coloración, se caracterizan por su esqueleto de 15 carbonos. Todos los flavonoides derivan sus esqueletos carbonados de dos compuestos básicos procedentes del metabolismo de hidratos de carbono.



Por lo mencionado en la sección 1.5 y 1.6 el uso de estos de los extractos acuosos de plantas y el bajo potencial de reducción del oro y plata es posible obtener Ag-NPs y Au-NPs.

## 1.7. NANOPARTÍCULAS DE PLATA

La nanotecnología ha crecido con rapidez, mediante la producción de nanoparproductos y nanopartículas (NPs) que tienen propiedades fisicoquímicas relacionadas con su tamaño. Las propiedades novedosas de las nanopartículas han sido exploradas en un amplio rango de aplicaciones como en medicina, cosméticos, energía renovable, remediación ambiental y dispositivos en biomedicina.

Entre ellos están las nanopartículas de plata (AgNPs), han atraído interés por sus propiedades físicas, químicas y biológicas comparadas con su contraparte en bulto. Las AgNPs tienen propiedades fisicoquímicas distintivas, incluyendo alta conductividad térmica y eléctrica, dispersión Raman aumentada, estabilidad química, actividad catalítica y comportamiento óptico lineal. Estas propiedades hacen a las AgNPs buenas para hacer tinta, microelectrónicos, para biosensado [15] y como proyectores de imagen en medicina. Además, las AgNPs tienen un gran espectro antibacterial y fungicida esto las ha hecho muy populares en una gran gama de productos, incluyendo plásticos, jabones, pastas, comida y textiles logrando su aumentar su valor en el mercado. Hasta la fecha, la tecnología de AgNPs han aparecido una gran variedad de procesos de síntesis y productos. Las AgNPs pueden ser usadas en forma líquida, tal como coloides, en líquido, y también pueden aparecer incrustadas en sólidos. Estas nanopartículas también pueden ser usadas en la industria textil, incorporándolas en una fibra o una membrana de filtración de agua como purificador. En muchas de estas aplicaciones, la idea tecnológica es la de guardar los iones de plata e incorporarlas con un mecanismo de liberación controlada [14].

Las propiedades ópticas únicas de las nanopartículas metálicas, este caso de las Ag-NPs se originan por las oscilaciones colectivas de los electrones en la interfase entre un conductor y un aislante estimuladas por una luz incidente, estas son descritas como ondas [16] conocidas como plasmón de resonancia superficial (PRS). Como ya se mencionó anteriormente esta respuesta óptica se puede modificar con el cambio en la constante dieléctrica, forma, tamaño e interacción partícula-partícula tal como se muestra en la Figura 1.10 ya que la interacción de la partícula con la luz incidente se da de diferente manera.

Ya que con NPs pequeñas (menores a 30 nm) solo se observa la contribución hecha por absorción (de la luz incidente en la NPs), si hablamos de NPs más grandes (50 nm) el tipo de extinción de luz es dominada por dispersión de la luz [8].

Las soluciones de AgNPs pueden tener diferentes colores. En estas nanopartículas los electrones oscilan colectivamente.

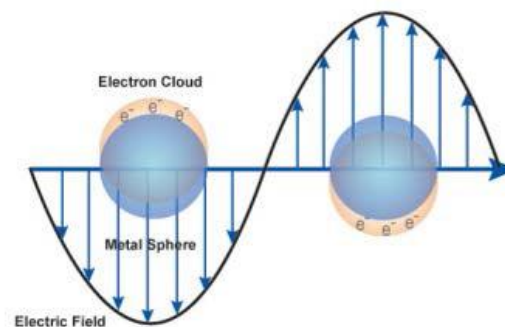


Figura 1.10: Oscilación de electrones en AgNps [16]

Estas oscilaciones afectan como la luz interactúa con las nanopartículas y dependen del tamaño, forma y ambiente químico, así que las partículas de diferentes tamaños tienen diferentes colores (Figura 1.11).



Figura 1.11: Colores de las AgNPs [26].

La coloración en las soluciones nos da una idea aproximada del tamaño de partícula. El color que vemos es básicamente la interacción del espectro de absorción. El espectro de resonancia superficial también se ve afectado por la cantidad de NPs de la muestra, así como la forma de estas (Figura 1.12) [54].

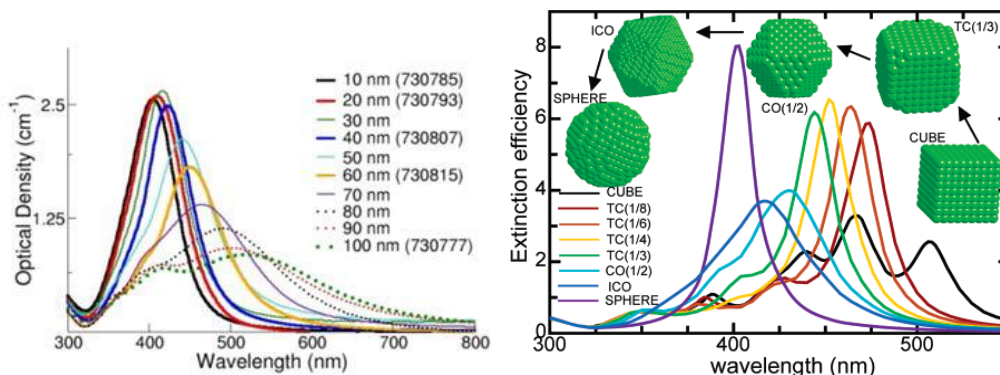


Figura 1.12: Espectros de resonancia superficial: conforma al tamaño y forma de la nanopartícula [57].

## 1.8. NANOPARTÍCULAS DE ORO

Aunque el estudio del oro es uno de los temas más antiguos en la ciencia, ha renacido con la nanociencia y nanotecnología. Las nanopartículas de oro (AuNPs) son las más estables de las nanopartículas metálicas, y presentan fascinantes características, como el comportamiento individual

de las partículas, propiedades electrónicas que dependen del tamaño, así como propiedades magnéticas y ópticas (efecto de tamaño quantum).

La física predice que las nanopartículas con un diámetro de 1 – 10 nm (intermedias de tamaño entre las moléculas pequeñas y el metal en bulto) muestran estructuras cristalinas, reflejando la estructura de la banda electrónica de una nanopartícula, debido a la regla del mecanismo quantum. Las propiedades físicas resultantes no son como el metal en bulto ni como las de un compuesto molecular, pero dependen fuertemente del tamaño de partícula, la distancia interpartícula, la naturaleza del organismo protector y de la forma de la nanopartícula. Las partículas se comportan como puntos cuánticos cero-dimensionales. Los electrones móviles están atrapados en estas cajas y muestran una frecuencia de oscilación colectiva de resonancia en plasma, dando lugar a la llamada banda de resonancia plasmónica. (BRP) observada cerca de los 530 nm con nanopartículas de diámetro 5 – 20 nm (Figura 1.14). En las NPs hay una brecha entre la banda de valencia y la de conducción, en diferencia a los metales en bulto [18].

AuNPs (nanopartículas y platos) tiene una variedad de aplicaciones: en medicina, química, física y ciencia de materiales, entre otras. Estas aplicaciones dependen altamente de las propiedades catalíticas, electrónicas, magnéticas y ópticas de estos materiales. Similarmente, la estabilidad y las propiedades físicas de las nanopartículas son gobernadas por la morfología y tamaño (Figura 1.13).

Los métodos tradicionales de síntesis de las AuNPs incluyen la reducción del ion tetracloruro de oro ( $\text{AuCl}_4$ ) usando diferentes agentes reductores y estabilizantes, y partículas anisotrópicas y platos son sintetizados mediante el método bottom-up (mediado por una semilla). El mecanismo de formación de las AuNPs incluye la reducción de la especie  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$  por la vía de reacción de transferencia de electrones. Justo después de que la reducción ocurre la nucleación de las AuNPs toma lugar, seguido del crecimiento de esta hasta que la solución llega a un equilibrio, o hasta que un agente estabilizante se introduce para parar el crecimiento. Las variaciones en las condiciones de reacción, así como el agente estabilizante modulan la distribución de tamaño y la morfología del producto. Mientras

## Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

metodologías tradicionales son ampliamente usadas y eficientes, son caras y hasta cierto punto son peligrosas para la salud y el medio ambiente. Por esta razón, es muy importante buscar métodos de síntesis que sean amigables con el medio ambiente. En este intento, los organismos como las bacterias, hongos y plantas han probado ser efectivos como agentes reductores y estabilizantes [19].

En la siguiente figura se muestran las diferentes formas que tienen las AuNPs.

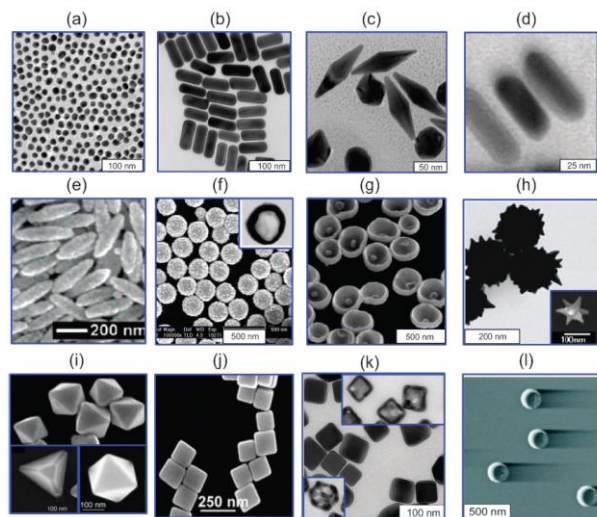


Figura 1.13: Algunas formas de las AuNPs [41].

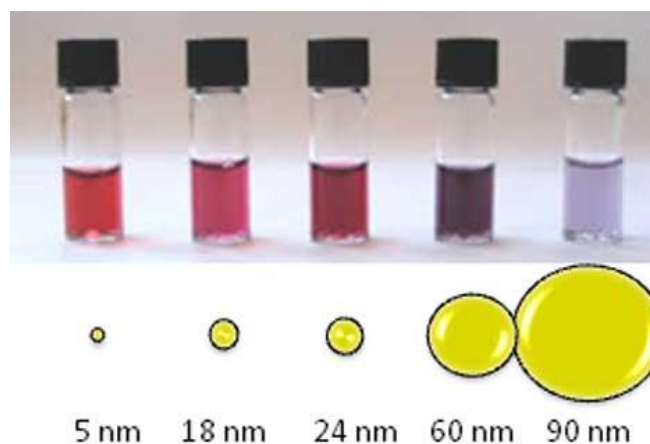


Figura 1.14: Disoluciones con AuNPs de diferentes tamaños [56].

En este trabajo se utilizan oro y plata, por el bajo potencial de reducción que presentan, el cual es vital para la biosíntesis; es necesario tener un bajo potencial de reducción para que las biomoléculas presentes en el extracto acuoso sean capaces de reducir a las sales metálicas. El potencial de reducción de el oro es de 1.31 V mientras que el de la plata 0.8 V.

## **1.9. PROPIEDADES DE LAS NPs**

Conforme el tamaño del sistema decrece (de bulto a manométrico) algunos fenómenos físicos en los materiales son más pronunciados. Un ejemplo es el aumento de área superficial el cual altera principalmente las propiedades mecánicas, térmicas y catalíticas del material. Hablando sobre las propiedades electrónicas, ópticas y de reactividad química de los materiales manométricos estas son completamente diferentes a las conocidas para los materiales en bulto. Algunas de las propiedades que dependen directamente del tamaño de las partículas son: ópticas, magnéticas y catalíticas [38].

### **1.9.1. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS**

#### **A) PLASMÓN DE RESONANCIA SUPERFICIAL (PRS):**

Las propiedades ópticas de las NPs metálicas se encuentran en la región visible y se les conoce con el nombre de plasmón de resonancia superficial (PRS). La presencia de electrones libres en la banda de conducción de la superficie de las nanopartículas metálicas que reciben un haz de luz induce a una excitación colectiva de estos, produciendo oscilaciones coherentes de los electrones reflejadas por medio de ondas (Figura 1.15) [39,40].

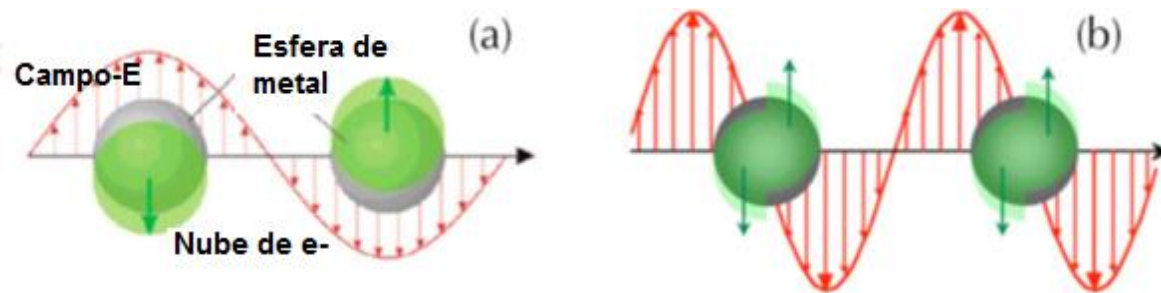


Figura 1.15: Comportamiento de la NPs cuando interactúan con la luz [39].

Es importante distinguir la propagación del plasmón superficial, usualmente referido como plasmón superficial de polaritones, de plasmones superficiales localizados que no se propagan. El primero ocurre en superficies extensas de un metal, y las segundas pueden ser excitadas por una luz en nanopartículas metálicas y nanoestructuras [23-25].

Cuando la luz de excitación es resonante con la frecuencia de oscilación del electrón, PRSL, el campo eléctrico cercano a la superficie de la nanopartícula es fuertemente mejorada y la excitación óptica aumenta considerablemente. Estas condiciones ocurren cuando la frecuencia de la luz incidente es igual a la frecuencia de la conducción de los electrones oscilantes bajo la influencia del campo electromagnético y opuesto a la fuerza de restauración hacia la distribución en equilibrio. La posición y ancho de la banda PRSL depende del tamaño, forma y ambiente químico de la NPs. En NPs esféricas menores a 40 nm el electrón que se mueve en el límite de la fase de excitación de onda en un plano, que es conocida como el límite cuasiestático, en donde la resonancia se da por un modo dipolar. En nanopartículas más grandes, los efectos de retardación se vuelven más importantes y surgen modos de mayor orden como son los cuadrupolos. Para muchos metales como Pd, Pt, In, Hg, Al el PRSL ocurren en la región del UV, pero metales con resonancia en los rangos de la región visible e infrarroja cercana son de particular interés. Esto es válido para Au, Ag y Cu y por lo tanto estos metales se aplican en sensores de PRSL, SERS y fluorescencia (Figura 1.16) [23-25].

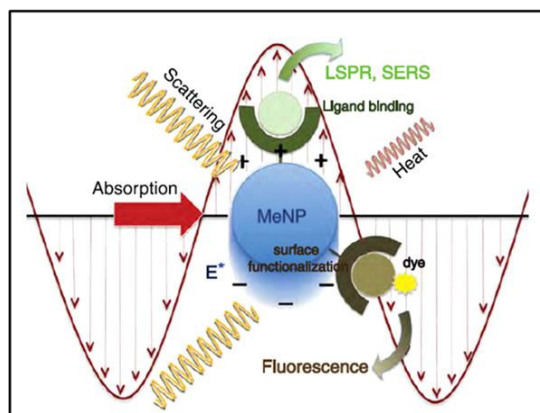


Figura 1.16: Interacción de la luz con nanopartículas que lleva a la absorción y dispersión de la radiación [23,24].

El tamaño, forma, sustrato, interacción partícula-partícula y el ambiente químico afectan directamente a las propiedades ópticas de las NPs metálicas ya que la interacción de estas con la luz incidente provoca cambios en el PRS [40].

Gracias a las propiedades ópticas altamente controlables de las NPs se obtienen aplicaciones interesantes de las mismas, por mencionar algunas, está el sensado químico y biológico [44].

### A.1. EFECTO DEL TAMAÑO EN EL PRS DE LAS NPs:

El coeficiente de extinción responsable del espectro de UV-Vis de las NPs metálicas, presentan contribuciones de dispersión y absorción electrónica. El efecto de dispersión se vuelve el más importante con partículas grandes. Mientras que para las NPs metálicas con menos de 30 nm de diámetro (NPs pequeñas), el proceso de dispersión es insignificante, y la partícula absorben principalmente la energía de la luz en SPR o transiciones electrónicas [40].



Para NPs con diámetros menores a 10 nm, las colisiones entre electrones con la superficie de la partícula se vuelven importante, provocando un ensanchamiento en el SPR, así como corrimiento al azul.

Sin embargo, cuando la esfera crece, el desplazamiento de la nube de electrones con respecto a los núcleos ya no es uniforme, por lo que hay una distribución de carga en la superficie que se puede describir mediante momentos multipolares, como se muestra en la figura 1.8 (b). Cuando esto sucede, el espectro de absorción muestra más de una resonancia y por lo tanto el espectro se hace más ancho asimétrico, menos intenso y con efectos de dispersión [39].

## **A.2. EFECTOS DE FORMA EN EL SPR:**

La forma de las NPs metálicas afecta fuertemente al SPR. Algunas de las formas que presentan las NPs son: icosaedros, decaedros, cúbica centrada en las caras y cubos [39] con vértices definidos o truncados. La relación entre el plasmón superficial y la morfología de cada NPs puede ser establecida. Las siguientes figuras nos muestran el coeficiente de extinción para las NPs cúbicas y decaedrales (diámetro 4.5 nm). El resultado nos muestra la fuerte dependencia del plasmón superficial con la forma de las nanopartículas (Figura 1.17) [40].

## Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

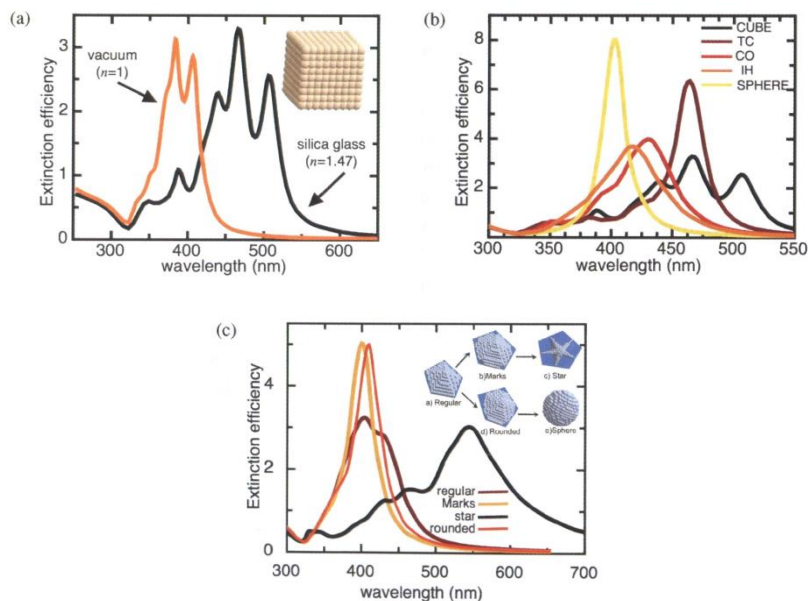


Figura 1.17: a) Nanopartículas de plata cúbicas de 4.5 nm de diámetro. (b) placa cubica, cubo truncado (TC), cubohectaedral (CO), icosaedro (IH) y esfera. (c) decaedros regulares y morfologías truncadas [40].

### A.3. EFECTO DEL SUSTRATO EN EL SPR:

El ambiente en la solución es un factor que modifica el PRS. Se ha demostrado que el PRS sufre desplazamiento con el cambio de las propiedades dieléctricas del medio que las rodea. En particular, el PPS en el medio con  $n > 1$  tiene un corrimiento al rojo con respecto a las que están al vacío [39].

### A.4. EFECTO DE INTERACCIÓN PARTÍCULA-PARTÍCULA:

La interacción entre NPs es una parte importante en cuanto a las propiedades de estas. Tanto el ancho como la frecuencia del PRS dependen de la distancia entre partículas. Se ha demostrado que cuando nanopartículas esféricas están alineadas en una dirección formando una cadena, la simetría del sistema se rompe, y se pueden encontrar diferentes modos de luz polarizada (del lado paralelo y

transversal de la cadena). Cuando el campo externo es paralelo, polariza las partículas de tal forma que el campo local inducido es en la misma dirección que el campo aplicado y en contra del campo de restauración, por lo que disminuye la frecuencia del PS (corrimiento al rojo). Cuando la interacción es transversal a la cadena, polariza el campo local inducido en contra del campo aplicado, pero en la misma de las fuerzas de restauración, por lo que se incrementa la frecuencia del PS (corrimiento al azul) [39,40, Tesis Maestría Luisa Elena Silva De Hoyos].

## **B. FLUORESCENCIA**

A fin de obtener una emisión de fluorescencia, los electrones necesitan ser excitados desde su estado basal hasta un estado máximo de excitación utilizando radiación electromagnética. Esta emisión puede ser alterada cuando el fluoróforo se encuentra cerca de una entidad que posee un campo electromagnético, como es el PRS. Se sabe que las NPs metálicas son buenos candidatos para ser tomados en cuenta como entidad [57]. Cuando el fluoróforo está a una distancia corta de la NPs metálica, los electrones del fluoróforo que participan en la excitación/emisión pueden interactuar con el campo eléctrico de la NPs. Esta interacción resulta en un cambio de nivel en la emisión de fluorescencia, que se ve como una disminución o mejora en la emisión.

Kang et al. (2011) reporta que los factores principales que pueden afectar a la fluorescencia mediante la cercanía de una NPs son: (1) el campo plasmónico que se produce alrededor de la NPs con ayuda de una luz incidente, incrementa el radio de decaimiento de la excitación del fluoróforo, que también incrementa el nivel de emisión fluorescente. (2) La energía dipolar que se encuentra alrededor de la NPs reduce el rendimiento cuántico del fluoróforo, que da como resultado el decaimiento de la fluorescencia [58].

La espectroscopia de fluorescencia se puede utilizar en aplicaciones de sensado, debido a su alta sección transversal de emisión. Esta emisión se puede ver afectada por moléculas fluorescentes (colorantes) cuando están cerca de partículas que presentan PRS, como son las NPs, por esto es que las NPs presentan las propiedades óptimas para este tipo de aplicaciones [59, 69].

## 1.10. NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES COMO SENSORES DE IONES METÁLICOS EN AGUA

Dentro del amplio contexto de la nanotecnología, nanopartículas y nanoestructuras con varias propiedades especiales han sido desarrolladas para amplificar la sensibilidad de los sensores ya existentes, así como el diseño de nuevos tipos de sensores.

En particular, las aplicaciones en bioquímica y medicina son beneficiadas por el desarrollo de los sensores en diagnóstico de enfermedades, detección in-vivo o imagenología, seguimiento celular, monitoreo de enfermedades patógenas, progreso en terapia, así como la detección de diferentes contaminantes del agua. Debido a su síntesis relativamente sencilla, una gran área superficial y su maleabilidad fisicoquímica, las nanopartículas son uno de los enfoques más prometedores de la nanotecnología para estos desafíos. Un enfoque es el de las nanopartículas metálicas que presentan plasmón de resonancia superficial localizado (PRSL).

PRSL es asociado a las oscilaciones colectivas de los electrones libres de un gas. El PRSL de las nanopartículas de metales nobles como oro y plata se encuentran en la zona visible e infrarrojo cercano, haciéndolas adecuadas como sensores en esta ventana espectral. La frecuencia de resonancia depende del tamaño, geometría, composición, así como del ambiente dieléctrico alrededor de las NPs. Uno de los efectos más notables del PRSL es la fuerte asociación electromagnética del campo-cercano (FE), la magnitud mejora varias órdenes de magnitud y localización espacial en la escala nanométrica.

FE juega un papel importante en la absorción, reflexión, los procesos de dispersión Raman y de fluorescencia de las moléculas localizadas cerca de las NPs metálicas y así es de alta relevancia para implementaciones prácticas en sensores o en dispositivos micro-ópticos, los cuales hay mostrado su capacidad de detección de diferentes objetivos, como son moléculas, células, virus y iones metálicos [19-22,36].

### 1.10.1. SENSADO

#### A) SENSORES COLORIMÉTRICOS Y RPSL:

Estos dispositivos se basan en la observación de cambios de color debido a la interacción entre anión – catión, para el monitoreo de las reacciones colorimétricas y para detección de metales. Fundamentalmente el reconocimiento molecular implica la interacción entre moléculas: formación de enlaces, interacciones ácido-base, puentes de hidrógenos, interacciones dipolar y multipolar, acomplejamiento, interacciones Van Der Waals y adsorción física [22].

Los ensayos plasmónicos colorimétricos basados en el cambio de color que ocurre en la solución de las NPs se da cuando hay un cambio de estado individual a uno de agregación, mediado por la acción de diferentes analitos. La alta excitación sección transversal de las NPs de Au y Ag en la zona visible es de gran utilidad para los análisis colorimétricos y RPSL, incluso los basados en detección a simple vista [19,22].

Estos sensores miden los cambios en el índice de difracción causados por alteraciones en la estructura de los alrededores de una superficie metálica [23]. RPSL como ya se mencionó depende del tamaño, forma y composición de las NPs, así como de la constante dieléctrica del medio, la distancia interpartícula y la polarización de la luz incidente. Por lo tanto, estos parámetros han ido analizados para las aplicaciones de sensado utilizando PRSL.

Las estrategias de sensado vía RPSL (desplazamientos o cambios) son muy atractivas porque su implementación es relativamente fácil y utilizar la instrumentación es relativamente sencillo. RPSL por lo general se mide por el espectro de extinción usando un espectrofotómetro UV-Vis. Los sensores nanoplasmónicos pueden trabajarse directamente en solución o en un sustrato.

Las técnicas utilizadas para detectar iones metálicos involucran el uso de métodos espectrofotométricos con el uso de cromóforos y análisis de ICP (Inductively Coupled Plasma). Aunque existen diferentes cromóforos que sirven para la detección de iones metálicos, muchos de estos se disuelven en disolventes orgánicos, lo que limita su aplicación.

## Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

Por lo anterior, la búsqueda de métodos alternativos de detección es importante. Uno de estos métodos está basado en el plasmón superficial de las nanopartículas de oro y plata. Las interacciones electrostáticas de los iones metálicos con los grupos carboxilo en la superficie de las nanopartículas y la unión de los hidrógenos entre las moléculas unidas a esta superficie provocan el cambio de color en las soluciones (Figura 1.18, 1.19 y 1.20) y el aumento de intensidad y corrimiento del plasmón superficial característico de las nanopartículas (Figura 1.21) [19,26].

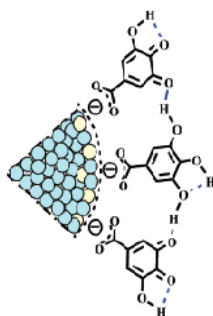


Figura 1.18: Diagrama de unión entre la nanopartícula y el ion metálico [26]



Figura 1.19: Nanopartículas de Oro [26]

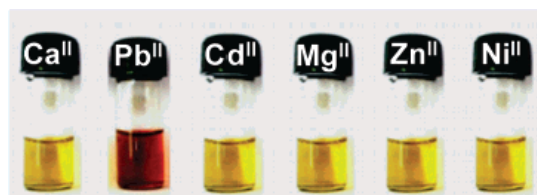


Figura 1.20: Nanopartículas de Plata con diferentes volúmenes de iones metálicos [26]

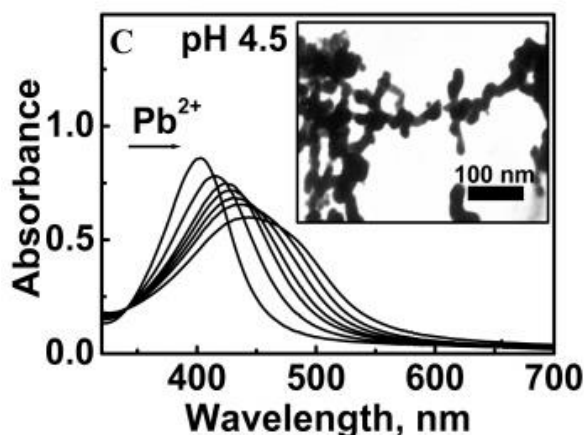


Figura 1.21: Espectro de absorción de nanopartículas de plata con iones de plomo [26].

Para que las nanopartículas puedan ser usadas como sensores es importante tomar en cuenta que los cambios de longitud de onda del plasmón superficial o de la dispersión sea monitoreada en función del cambio químico y físico de la superficie de las nanopartículas. Así, la alta sensibilidad de la respuesta óptica, (plasmón superficial o dispersión), a los cambios en los índices de refracción en los alrededores es deseada. Se han llevado a cabo diferentes experimentos teóricos con nanopartículas metálicas con diferentes geometrías para así encontrar la mejor configuración para realzar la sensibilidad del plasmón superficial, ya que se ha reportado que la sensibilidad de la longitud de onda de resonancia está relacionada con los parámetros geométricos [26,27].

Joseph Kirubakaran y colaboradores, han utilizado nanopartículas de plata para la detección de iones  $Cu(II)$  en solución. Además, han utilizado el extracto de *Azadirachta indica* para la síntesis de las nanopartículas de plata, que posteriormente las tiñen con el colorante rodamina 6G para así notar el cambio de color en la solución con mayor facilidad. Ellos proponen que el mecanismo de sensado de los metales pesados se lleva a cabo por medio de dos pasos: el primero implica la fijación de las moléculas de tinte (Rh6G) sobre la superficie de las nanopartículas. El segundo paso es remplazar las moléculas de tinte por los iones metálicos, al momento de liberar las moléculas de tinte provocan un cambio visual colorimétrico logrando que el sensado de  $Cu(II)$  sea más sencillo. Rh6G es color morado, cuando entra en contacto con las nanopartículas de plata pierde su color y la solución retiene

el color de las nanopartículas, la adición de los iones de Cu(II) y al adherirse a la superficie de las nanopartículas, la Rh6G regresa al color su color original característico [28].

Chao Wang y colaboradores utilizaron nanopartículas de oro como sensores de contaminantes en agua; para lograr que la evaluación sea viable, las técnicas de análisis deben ser fáciles de operar, con un mínimo de preparación en la muestra. Los sensores basados en nanopartículas de oro tienen el potencial de detectar toxinas, metales pesados y contaminantes orgánicos e inorgánicos en agua con una alta sensibilidad y rapidez. Se espera que jueguen un papel importante en el monitoreo del medio ambiente [29].

### **A.1) DETECCIÓN POR CAMBIOS DE ÍNDICE DE REFRACCIÓN:**

Los cambios en el medio alrededor de las NPs pueden inducir un desplazamiento del PRSL, debido a su alta sensibilidad en el índice de refracción. El desplazamiento es proporcional al cambio del índice de refracción en el ambiente dieléctrico que rodea a la nanopartícula. Algunos de los procesos asociados con los cambios en el índice refractivo, tales como adsorción molecular y reacciones químicas pueden ser monitoreadas a través de la evaluación en la posición del PRSL. La sensibilidad hacia la adsorción de una molécula depende en el tamaño o masa y número de moléculas que cubren la superficie. Si la longitud del plasmón decrece, la distancia entre la superficie del plasmón y la molécula también debe ser considerada. Las nanopartículas pequeñas muestran un decaimiento menor en longitud, los valores significativos pueden ser obtenidos si las moléculas están localizadas a una distancia corta. Ahora bien, grandes desplazamientos en el PRSL han sido observados cuando la banda de adsorción del adsorbente (cromóforos) se superpone con la nanopartícula. Los sensores ya existentes que utilizan PRSL pueden detectar uniones estáticas y dinámicas en eventos en tiempo real por lo tanto han sido aplicados a varios procesos, incluyendo la detección en gas, los cambios en las proteínas, entre otros.



## **A.2) DETECCIÓN DE MOLÉCULAS POR AGREGACIÓN:**

Cuando dos nanopartículas esféricas individuales están cerca una de la otra, se acoplan una con la otra debido a la interacción de sus dipolos y forman un dímero. El dímero acoplado muestra una resonancia adicional a energías más bajas, la cual depende fuertemente del espacio entre NPs (Figura 1.22). Cuando la distancia disminuye el campo eléctrico (FE) se hace más fuerte y confinado, dando como resultado un desplazamiento al rojo del plasmón, así como un ensanchamiento de este, la extensión del desplazamiento depende de la fuerza de acoplamiento del plasmón la cual está determinada por la distancia y ángulo entre las nanopartículas adyacentes. Esto puede ser observado por el cambio de color en la solución [19,30].

La teoría existente y los estudios experimentales nos dicen que las propiedades ópticas (cambio de color y PRSL) de NPs acopladas depende de si estas NPs son esféricas o no esféricas. En general, la suspensión de NPs esféricas con un diámetro de 10 – 50 nm muestran un color rojo rubí, mientras que los agregados tienen color púrpura o azul.

Por otro lado, el color de las AgNPs cambia de un color amarillo a café, naranja a verde cuando hay agregados, y el color resultante depende de la distancia interpartícula y del tamaño de la NPs. Por lo tanto, uno puede diseñar sensores plasmónicos colorimétricos de tal manera que los analitos o iones induzcan agregación de las NPs plasmónicas mediante interacciones electrostáticas de las uniones hidrogeno. Esta detección colorimétrica es rápida, simple y portable. Sin embargo, es difícil implementar una determinación cuantitativa del analito mediante la detección a simple vista. La agregación de NPs plasmónicas muestra una mejora en la dispersión debido al aumento de tamaño de la partícula lo que las hace buenas para una detección basada en dispersión.

Porque el aumento de dispersión depende de la cantidad de agregados, en principio se puede monitorear el aumento con respecto a la concentración del analito, para lograr una determinación cuantitativa [19,67].

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

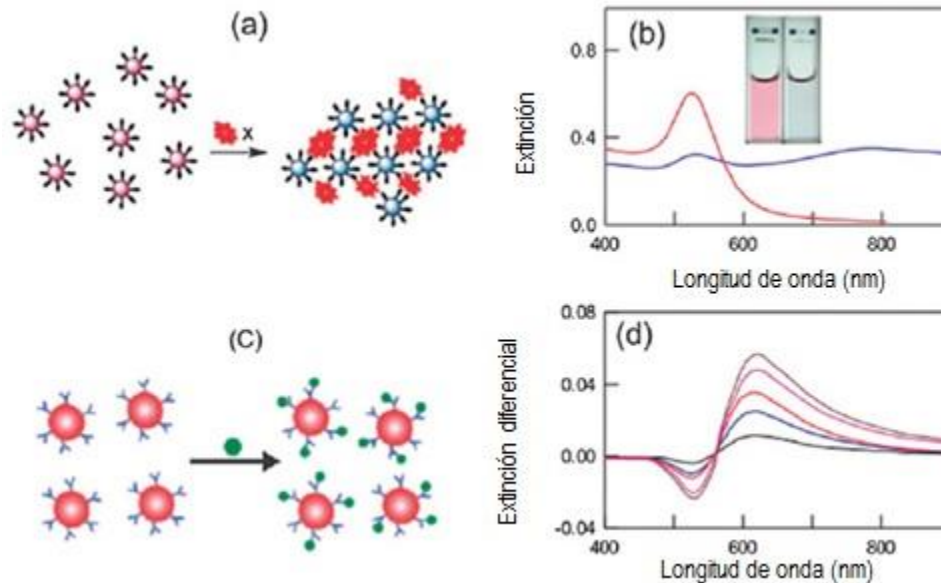


Figura 1.22: Esquema de funcionamiento de detección [17]

## 1.11. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EN DISPOSITIVOS PARA SENSADO

Uno de los desafíos en la fabricación de dispositivos plasmónicos es lograr que estos materiales pasen del laboratorio al mundo real. Con esta perspectiva, el término de dispositivo nanoplasmonico se refiere a las nanopartículas plasmónicas que se encuentran soportadas (impregnadas) en sustratos sólidos para el uso de sensores. Hay una variedad de métodos como son la funcionalización química o técnicas litográficas pueden ser utilizadas para inmovilizar la nanopartícula plasmónica uniformemente en un sustrato convencional como son los sustratos de vidrio, cuarzo y silicón (estos no son flexibles en uso estándar) pero los sustratos deben ser flexibles y fácilmente procesables para formar un sensor plasmónico de bajo costo y con aplicación diaria [31,37, 68].

### **A) SUSTRATOS PLASMONICOS FLEXIBLES PARA SENSADO:**

Como ya se mencionó el concepto de “sustratos plasmónicos flexibles” se refiere a nanopartículas plasmónicas (metales como Au y Ag) impregnadas en sustratos sólidos flexibles. Tales sustratos presentan 5 principales ventajas sobre sustratos convencionales rígidos basados en vidrio que han sido usados, en términos de costo y procesabilidad. Los sustratos flexibles pueden ser usados, por ejemplos como empaques, pueden ser envueltos alrededor de sustratos no planos, o como hisopos para coleccionar muestras en heridas. Además, los métodos de sensado que pueden ser aplicados con tales sustratos flexibles son no invasivos, lo que puede hacerlos muy útiles en análisis de pigmentos, como por ejemplo en pinturas para evitar daño.

El concepto de plasmónicos flexibles ha surgido de la fabricación de electrónicos y fotónicos flexibles los cuales se espera que jueguen un papel importante en la próxima generación de dispositivos electrónicos. La investigación sobre dispositivos plasmónicos flexibles es relativamente nueva y rápidamente avanza hacia la fabricación de dispositivos plasmónicos de bajo costo en su aplicación en la vida diaria. En el futuro, se espera que los plasmónicos flexibles puedan ser combinados con electrónicos de nueva generación con diversas funciones en el mismo dispositivo. En general, el costo de cualquier sensor plasmónico depende de diversos factores como son los materiales, el proceso de fabricación, tiempo y escala, así como de la eficiencia del sensor. Algunos de los sustratos flexibles que se utilizan para impregnarlos con nanopartículas plasmónicas de bajo costo son: papel filtro, nanofibras, elastómeros, plásticos, nanotubos de carbono y grafeno.

Se ha utilizado material orgánico para la síntesis y estabilización de nanopartículas simultáneamente, aprovechando la estructura de polímeros naturales como la celulosa y la goma arábica, donde los grupos hidroxilo y los oxígenos no solo sujetan a los iones metálicos en su estructura por interacciones ion-dipolo, sino que también estabilizan a las nanopartículas debido a las fuertes interacciones de estos con los átomos de la superficie, esto se ha llevado a cabo utilizando reductores químicos [32].

## **B) SUSTRATOS HÍBRIDOS FLEXIBLES DE CELULOSA (PAPEL) CON NPs**

### **PLASMONICAS:**

El papel ha sido ampliamente usado como material de soporte flexible en varios dispositivos como son los supercapacitores, dispositivos electrónicos, etc, con la ventaja de su fácil fabricación. Además de ser un material con un precio accesible que el de otros sustratos, el papel es amigable con el medio ambiente y biodegradable. Algunos de los dispositivos de sensado utilizando papel ya están en el mercado como: el papel pH y sensores de gas. Conociendo el éxito de estas aplicaciones el interés por la fabricación de sustratos plasmónicos flexibles de bajo costo usando celulosa (papel) con nanopartículas ha crecido en interés.

Hay diferentes formas de lograr la impregnación de las nanopartículas plasmónicas (Ag y Au) en la celulosa (papel) un ejemplo de es la por medio de la irradiación de un pulso laser de una película gruesa de plata que esta inicialmente depositada en el papel por medio de pulverización catiónica. Este método permite controlar la densidad de la partícula, así como el tamaño y por lo tanto sus propiedades ópticas, tan solo con la variación de los pulsos laser. Este método nos proporciona la oportunidad de utilizar estos sustratos en detección colorimétrica de biomoléculas y iones, buscando simplemente el cambio de color del sustrato.

Otro procedimiento de obtención es en solución. Por ejemplo, la síntesis *in situ* de nanopartículas de metales nobles (Ag, Au, Pd, Pt) en papel poroso. En este tipo de síntesis, el papel fue primero incubado en la solución precursora del ion metálico, para que el ion sea adsorbido en el papel, el cual fue inmerso en la solución reductora para que los iones adsorbidos fueran reducidos. Esta síntesis *in situ* también se puede llevar a cabo en un solo paso por medio de sonicación de la solución metálica en presencia del papel filtro. La distribución de las nanopartículas en el papel poroso puede ser controlada con el tiempo de sonicación. Los grupos hidroxilo presentes en la celulosa (papel) pueden estabilizar las nanopartículas *in situ* (Figura 1.23) [31,32].

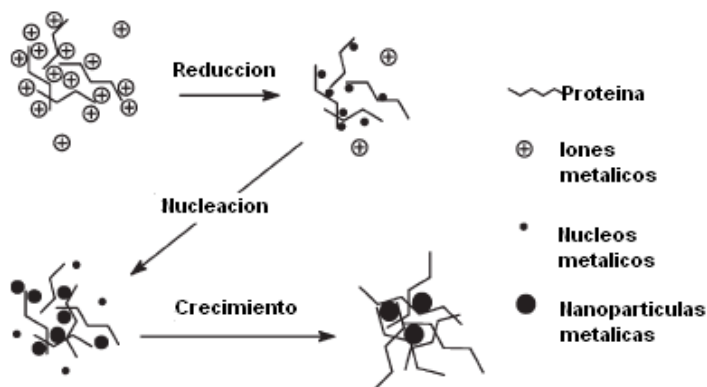


Figura 1.23: Proceso biológico de formación de nanopartículas [31,32]

### C) OTROS SUSTRATOS:

Se ha observado que el uso de polímeros en la síntesis de nanopartículas de oro y plata a temperatura ambiente sin la adición de agentes reductores, los polímeros no solo son capaces de reducir iones metálicos, sino que también protegen a las nanopartículas en solución, logrando que más estabilidad.

Los llamados biocompuestos, representan un nuevo grupo de materiales nanoestructurados, formados por la combinación de polímeros naturales y sólidos inorgánicos y muestran al menos una de las dimensiones en la escala nanométrica. Estos materiales híbridos pueden mejorar la estructura y propiedades funcionales.

Algunas de las matrices que se pueden utilizar son el almidón y la goma arábica. La estructura polimérica de las moléculas de almidón contiene hidrogeno unido a los anillos amilopectina, los cuales son capaces de plegarse alrededor de las nanopartículas previniendo su agregación [33]. Entre los polímeros naturales se incluyen: proteínas, ácidos nucleicos, celulosa (polisacáridos), hule (poliisopreno), entre otros.

## Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

Junhui He y colaboradores, han obtenido nanopartículas metálicas en fibras porosas de celulosa. La estructura nanoporosa y la alta densidad de oxígeno (éter e hidroxilos) en la fibra celulosa constituye un nanoreactor efectivo para la síntesis in-situ de las nanopartículas metálicas. Los nanoporos son esenciales para la incorporación del ion metálico y la reducción dentro de la fibra celulósica, así como también para la remoción de subproductos innecesarios de la fibra. El oxígeno del éter y el grupo hidroxilo no solo sirven para anclar el ion metálico en la fibra celulosa, vía interacciones ion-dipolo, pero también para estabilizar a las nanopartículas metálicas gracias a la fuerte unión (interacción) con los átomos en su superficie [34].

La síntesis directa de nanopartículas en matrices solidas ha atraído mucho interés en términos de aplicaciones prácticas. Por ejemplo, las nanopartículas de platino (Pt) soportadas en una matriz de carbón han sido aplicadas como soportes para catálisis.

La celulosa es un carbohidrato natural rico en oxígeno (polisacárido) que consiste en unidades de anhidroglucosa unidas por oxígeno para formar una cadena linear. La fibra de glucosa natural tiene una estructura porosa y está compuesta de microfibras de 10 – 30 nm de ancho que tienen conexiones tridimensionales entre ellas. Tienen un área superficial específica de 30 – 55 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>[33].

Zhiming Liu y colaboradores, han obtenido placas de celulosa conductoras interconectadas con redes de nanopartículas de oro, obtenidas por medio de roteo-baño de N-metilmorfolina-N-oxido/dimetil sulfoxido viscoso en la celulosa, seguido de una inmersión en las nanopartículas de oro en solución. El proceso de regeneración resulta en una matriz libre de defectos con propiedades ópticas y eléctricas. Las placas retienen su integridad mecánica y exhiben conductividad dependiendo de la cantidad de nanopartículas. Los materiales compuestos por celulosa tienen prospectos de aplicación en distintas áreas, como son: en la textil y del papel, pero también en avances tecnológicos y aplicaciones que incluyen componentes microelectrónicos, catálisis y sensores [35].

Además, Hong Dong y colaboradores han obtenido nanofibras de nylon 6 impregnadas con nanopartículas metálicas (Ag, Au y Pt). La formación de estas nanopartículas sobre nanofibras de

## Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

nylon 6 se llevó a cabo controlando las interacciones interfaciales de unión del hidrógeno. Las nanopartículas fueron sintetizadas en un medio acuoso usando citrato de sodio como agente estabilizante. La nanofibra de nylon 6 producida por electrorrotación fue inmersa en una solución de nanopartículas metálicas con un pH ajustado. El factor clave que determina esta formación es la unión del hidrógeno con los grupos amino del nylon 6, así el ácido carboxílico que se encuentra estabilizando a la nanopartícula metálica. La formación depende fuertemente del pH ya que afecta la protonación de los ácidos carboxilo en la superficie de la nanopartícula. Las nanofibras soportadas con nanopartículas de plata han presentado actividad antibacterial contra *Escherichia coli* [33].

# **CAPÍTULO 2**

# **JUSTIFICACIÓN,**

# **HIPÓTESIS Y**

# **OBJETIVOS**



## 2.1. JUSTIFICACIÓN

La contaminación es un cambio indeseable en las características generales y específicas del ambiente; puede ser física, química o biológica y tener lugar en el aire, agua y suelo, y evidenciarse en la flora y fauna; puede influir de manera diversa en la salud y las actividades del ser humano y los organismos vivos, además de deteriorar el entorno y provocar su desequilibrio. Es, por tanto, importante implementar medidas para que el impacto nocivo al medio ambiente sea minimizado, aunque lo deseable es que sea nulo.

Los metales pesados se encuentran entre los contaminantes más importantes de aguas superficiales y subterráneas. Son elementos extremadamente tóxicos, los cuales pueden dañar seriamente a la flora y fauna, causando serios trastornos a los ecosistemas. Por lo que la pronta detección y eliminación de estos contaminantes de aguas residuales es importante para proteger la salud de los organismos vivos, así como del ser humano.

Se han utilizado técnicas para la detección de metales pesados en las que se involucran técnicas analíticas y métodos espectrofotométricos que utilizan cromóforos. La mayoría de estos cromóforos son solubles en compuestos orgánicos, lo que limita su aplicación. Por lo que el uso de una técnica de detección visual sería relevante. Actualmente, los materiales metálicos nanoestructurados, y en particular las nanopartículas de metales nobles (oro y plata) presentan características óptimas para poder emplearse como materiales funcionales con propiedades fisicoquímicas excelentes para catalizar y detectar iones metálicos u otras sustancias orgánicas e inorgánicas que contaminan los mantos acuíferos.

Es por ello que, en este trabajo de investigación, se propone utilizar nanopartículas de oro y plata en fase líquida, obtenidas por bio-síntesis para la detección de iones metálicos tóxicos de soluciones acuosas (sensores colorimétricos y por resonancia plasmónica superficial).

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

Así como las nanopartículas soportadas en un sustrato celulósico, obteniendo un sensor sólido de fácil y rápida aplicación para la detección de metales en soluciones acuosas.

## 2.2. HIPÓTESIS

Es posible obtener nanopartículas de oro y plata utilizando extractos acuosos de *Camellia sinensis* y *Citrus paradisi* como bioreductores, así como soportarlas en celulosa para emplearlas como sensores específicos de iones metálicos en soluciones acuosas.

### **2.3. OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar sensores líquidos y sólidos de iones metálicos en medio acuoso basados en nanopartículas de oro y plata obtenidas por bioreducción y soportadas en celulosa.

## 2.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obtener nanopartículas de oro y plata por bioreducción utilizando los extractos acuosos de *Camellia sinensis* y *Citrus paradisi*.
2. Evaluar la influencia de la concentración y temperatura en la forma, tamaño y distribución de las nanopartículas.
3. Caracterizar las nanopartículas y los bionanocompósitos obtenidos utilizando la Espectroscopia de UV-Vis, Microscopia Electrónica de Transmisión, Microscopia Electrónica de Barrido, Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X, espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X.
4. Evaluar la aplicación de las nanopartículas de oro y plata, así como los bionanocompósitos como sensores de iones metálicos en fase líquida.
5. Evaluar los resultados obtenidos para comprobar la veracidad de la hipótesis, establecer conclusiones y realizar tanto el trabajo de tesis como los artículos científicos correspondientes.

# **CAPÍTULO 3**

# **MATERIALES,**

# **REACTIVOS,**

# **SÍNTESIS Y**

# **TÉCNICAS DE**

# **CARACTERIZACIÓN**

### 3.1. MATERIALES, REACTIVOS

El nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) y el ácido tetracloroaurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) se compró en Sigma-Aldrich. El agua deionizada se obtuvo en la Facultad de Química UAEM. Cloruro de plomo ( $\text{PbCl}_2$ ), cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2$ ), cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), cloruro de estroncio ( $\text{SrCl}_2$ ), cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ), cloruro de magnesio ( $\text{MgCl}_2$ ), cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) se obtuvieron en Sigma-Aldrich. Los reactivos adquiridos son de pureza analítica y fueron empleados sin purificación adicional. *Camellia sinensis* (Té Verde) 1 g. *Citrus paradisi* (cascara de toronja) 10 g.

### 3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

#### 3.2.1. PREPARACIÓN DE EXTRACTO DE *Camellia sinensis*

1 g de *Camellia sinensis* se puso a hervir por 20 min en 100 mL de agua deionizada, se dejó enfriar para después filtrarlo al vacío dos veces. El extracto obtenido se utilizó 24 h después de preparado.

#### 3.2.2. PREPARACIÓN DE EXTRACTO DE *Citrus paradisi*

10 g de cascara de *Citrus paradisi* se pusieron a hervir por 20 min en 90 mL de agua deionizada, se dejó enfriar para después ser filtrado con manta de cielo y posteriormente al vacío. El extracto obtenido se utilizó después de una hora de preparado.

#### 3.2.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE AuNPs Y AgNPs USANDO EXTRACTO ACUOSO DE *Camellia sinensis* y *Citrus paradisi*

Se prepararon soluciones acuosas de  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{HAuCl}_4$  (5 mL cada una), de concentración  $10^{-3}$  M, se agregaron volúmenes definidos del extracto (2 – 4 mL para plata; 0.2 - 0.4 mL para oro) y se aforaron con agua desionizada a un volumen de 20 mL para soluciones de plata y 10 mL para soluciones de oro. Estas soluciones se analizaron por espectroscopia UV-Vis durante 24 h. Los intervalos en que se

analizaron son 0.5 h, 1 h, 1.5 h, 2 h, 3 h, 4 h y 24 h; las nanopartículas metálicas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión (MET), para conocer su tamaño y forma. Por medio del patrón de difracción de área selecta conocemos la fase cristalina de la muestra. Mientras que por espectroscopia IR se estudiaron los grupos funcionales tanto del extracto acuoso como de las NPs. Por último, se utilizó la microscopía electrónica de barrido (MEB) para conocer la composición elemental por medio de EDS, así como obtener mapeo elemental de los compósitos.

### **3.2.4. BIOSÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS A 60 °C**

Se prepararon soluciones acuosas de  $\text{AgNO}_3$  con concentración  $10^{-3}$  M, la síntesis se llevó a cabo a 60 °C. Se siguió el mismo procedimiento de aforo, análisis y caracterización que las biosíntesis anteriores.

### **3.2.5. EVALUACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS COMO POSIBLES SENSORES DE IONES METÁLICOS EN AGUA**

Se prepararon las soluciones acuosas de los metales siguiendo la metodología anterior, se analizó mediante espectroscopia de UV-Vis durante 24 h, en cuanto aparese el plasmón superficial característico de las nanopartículas metálicas, se adicionaron las soluciones acuosas de iones metálicos (Pb(II), Cu(II), Sr(II), Mg(II), Ca(II), Zn(II), Hg(II)) con una concentración de  $10^{-3}$  M, se hicieron lecturas de UV-Vis a diferentes tiempos esperando un cambio de color en las soluciones y un desplazamiento en el plasmón superficial. Para las AuNPs se utilizó la microscopía de fluorescencia; para el análisis de sensado (utilizando Rh6G), estos análisis se llevaron a cabo en laboratorio de Fotomedicina, Biofotónica y Espectroscopia Láser de Pulsos Ultracortos, Facultad de Medicina.

### **3.2.6. OBTENCIÓN DEL BIOCOMPOSITO**

La obtención del biocompósito se llevó a cabo a través de una bio-reducción (*Camellia sinensis* y *Citrus paradisi*) de precursores metálicos ( $\text{HAuCl}_4$ ) en un material celulósico. Los materiales nanoestructurados obtenidos fueron evaluados como sensores sólidos de iones metálicos en agua.



Se colocaron en el soporte celulósico (papel filtro). Se utilizaron rectángulos de 5 cm x 10 cm, estas fibras se depositaron en un vial con 5 mL de  $\text{HAuCl}_4$  + 0.4 mL de *Camellia sinensis*, se dejaron en reacción por 4 h. Terminando el tiempo se dejaron secar a temperatura ambiente. Los compósitos se analizaron por espectroscopia UV-Vis de sólidos a las 24 h de reacción. Por último, se utilizó la microscopia electrónica de barrido (SEM) para conocer la composición elemental por medio de EDS, así como obtener mapeo elemental de los compósitos.

### **3.2.7. EVALUACIÓN DE BIOCOMPOSITOS COMO POSIBLES SENSORES DE IONES METÁLICOS EN AGUA**

Los bionanocompósitos se pusieron en contacto con soluciones de iones metálicos ((Pb(II), Cu(II), Sr(II), Mg(II), Ca(II), Zn(II), Hg(II)) con concentraciones conocidas ( $10^{-3}$  M) para evaluar la capacidad de detección de estos contaminantes en solución. Los biocompósitos se analizaron por Espectroscopia UV-Vis después de que entraron en contacto con los diferentes iones para conocer los elementos presentes en el mismo (se utilizó EDS). Por último, se obtiene el mapeo elemental del biocompósito.

## **3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

### **3.3.1. ESPECTROSCOPIA DE UV-Vis:**

El análisis de UV-Vis NIR fue hecho a temperatura ambiente y 60 °C dependiendo de experimento, en el espectrofotómetro, Marca: Lambda 650 Perkin- Elmer con resolución de 1 nm. Se utilizaron celdas de cuarzo para el estudio. El barrido se hizo desde 300 a 700 nm. Las NPs de plata presentan un PRS característico entre 400 a 430 nm, mientras que la de oro presenta SPR en 500 a 600 nm. Después de preparar las soluciones a estudiar mencionadas en 3.4 se sigue el avance de reacción sacando los espectros a diferentes tiempos: 0.5 h, 1.5 h, 2 h, 4 h y 24 h. Para estas lecturas utilizamos como base el blanco (aire). Se hizo modificaciones en las condiciones de reacción, en este caso fue el incremento de temperatura (60 °C) esto se hace para determinar con qué condiciones se obtienen

rangos de tamaño lo más estrechos posible. Las muestras a diferentes temperaturas son analizadas con UV-Vis a los tiempos arriba mencionados. Después de calibrar el espectrofotómetro, se corre una línea base utilizando el blanco. Es necesario limpiar las celdas entre muestras, (con agua deionizada), para tener un resultado más exacto. De igual manera los biocompósitos fueron analizados por Espectroscopia UV-Vis para sólidos, mediante una lectura a las 24 h de obtención. Con un espectrofotómetro Marca: Lambda 35 de Perkin-Elmer con esfera de integración (UV-Vis de sólidos) con resolución de 1 nm. Se utilizan celdas de cuarzo para el estudio. El barrido se hace desde 300 a 700 nm.

### **3.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)**

Las muestras para el estudio de MET se prepararon poniendo una gota de la suspensión coloidal de nanopartículas de plata en rejillas de cobre revestidas con carbón, se dejaron secar por un periodo promedio de 24 h, estas deben estar cubiertas para evitar la contaminación de estas por el ambiente. Las lecturas de MET fueron hechas a las 24 h de reacción de las muestras elegidas. Se hicieron rejillas para las muestras a temperatura ambiente y a 60 °C. Después de comprobar la presencia del Plasmon Superficial de las muestras se hicieron los análisis en el Microscopio Electrónico de Transmisión, MARCA: JEOL, MODELO: 2010 operado a 200 kV y con filamento de LaB<sub>6</sub> del Centro Conjunto de Investigación Química Sustentable UAEM UNAM.

### **3.3.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)**

Esta técnica servirá para la detección de estructuras moleculares, identificación de sustancias puras y enlaces formados, conocer la composición estructural de la matriz celulosa, sus grupos funcionales, composición antes y después del contacto con las soluciones de los iones de metales pesados, así como, reconocer los grupos funciones que interactúan con los iones de los metales y los grupos funcionales que fijan a las nanopartículas al soporte. Se deja secar las muestras a temperatura ambiente, posteriormente se separa la muestra del vial en el que se dejó secar y se lleva en un vial

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

pendorf a análisis con espectroscopia infrarrojo con accesorio ATR (Attenuated Total Reflection), Marca: Bruker, Modelo: Tensor 27.

### **3.3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)**

Esta técnica proporcionará información morfológica y estructural de los bionanocompósitos. Para preparar las muestras se dejan secar sobre un envase de vidrio hasta obtener polvos, estos polvos se ponen sobre cinta carbón en un soporte especial para SEM. El análisis se llevó a cabo en el equipo Marca: JEOL JSM-6510LV; voltaje de aceleración de 1 a 30 kV, filamento de tungsteno, cuenta con detectores de electrones secundarios y retrodispersos, con alto vacío, resolución de 5 nm. Magnificación de 30x a 3000,000x.

### **3.3.5. ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS):**

Con esta herramienta se obtuvo la composición química elemental de los bionanocompósitos observados en el Microscopio Electrónico de Barrido. Se lleva a cabo la preparación de la muestra mencionada en el índice 4.4 acoplado a detector de rayos X, para hacer análisis químico por medio de Dispersión de Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV.

# **CAPÍTULO 4**

# **RESULTADOS Y**

# **DISCUSIÓN**

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. *Camellia sinensis*

#### 4.1.1. AgNPs

##### 4.1.1.A. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE AgNPs USANDO EXTRACTO ACUOSO DE *Camellia sinensis*

La síntesis de nanopartículas empieza después de añadir el extracto acuoso de *Camellia sinensis* a la solución de  $\text{AgNO}_3$  con una concentración  $10^{-3}$  M. Después de una hora de reacción hay un cambio de color amarillo claro a café corroborando la síntesis de las Ag-NPs (Figura 4.1 (inserto)). El cambio de color en la reacción no solo corrobora la obtención de las NPs sino que también se debe a la excitación de las vibraciones del PRS de las NPs (Figura 4.1). Esto ocurre cuando las NPs pasan de ser partículas individuales para formar agregados o hay un cambio en la forma y tamaño de esta, esto hace que el PRS sufra acoplamientos, así como corrimiento al rojo o azul dependiendo de los cambios [22].

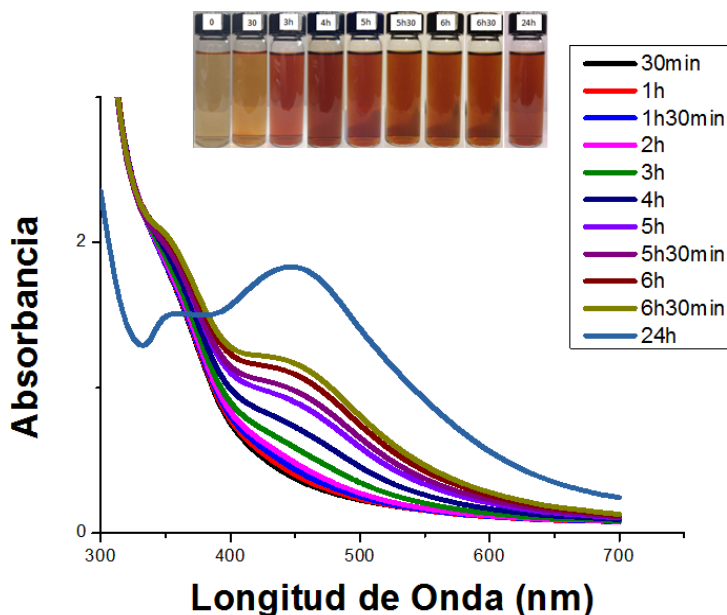


Figura 4.1. Espectros de absorción UV-Vis de AgNPs (4 mL de *Camellia sinensis*). (Inserto) Coloración de las soluciones de las AgNPs a diferentes tiempos (0 min a 24h).

El cambio de color ocurre porque las moléculas activas presentes en el extracto acuoso de *Camellia sinensis* reducen los iones metálicos de plata a AgNPs. La intensidad y el cambio de color tienen relación con el tiempo de reacción, la cantidad de las NPs obtenidas, la forma y el tamaño de estas [22].

Se obtuvieron espectros de UV-Vis de las NPs obtenidas con 2, 3 y 4 mL de extracto acuoso de *Camellia sinensis* y 5 mL de una solución  $\text{AgNO}_3$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) a diferentes intervalos de tiempo. Las AgNPs obtenidas de esta reacción presentan dos fuertes plasmones de resonancia magnética (SPR) centrados en 448 y 352 nm para la reacción de 2 mL de extracto (Figura 4.2 A), 448 y 350 nm para la reacción con 3 mL de extracto (Figura 4.2 B) y por último 448 y 351 nm para la reacción con 4 mL de extracto (Figura 4.2 C).

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

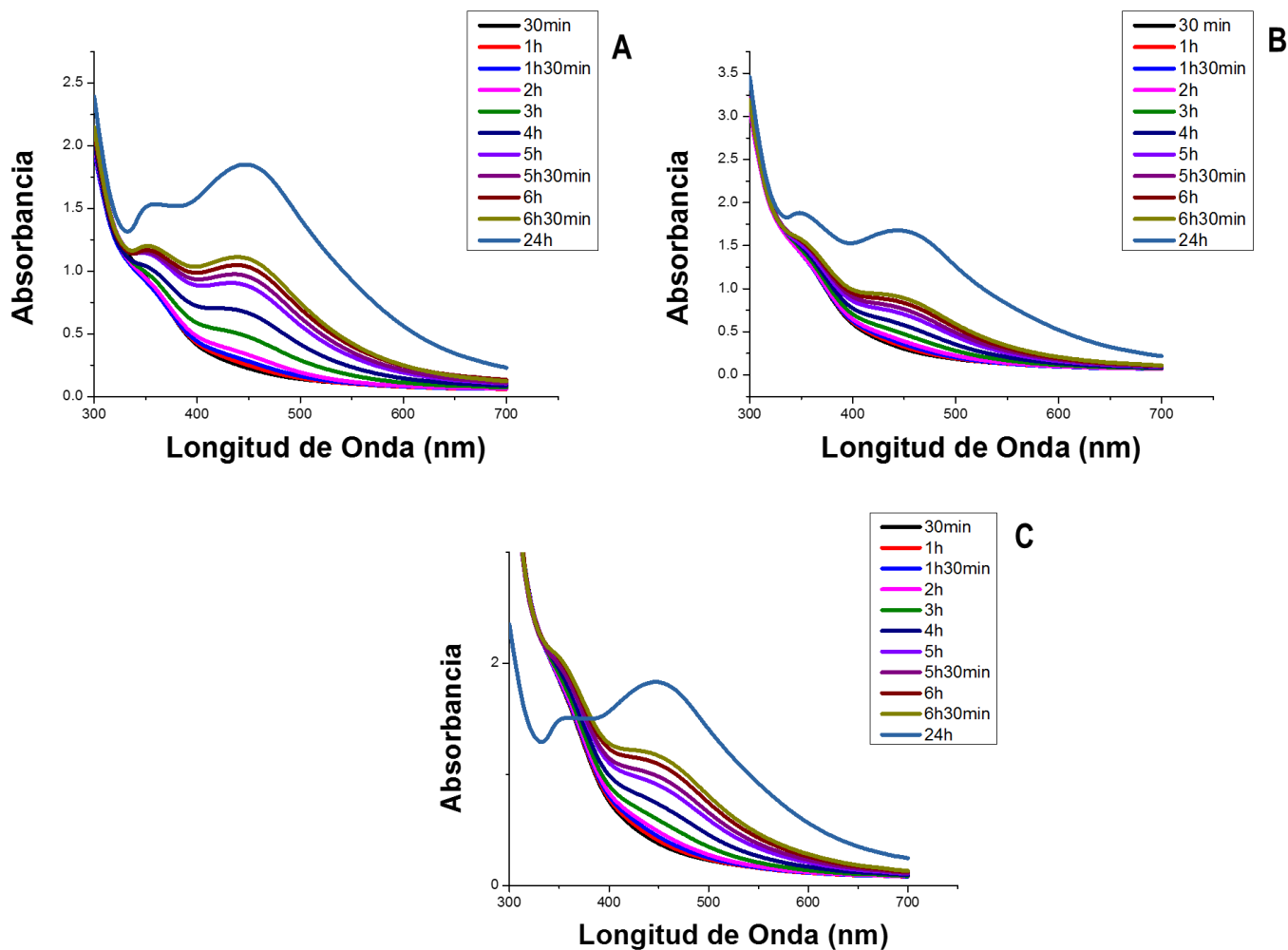


Figura 4.2: A) Espectros de absorción UV-Vis de AgNPs con 2 mL de extracto de *Camellia sinensis* a diferentes tiempos. B) Espectros de absorción UV-Vis de AgNPs con 3 mL de extracto de *Camellia sinensis* a diferentes tiempos. C) Espectros de absorción UV-Vis de AgNPs con 4 mL de extracto de *Camellia sinensis* a diferentes tiempos.

Las AgNPs exhiben propiedades ópticas únicas y sintonizables. También exhiben una banda de extinción, en o cerca de rango visible del espectro (esta característica no se presenta en los materiales en bulto), esta banda se atribuye al plasmón de resonancia superficial localizada (PRSL), mejor conocidas como excitaciones de plasmones superficiales localizados (también conocidos como plasma polaritones. Las características de esta resonancia se ven afectados por el tamaño, forma y sustrato de las NPs, así como los efectos de acoplamiento entre plasmones en una muestra.

La longitud de onda, la intensidad y la forma de la banda del PRSL son sensibles a cambios en las propiedades dieléctricas que los rodean, incluyendo cambios inducidos por unión de otras moléculas a la estructura metálica, entre otras. Esto se explica ya que las condiciones de resonancia ocurren cuando la frecuencia de la luz incidente iguala la frecuencia de oscilación de los electrones conductores bajo la influencia de un campo electromagnético. La posición y el ancho de la banda dependen del tamaño, forma y ambiente químico de la NPs, como ya se ha mencionado anteriormente. En NPs esféricas con tamaño aproximado de 40 nm los electrones se mueven en una fase sobre un plano de excitación, que se conoce como el límite cuasi-estático, y la resonancia se da por un modo dipolar. En partículas de mayor tamaño, los efectos de retardación se vuelven más importantes y los modos de mayor orden, como los cuadripolos [19].

Los grupos funcionales responsables de la reducción biológica de los iones de plata ( $Ag^+$ ) a AgNPs ( $Ag^0$ ) presentes en el extracto de *Camellia sinensis* fueron identificados utilizando espectroscopia IR (Figura 4.3).



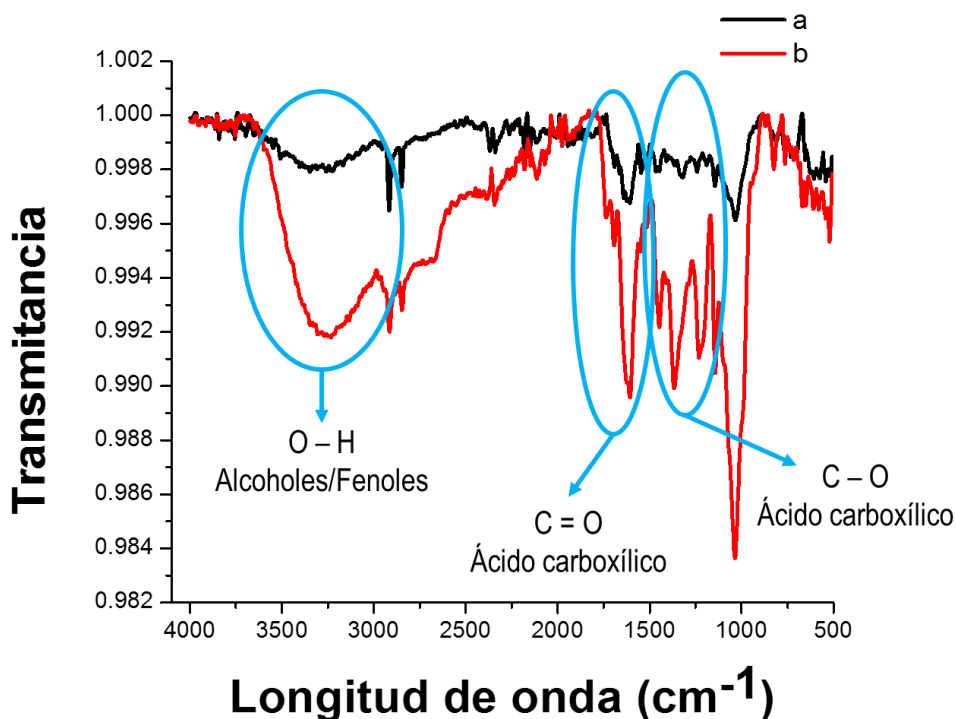


Figura 4.3. Análisis IR de: a) Extracto acuoso de *Camellia sinensis*, b) AgNPs

Se presentan fuertes picos de absorción en  $3349 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  por las vibraciones de tensión del O-H de los alcoholes/fenoles, los picos  $2917 \text{ cm}^{-1}$  y  $2848 \text{ cm}^{-1}$  por las vibraciones de tensión de C-H y una fuerte extensa de absorción en la región de  $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$  para las vibraciones de los grupos de un lado de C-OH y C-O-C de los enlaces glicosídicos. Picos característicos entre  $1690 \text{ cm}^{-1}$  para grupos carboxílicos, mientras que las extensiones simétricas y asimétricas de grupos carboxílicos presentes entre  $1607$  y  $1466 \text{ cm}^{-1}$ . Hay grupos carboxílicos presentes en el extracto.

Para el análisis estructural de las nanopartículas se utiliza la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). El análisis estructural se refiere a la estructura cristalina (patrón de difracción de área selecta y micrografías de alta resolución), forma y tamaño (micrografías de baja resolución). Una alícuota de

la solución de AgNPs se coloca sobre una rejilla de cobre, posteriormente se deja secar, las micrografías que se obtienen son a diferentes magnificaciones.

Las AgNPs obtenidas con 2 mL de extracto tienen forma esférica/esferoide, con un tamaño promedio de 17 nm, la mayor cantidad de nanopartículas tienen un tamaño de 17 nm y presentan un rango 3 y 27 nm (Figura 4.4 (A) e (Inserto de A)). La estructura cristalina que tienen estas AgNPs es FCC y gracias al patrón de difracción de área selecta sabemos que los planos correspondan a: anillo 1 - {111}, 2 - {200}, 3 - {220}, 4 - {311} y 5 - {331} (Figura 4.4 (B) e (inserto de B)).

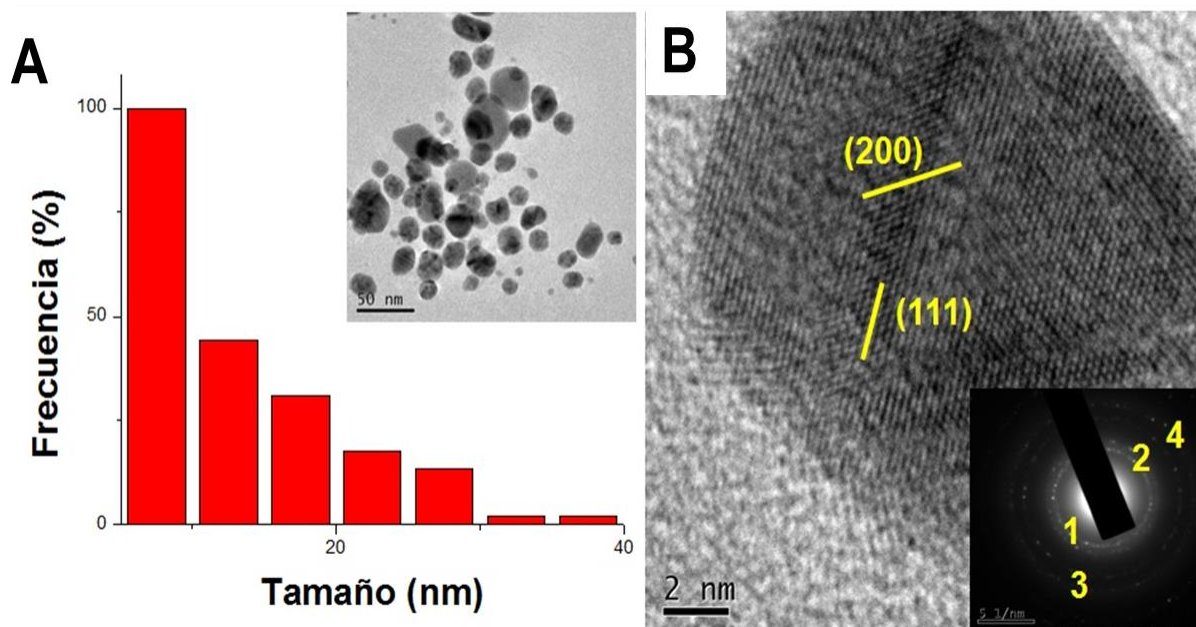


Figura 4.4: (A) Micrografía de AgNPs obtenidas con 2 mL de extracto acuoso de *Camellia sinensis*. (Inserto) Histograma. (B) Micrografía HRTEM de AgNPs obtenidas con 2 mL de extracto acuoso de *Camellia sinensis*. (Inserto) Patrón de difracción de área selecta.

En cuanto a las AgNPs obtenidas con 3 mL de extracto acuoso de *Camellia sinensis*, presentan una forma esférica/esferoide y triangular, con un tamaño promedio de 14 nm y presentan un rango de 2 y

32 nm (Figura 4.5 (A) e (inserto de A)). La estructura cristalina que tienen estas AgNPs es FCC y gracias al patrón de difracción de área selecta sabemos que los planos correspondan a: anillo 1 - {111}, 2 - {200}, 3 - {220}, (Figura 4.5 (B) e (inserto de B)).

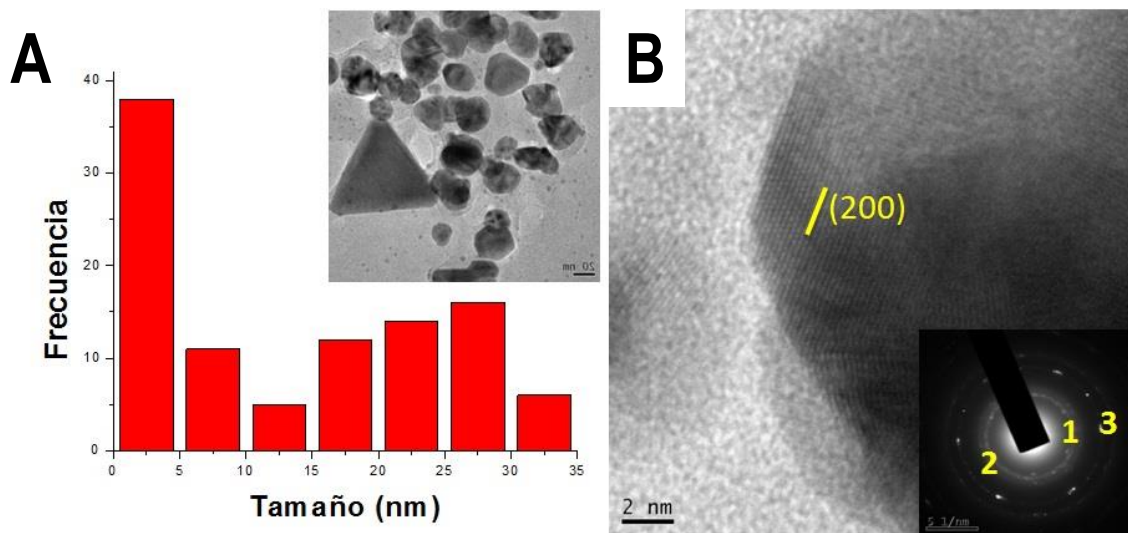


Figura 4.5: (A) Micrografía de AgNPs obtenidas con 3 mL de extracto acuoso de *Camellia sinensis*. (Inserto) Histograma. (B) Micrografía HRTEM de AgNPs obtenidas con 3 mL de extracto acuoso de *Camellia sinensis*. (Inserto) Patrón de difracción de área selecta.

Las AgNPs obtenidas con 4 mL de extracto tienen forma esférica/esferoide, con un tamaño promedio de 13 nm, la mayor cantidad de nanopartículas tienen un tamaño de 13 nm y presentan un rango 2 y 37 nm (Figura 4.6 (A) e (Inserto de A)), la mayor cantidad de NPs están en 6 a 9 nm. La estructura cristalina que tienen estas AgNPs es FCC y gracias al patrón de difracción de área selecta sabemos que los planos correspondan a: anillo 1 - {111}, 2 - {200}, 3 - {220} y 4 - {311} (Figura 4.6 (B) e (Inserto de B)).

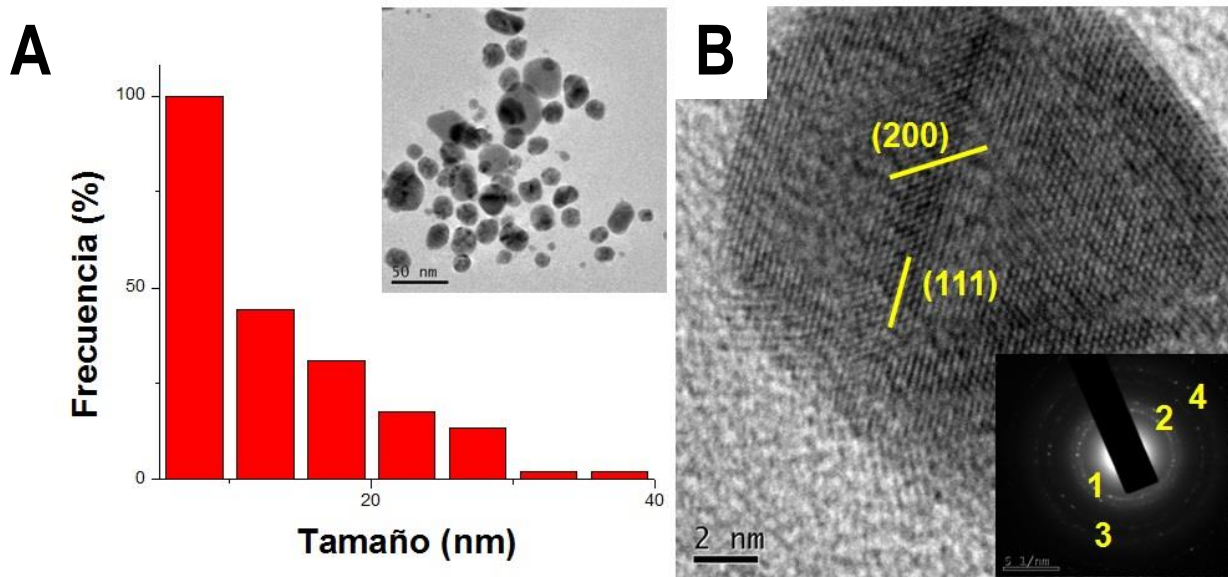


Figura 4.6: (A) Micrografía de baja resolución de AgNPs obtenidas con 4 mL de extracto acuoso de *Camellia sinensis*. (Inserto) Histograma. (B) Micrografía de alta resolución de AgNPs obtenidas con 4 mL de extracto acuoso de *Camellia sinensis*. (Inserto) Patrón de difracción de área selecta.

#### 4.1.1.B. EVALUACIÓN DE LAS NPs COMO POSIBLES SENSORES DE IONES METÁLICOS EN AGUA

Con un pH 5.2 los grupos carboxílicos de las biomoléculas que hacen el trabajo de agentes protectores están presentes en forma ionizada, lo que hace que se incrementen las interacciones electrostáticas con la superficie de las AgNPs. La adición de los iones  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , así como  $Hg^{2+}$  en la solución de las NPs resultan en un corrimiento batocrómico de la banda de absorción la cual se muestra en la figura 4.7, el corrimiento va de 431 a 441 nm con el ion  $Pb^{2+}$  mientras que con  $Hg^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  el plasmón desaparece.

Estos corrimientos de la banda del plasmón superficial y el cambio de color (Figura 4.7 (A), (B)) pueden ser atribuidas por la formación de agregados de AgNPs y los iones  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ . Se ha demostrado que la oscilación del plasmón superficial de nanopartículas metálicas que se encuentran en cercanía una de la otra se acopla. La nueva posición de la banda depende del número de nanopartículas que permanezcan juntas. Este fenómeno (corrimiento de la banda de plasmón superficial por agregación) ha sido utilizado para la detección de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Hg^{2+}$  (Figura 4.7 (A)).

Para confirmar que los iones metálicos inducen la formación de agregados, se llevó a cabo el análisis MET. En la presencia de  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  se observan agregados (Figura 4.7 (5 y 7 C)) con las AgNPs, mientras que, en ausencia de los iones, las nanopartículas están rodeadas de biomasa, como se muestra en la Figura 4.7 (1 C).

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

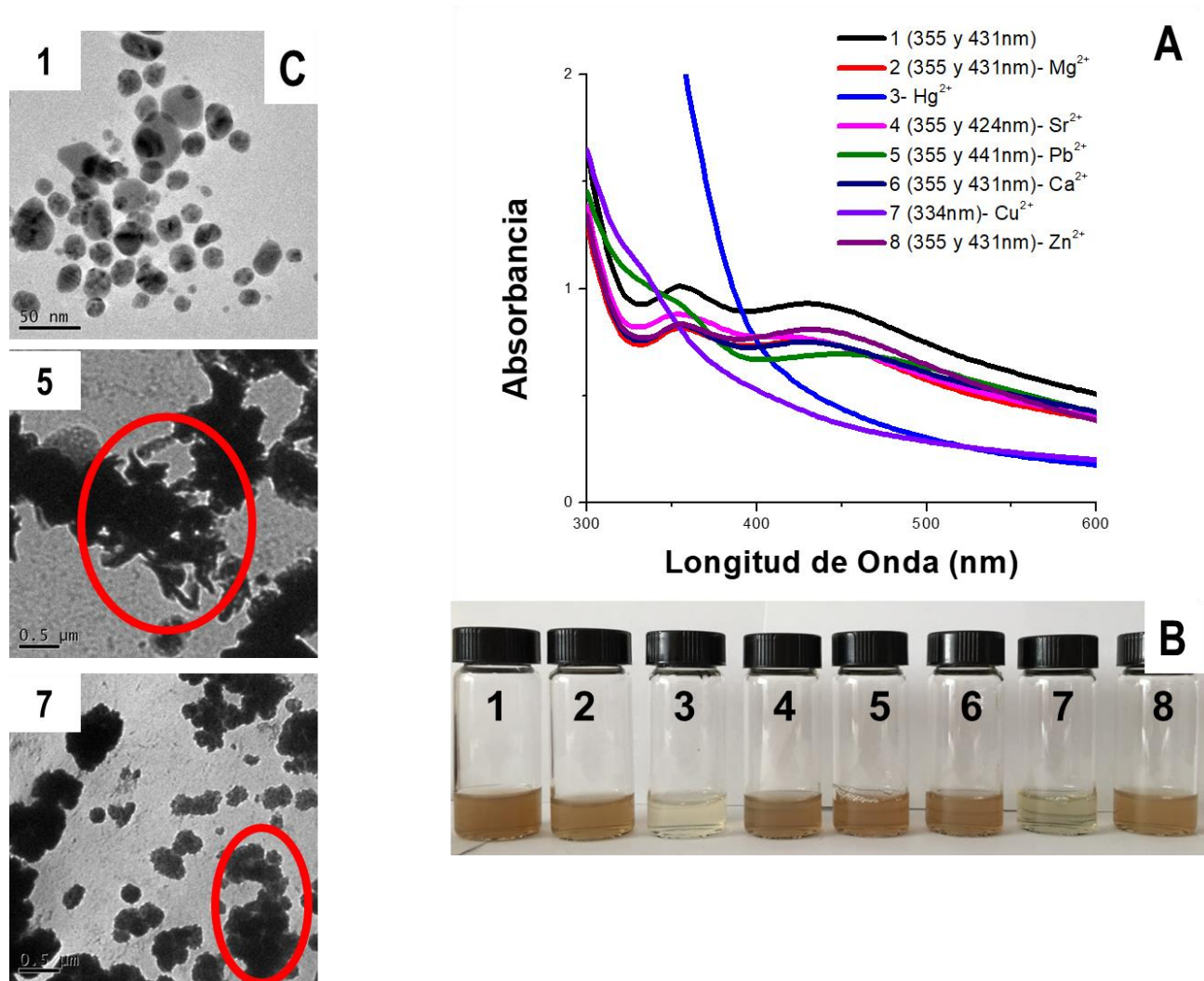


Figura 4.7: (A) Espectros de absorción UV-Vis de las AgNPs obtenidas con 4 mL de *Camellia sinensis* con diferentes iones metálicos ( $Mg^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ ). (B) Coloración de las AgNPs obtenidas con 4 mL de diferentes iones (1 -  $Mg^{2+}$ , 2 -  $Hg^{2+}$ , 3 -  $Sr^{2+}$ , 4 -  $Pb^{2+}$ , 5 -  $Ca^{2+}$ , 6 -  $Cu^{2+}$  y 7 -  $Zn^{2+}$ ) (C) Micrografías obtenidas por MET de (1) AgNPs4mL, (5) AgNPs4mL- $Pb^{2+}$  y (7) AgNps4mL- $Cu^{2+}$ .

## 4.1.2. AgNPs (60°C)

### 4.1.2.A. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE AgNPs USANDO EXTRACTO ACUOSO DE *Camellia sinensis* A 60°C

La síntesis de AgNPs inicia una vez que el extracto de *Camellia sinensis* se adiciona a un vial que contiene una solución con 5 mL de AgNO<sub>3</sub> y 2.5 mL de NH<sub>4</sub>OH (30 %), la reacción se lleva a cabo a 60°C ( $\pm 3$  °C). La solución cambia de color casi inmediatamente de color amarillo pálido a café claro, este cambio de color corrobora la formación de las nanopartículas. El cambio de color ocurre ya que las biomoléculas presentes en el extracto de *Camellia sinensis* reduce la plata a plata metálica para generar nanopartículas.

Como resultado, el plasmón de resonancia superficial ocurre cuando las AgNPs son irradiadas con luz visible. El pico máximo se presenta entre 394 – 400 nm, el ancho del plasmón indica la polidispersidad de las nanopartículas obtenidas. Estas nanopartículas exhiben propiedades ópticas únicas y sintonizables dependientes del tamaño, forma y ambiente químico (Figura 4.8).



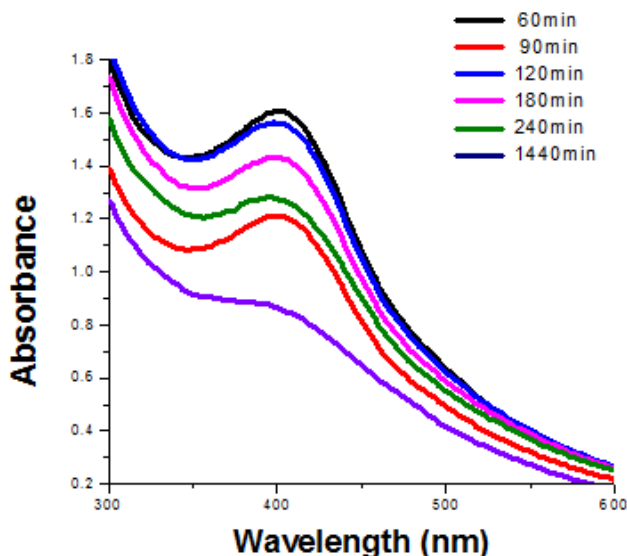


Figura 4.8: Espectros de absorción UV-Vis de AgNPs con 3 mL de extracto acuoso de *Camellia sinensis* a 60 °C a diferentes tiempos.

Se muestra los estudios de absorción de UV-Vis de las nanopartículas de plata a diferentes tiempos (Figura 4.8), esta muestra presenta el plasmón de resonancia superficial centrada en 400 nm desde 1 h hasta 4 h y a 392 nm a las 24 h. Al inicio de la reacción, hay una gran cantidad y forma irregular de NPs rodeadas por biomasa que proviene del extracto acuoso; ya que la reacción se lleva a cabo a 60°C la biomasa se degrada y presenta una mayor cantidad de sitios –OH y no suficientes agentes protectores –COOH, así que el proceso de crecimiento se lleva a cabo entre las AgNPs vecinas, esto explica el porque del ensanchamiento y la baja de intensidad del PRS.

La morfología, la polidispersidad y la estructura cristalina de las AgNPs biogénicas, este análisis se lleva a cabo por medio de la microscopía electrónica de transmisión (MET).



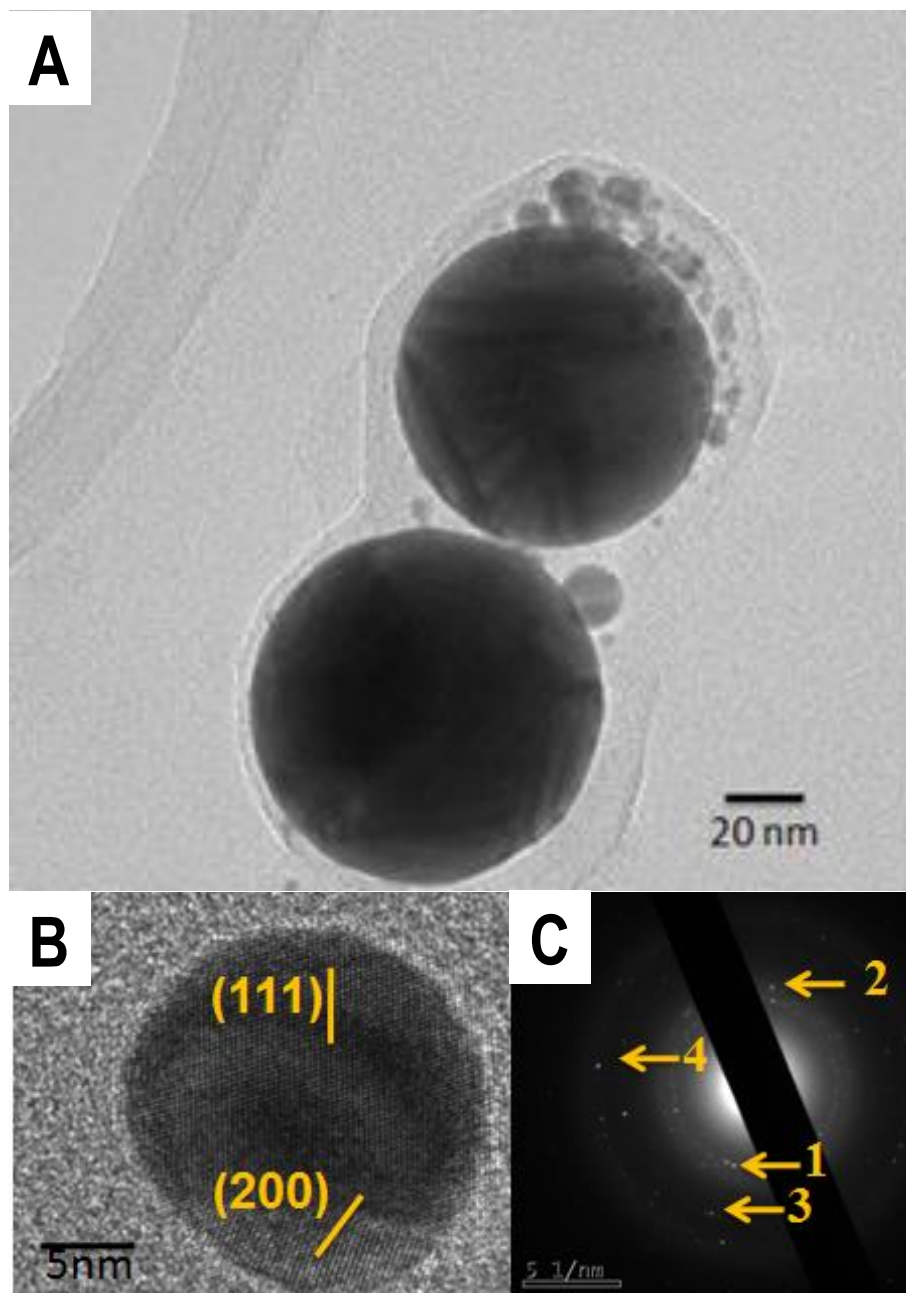


Figura 4.9: (A) Imágenes de MET. (B) Micrografías de HRTEM. (C) Patrón de difracción de área selecta de NPs obtenidas con 3 mL de extracto de *Camellia sinensis* a 60°C.

Con la figura anterior se puede observar la forma de las AgNPs las cuales en su mayoría son esféricas con un diámetro de 3 a 50 nm (Figura 4.9 (A)). Con la micrografía de alta resolución se demuestra que el crecimiento preferencial de la nanopartícula es en el plano (111) (Figura 4.9 (B)). Además, con el análisis del patrón de difracción de área selecta (SAED) se sabe la estructura cristalina de la nanopartícula la cual puede ser indexada como la estructura FCC. Con los anillos: 1, 2, 3 correspondientes con {200}, {220}, {222}, {400} (Figura 4.9 (C)).

#### **4.1.2.B. EVALUACIÓN DE LAS NPs COMO POSIBLES SENSORES DE IONES METÁLICOS EN AGUA**

##### **4.1.2. B.1. ESTUDIOS DE DETECCIÓN:**

Los grupos fenoles como el ácido gálico, catecol, epicatequina y sus derivados, los dos últimos presentes en el extracto de *Camellia sinensis*, son conocidos por formar complejos de coordinación con iones metálicos pesados. Los iones  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  tienen preferencia por la unión con el grupo carboxílico en los compuestos fenólicos. Se observa un decrecimiento en el plasmón superficial característico de las AgNPs cuando esta solución entra en contacto con la solución de los iones metálicos. Esto se puede explicar por la aparición de aglomerados de AgNPs con los iones metálicos provocando la formación de los complejos mencionados.

Estas nanopartículas con estables a pH 5.2, en este rango de pH los grupos carboxílicos de las biomoléculas que hacen el trabajo de agentes protectores están presentes en forma ionizada, lo que hace que se incrementen las interacciones electrostáticas con la superficie de las AgNPs. La adición de los iones  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  en la solución de las nanopartículas resultan en un corrimiento batocrómico de la banda de absorción la cual se muestra en la Figura 4.10 (A), el corrimiento va de 400 a 426 nm y de 403 a 412 nm para los iones plomo y cobre, respectivamente.

Estos corrimientos de la banda del plasmón superficial (Figura 4.10 (A)) y el cambio de color (Figura 4.10 (B)) pueden ser atribuidas por la formación de agregados de AgNPs y los iones  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ . Se ha demostrado que la oscilación del plasmón superficial de nanopartículas metálicas que se encuentran en cercanía una de la otra y se acopla. La nueva posición de la banda depende del número de nanopartículas que permanezcan juntas. Este fenómeno (corrimiento de la banda de plasmón superficial por agregación) ha sido utilizado para la detección de  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ .

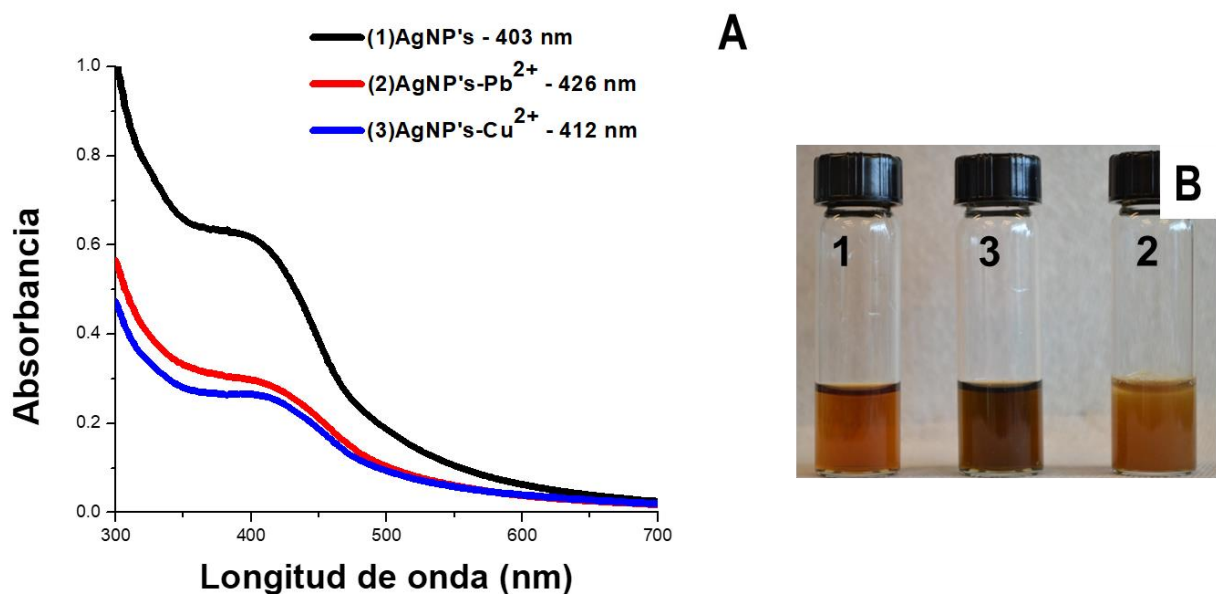


Figura 4.10: (A) Espectros de absorción UV-Vis de (1) AgNPs, (2) AgNPs después de adición de iones  $Pb^{2+}$ , (3) AgNPs después de adición de iones  $Cu^{2+}$ , máximo de absorbancia 400 nm, 126 nm y 412 nm, respectivamente. (B) Respuesta colorimétrica de (1) AgNPs, (2) AgNPs después de adición de iones  $Pb^{2+}$ , (3) AgNPs después de adición de iones  $Cu^{2+}$ .

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

Para confirmar que los iones metálicos inducen la formación de agregados, se llevó a cabo el análisis MET. En la presencia de  $Pb^{2+}$  (Figura 4.11 B)) y  $Cu^{2+}$  (Figura 4.11 C)) se observan agregados con las AgNPs, mientras que, en ausencia de los iones, las nanopartículas están rodeadas de biomasa, como se muestra en la Figura 4.11 (A). El ancho de las biomoléculas utilizadas como agentes protectores es de 4 a 12 nm.

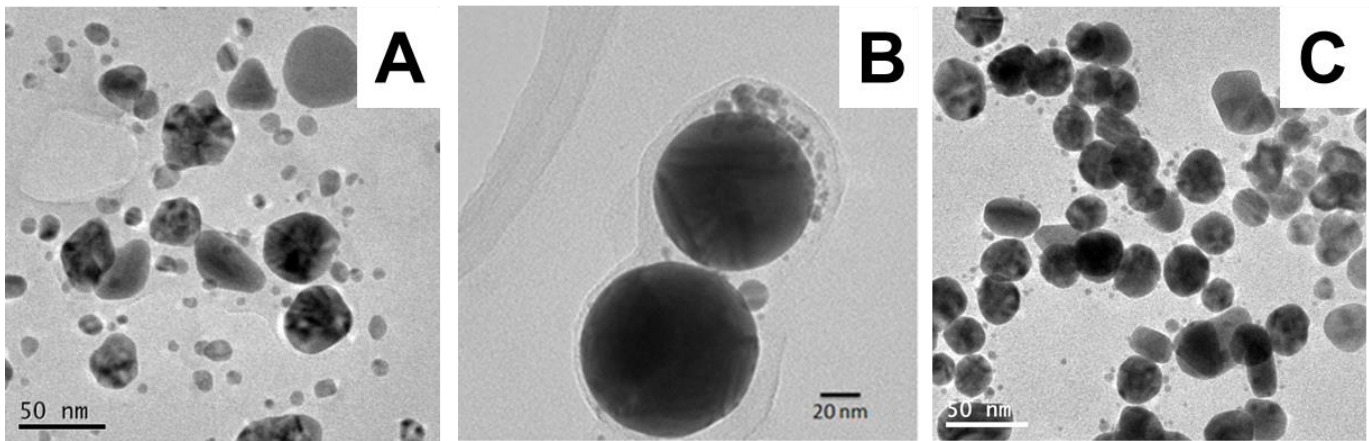


Figura 4.11: Micrografías obtenidas por MET de AgNPs: (A) Micrografías obtenidas por MET de AgNPs. (B) Micrografías obtenidas por MET de AgNPs después de la adición de iones  $Pb^{2+}$ . (C) Micrografías obtenidas por MET de AgNPs después de la adición de iones  $Cu^{2+}$ .

El acomplejamiento de los grupos hidroxilo de los polifenoles, de las biomoléculas que están presentes como agentes protectores de las nanopartículas, con los iones metálicos, son efectivos para traer las nanopartículas en proximidad hasta que el proceso de coalescencia empiece formando los agregados que se muestran en la Figura 4.11 (B) y (C). Esta proximidad induce el acoplamiento de la oscilación del plasmón, dando como resultado el corrimiento batocrómico de la banda plasmónica.

#### 4.1.2. B.2. ESTUDIOS DE SENSIBILIDAD

Para investigar el efecto de la sensibilidad de las AgNPs hacia los iones metálicos  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , las soluciones de plomo y cobre tienen una concentración de  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  M se adicionan a la solución de AgNPs (Figura 4.12 (A) y (B)). El grado de corrimiento del plasmón superficial depende de la concentración de los iones metálicos en la solución. Por ejemplo, la adición de  $Pb^{2+}$  ( $10^{-3}$  M) resulta en un corrimiento batocrómico de 14 nm, de 400 a 414 nm (Figura 4.12 (A)); mientras que con una concentración menor del ion el corrimiento decrece, de 400 a 411 nm y de 400 a 408 nm con una concentración de  $10^{-4}$  y  $10^{-5}$  M (Figura 4.12 (B)), respectivamente. Cuando la solución de  $Cu^{2+}$  con una concentración de  $10^{-3}$  M se utiliza, el corrimiento del plasmón es de 12 nm, por 400 a 412 nm. Mientras que con una menor concentración de iones el corrimiento disminuye, de 400 a 410 nm y desde 400 a 410 nm con una concentración de  $10^{-4}$  y  $10^{-5}$  M, respectivamente. Este comportamiento se debe a que entre más partículas estén cerca una de otra formando agregados el SPR sufre mayor corrimiento, es por esto que entre mayor sea la concentración de iones metálicos mayor es el corrimiento. Con más iones en la solución más NPs forman los agregados dando como respuesta un mayor corrimiento batocrómico del SPR [26].

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

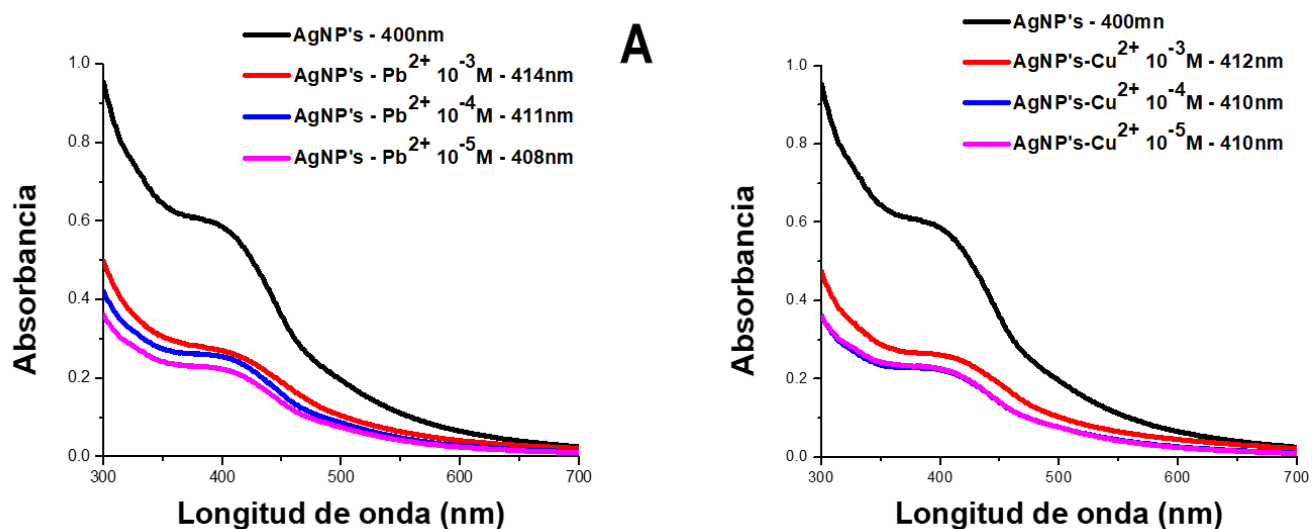


Figura 4.12: Corrimientos en el espectro de absorción UV-Vis de las AgNPs biogénicas después de la adición de diferentes concentraciones de iones metálicos (de 10<sup>-5</sup> a 10<sup>-3</sup> M). (A) Pb<sup>2+</sup> y (B) Cu<sup>2+</sup>.

En este estudio, la combinación de AgNPs y del colorante Rh6G actúa como sonda para la detección de los iones Pb<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>. Estos mecanismos de detección se llevan a cabo en dos pasos; el primer paso involucra la fijación de las moléculas de Rh6G en la superficie de las nanopartículas. El segundo paso es el remplazo del colorante por los iones metálicos, la liberación del colorante actúa como sensor colorimétrico; esta metodología hace más fácil la detección a simple vista de los iones Pb<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>, la Figura 4.13 (A) muestra los estudios de absorción UV-Vis de las soluciones acuosas de AgNPs, Ag-NPs-Rh6G, AgNPs-Rh6G-Cu<sup>2+</sup> y AgNPs-Rh6G-Pb<sup>2+</sup>. La solución de AgNPs muestra una sola banda centrada en 400 nm (Figura 4.13 (A) (B) (1)), mientras que con la combinación de AgNPs con el colorante Rh6G y con iones plomo y cobre, los espectros correspondientes muestran una doble absorción máxima que se puede atribuir a las AgNPs y al Rh6G, respectivamente (Figura 4.13 (A) (B) (2, 3 y 4)). La solución de AgNPs-Rh6G cambia de color naranja a amarillo cuando entra en contacto con la solución que proporciona los iones Cu<sup>2+</sup> (Figura 4.13 (B) (3)). Mientras la adición de los iones

plomo, que proporciona iones  $Pb^{2+}$ , tiene un cambio de color a verde y un precipitado color café claro (Figura 4.13 (B) (4)).

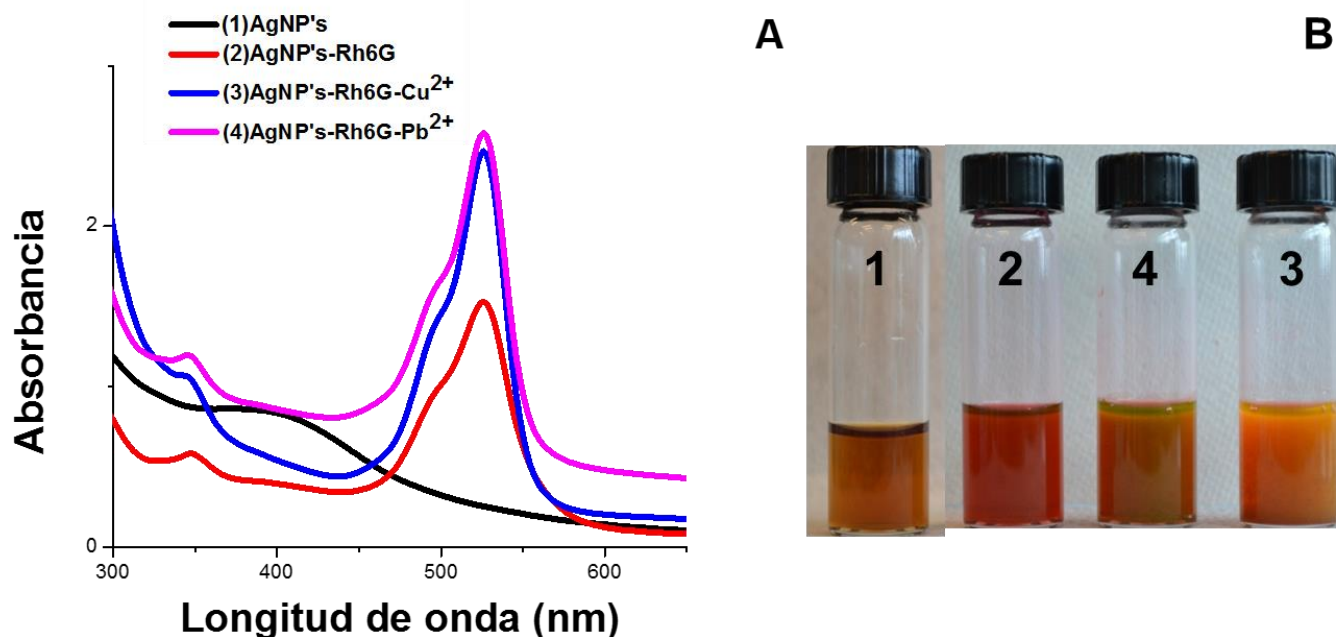


Figura 4.13: (A) Espectros de absorción UV-Vis de: (1) AgNPs, (2) Ag-NPs-Rh6G, (3) Ag-NPs-Rh6G- Cu<sup>2+</sup>, (4) Ag-NPs-Rh6G-Pb<sup>2+</sup>, (B) Coloración de (2) Ag-NPs-Rh6G, (3) Ag-NPs-Rh6G- Pb<sup>2+</sup>, (4) Ag-Nps-Rh6G-Cu<sup>2+</sup>

#### 4.1.2. B.3. ESTUDIOS DE FLUORESCENCIA:

Estudios de censado se evaluaron también utilizando espectrofotometría de fluorescencia utilizando al Rh6G como fluoróforo. El anclaje del colorante con la superficie de las AgNPs provoca el decremento de la emisión de fluorescencia esto es por la transferencia de energía que hay entre ellos, esto se puede observar en la Figura 7.14 (2). Este decrecimiento confirma la interacción entre la

superficie de la nanopartícula y el colorante. Después de la adición de los iones metálicos, la emisión de fluorescencia se restaura (Figura 4.14 (3,4)).

La restauración de la emisión de fluorescencia asegura una cierta liberación del colorante de la superficie de la nanopartícula provocado por los iones metálicos, y prueba, la habilidad de las AgNPs como sensores de los iones  $Pb^{2+}$  (Figura 4.14 (3)) y  $Cu^{2+}$  (Figura 4.14 (4)) [69].

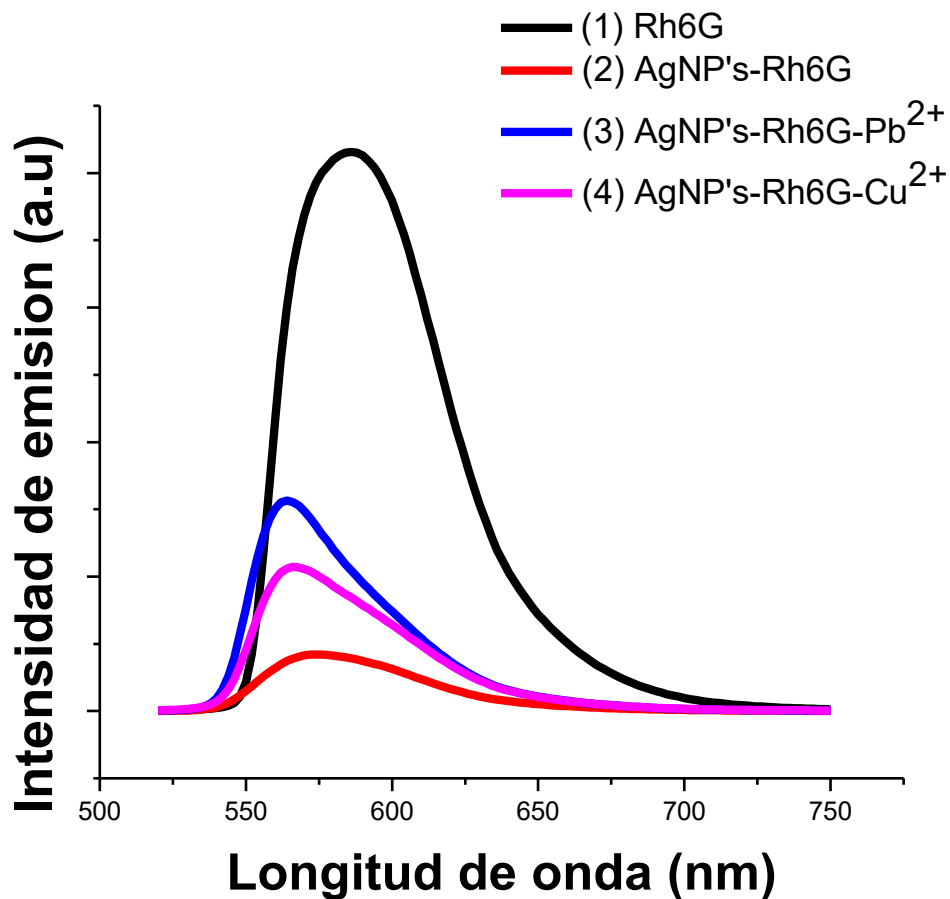


Figura 7.14: Espectro de fluorescencia de: (1) Rh6G, (2) Ag-NPs-Rh6G, (3) Ag-NPs-Rh6G-Pb<sup>2+</sup>. (4) Ag-NPs-Rh6G-Cu<sup>2+</sup>.



## 4.2. *Citrus paradisi*

### 4.2.1. AuNPs

#### 4.2.1. A. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE AuNPs USANDO EXTRACTO

#### ACUOSO DE *Citrus paradisi*

La obtención de AuNPs inicia cuando se adiciona el extracto acuoso de *Citrus paradisi* a una solución de  $\text{HAuCl}_4$  ( $10^{-3}$  M), esta reacción cambia de color amarillo pálido a morado (después de 1h de reacción) confirma la formación de las nanopartículas. El espectro de absorción UV-Vis obtenido se muestra en la figura 4.15. Muestra la banda de plasmón superficial característico centrado en 540 – 544 nm (Figura 4.15)

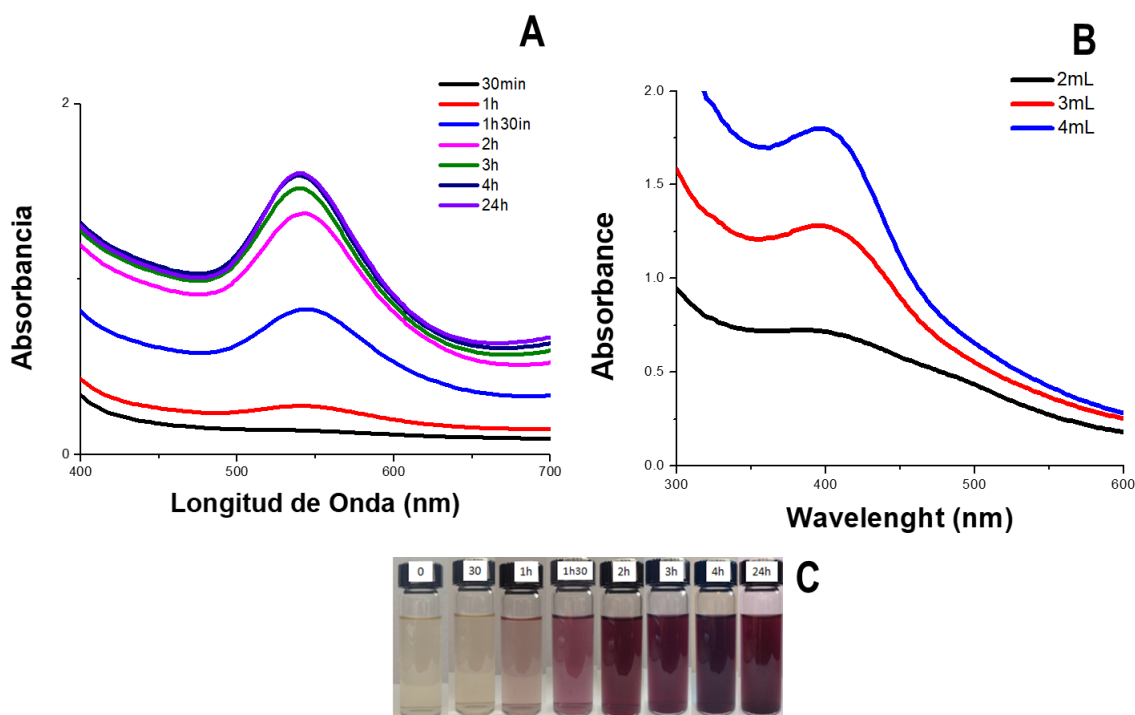


Figura 4.15: (A) Espectros de absorción UV-Vis de las AuNPs biogénicas usando 2 mL de extracto acuoso de *Citrus paradisi* a diferentes tiempos (30 min a 24 h). (B) Espectro UV-Vis de las nanopartículas biogénicas con diferentes cantidades de extracto (2, 3 y 4 mL). (C) Coloración de las soluciones de AuNPs a diferentes tiempos.

La cinética de formación de las AuNPs se sigue por la espectroscopia UV-Vis. El espectro obtenido se muestra en la Figura 4.15 (A). Se puede observar que la reacción conforme pasa el tiempo la intensidad de absorbancia incrementa lo que puede relacionarse con una mayor cantidad de nanopartículas (bandas en Figura 4.15 (A)), este comportamiento es característico de los agregados de nanopartículas o a estructura anisotrópicas cuando cambian sus dimensiones conforme el tiempo, el inserto en la figura 4.15 se muestran las fotografías de las nanopartículas en solución a diferentes tiempos de reacción, las soluciones coloidales muestran una variación de color (Figura 4.15 (C)). Se sabe que las AuNPs planas y esféricas absorben en la región NIR de espectro electromagnético. Por lo que, el ancho y corrimiento de la banda del SPR se relaciona con la forma y el tamaño de la partícula, respectivamente. En este caso las partículas obtenidas son esféricas y planas (triángulos y hexágonos) y con una mayor cantidad de extracto se obtiene una mayor cantidad de partículas. El tamaño de las nanopartículas esféricas incrementa mientras que el tamaño de los nanotriángulos disminuye, como se puede ver en la Figura 4.15 (A) (B) y Figura 4.17.

La Figura 4.15 (B) muestra el espectro de absorbancia UV-Vis de las AuNPs sintetizadas con diferentes cantidades de extracto acuoso de *Citrus paradisi*, obtenidos a las 24 h de reacción. Las partículas presentan una fuerte banda de absorción centrada en 540, 549 y 568 nm con 2, 3 y 4 mL respectivamente. Los corrimientos observados parecen estar en función de la cantidad de extracto utilizado en la reacción. Conforme la cantidad de extracto incrementa en el medio de reacción, hay un corrimiento a mayor longitud de onda y la intensidad de este disminuye, estos corrimientos se atribuyen al incremento de tamaño o a la formación de agregados. Ha sido probado experimentalmente que la oscilación del plasmón de resonancia superficial se acopla una particular con otra si están una cerca de la otra (Figura 4.16 (B)).

En la Figura 4.16 se muestran los espectros de absorbancia UV-Vis de las AuNPs obtenidas con 3 y 4 mL de extracto acuoso de *Citrus paradisi* a diferentes tiempos (Figura 4.16 (A) (C)). La obtención del plasmón indica la reducción de los iones de oro usando el extracto para formar las nanopartículas de oro. La obtención de los nanoplatos (triángulos) y esferas de oro se verifican utilizando MET. Se

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

observan AuNPs triangulares y hexagonales, así como nanopartículas esféricas (Figura 4.16 (B) inserto de B). El tamaño promedio de los nanotriángulos es de 75 a 325 nm (Figura 4.16 (D)).

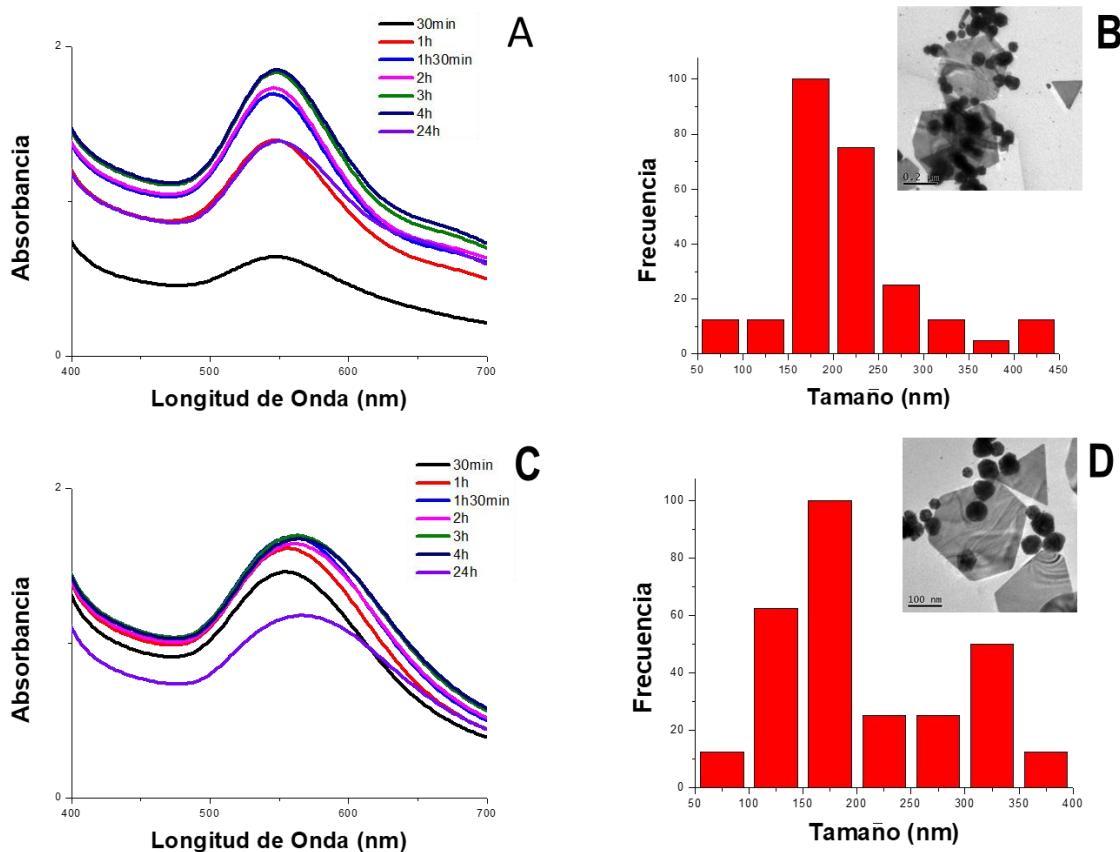


Figura 4.16: (A) Espectro UV-Vis de AuNPs biogénicas obtenidas con 3 mL de extracto a diferentes tiempos. (B) Histograma de AuNPs con 3 mL (Inserto) Imágenes MET de las AuNPs con 3 mL de extracto. (C) Espectro UV-Vis de AuNPs biogénicas obtenidas con 4 mL de extracto a diferentes tiempos. (D) Histograma de AuNPs con 4 mL (Inserto) Imágenes MET de las AuNPs con 4 mL de extracto.

En la Figura 4.17 se muestran las imágenes obtenidas por MET de las nanopartículas obtenidas con diferentes cantidades de extracto acuoso (*Citrus paradisi*). El análisis por MET revela la formación de partículas triangulares, esféricas y una pequeña cantidad de hexagonales (Figura 4.17 (A) (B) (C)). Un análisis más detallado muestra que la adición de 2 mL de extracto lleva a la formación de nanoestructuras de oro con una mayor polidispersidad y nanotriángulos grandes. Conforme la cantidad de extracto en la reacción incrementa a 3 mL, la polidispersidad disminuye (Figura 4.17 (D) (E) (F)). Sigue la misma tendencia con 4 mL de extracto (Figura 4.17 (G) (H) (I)), con el incremento de partículas triangulares en la solución la absorbancia máxima muestra un corrimiento batocrómico (Figura 4.17(B), banda azul y roja). Un análisis porcentual (Figura 4.17 (C) (F) (I)) de los triángulos formados en el medio de reacción en función de la cantidad de extracto acuoso muestra que a mayor cantidad de extracto se obtienen más partículas planas (triángulos) y presentan menor polidispersidad en la solución coloidal. El hecho de que el aumento de extracto lleve a un aumento de partículas planas se refleja en el espectro de absorción UV-Vis, ya que muestra un aumento de intensidad y un corrimiento batocrómico en la banda (Figura 4.16 y Figura 4.17).

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

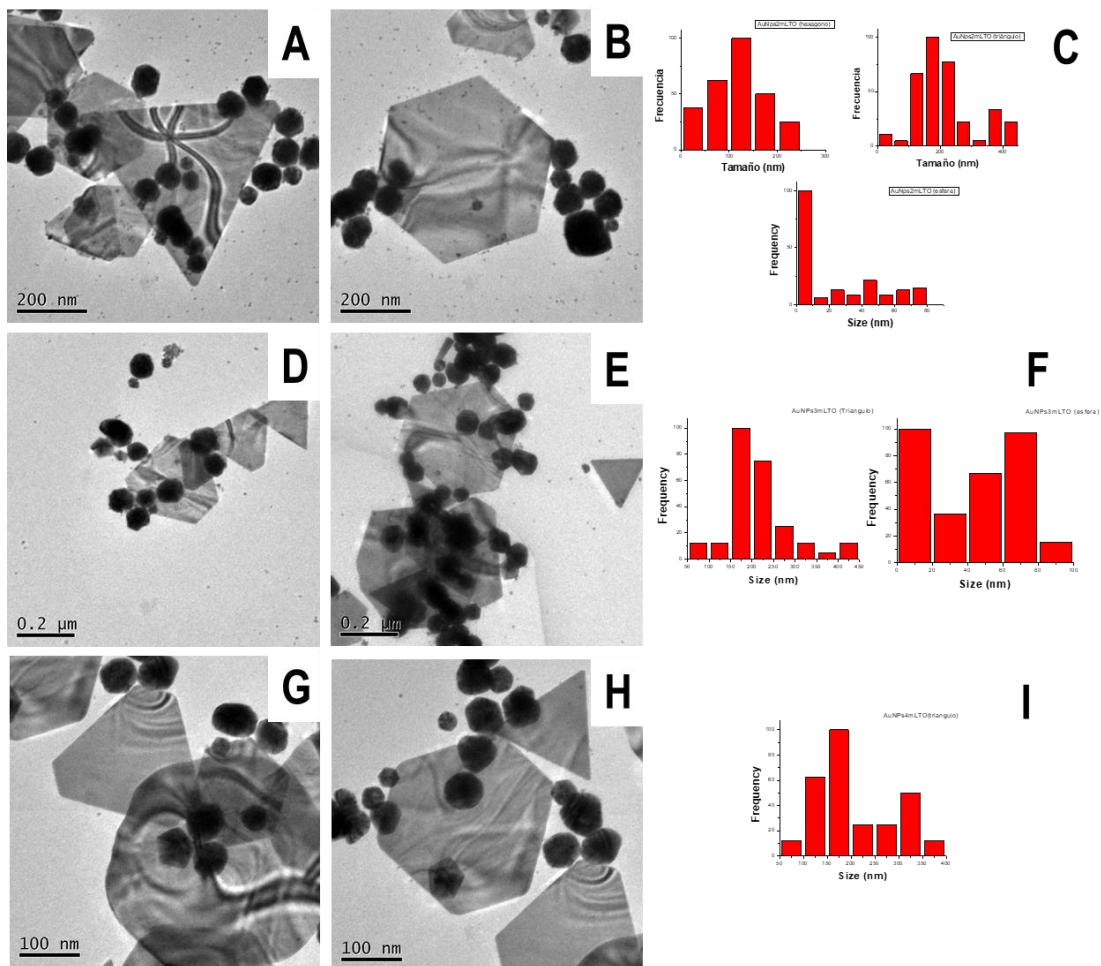


Figura 7.17: (A, B, D, E, G y H) Micrografías obtenidas por MET e (C, F, I) Histogramas de AuNPs biogénicas con: (A, B) 2 mL, (D, E) 3 mL y (G, H) 4 mL de extracto acuoso de *Citrus paradisi*

La naturaleza cristalina de las AuNPs biogénicas se puede obtener por medio del análisis del patrón de difracción de área selecta (SAED) (Figura 4.18) correspondiente a la muestra obtenida con 2 mL de extracto. Los anillos de difracción son indexados basados en la estructura cubica centrada en las caras (FCC) respectiva al oro y los anillos se asignan a: 1 - {111}, 2 - {200}, 3 - {220} y 4 - {311}, respectivamente.

Germain V. et al. (2003) afirma que “una falla en (111) paralela a la superficie del disco plano (111) ha sido propuesto para explicar las reflexiones prohibidas en  $1/3 \{4\ 2\ 2\}$  en el patrón de difracción que se observa en  $[1\ 1\ 1]$  y corresponden a la imagen  $3- \{4\ 2\ 2\}$ ”. Por lo tanto, el arreglo hexagonal de los puntos de difracción indica que el nanoprisma de oro está orientado hacia  $[1\ 1\ 1]$  orientado hacia el haz de electrones, y la presencia de la reflexión de Bragg  $1/3 \{4\ 2\ 2\}$  muestra la naturaleza plana de las nanoestructuras de oro, como se puede observar en los patrones de difracción SAED [23].

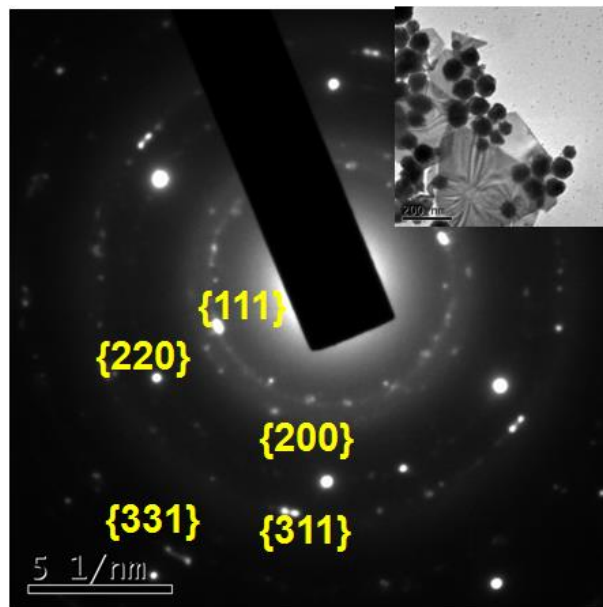


Figura 4.18: Patrón de difracción de área selecta y (Inserto) Micrografía de las AuNPs biogénicas obtenidas con 2mL de extracto.

Los anillos de difracción indican que las partículas en la Figura 4.19 es cristalina. Los anillos de difracción pueden ser indexados en la estructura básica FCC del oro, y son asignados a 1 -  $\{111\}$ , 2 -  $\{220\}$ , 3 -  $\{311\}$  y 4 -  $\{400\}$  (Figura 4.19 (A)). Los anillos correspondientes a la Figura 5 (B) 1-  $\{111\}$ , 2-  $\{220\}$ , 3-  $\{200\}$ , 4-  $\{311\}$  y 5-  $\{331\}$  (Figura 4.19 (B)).

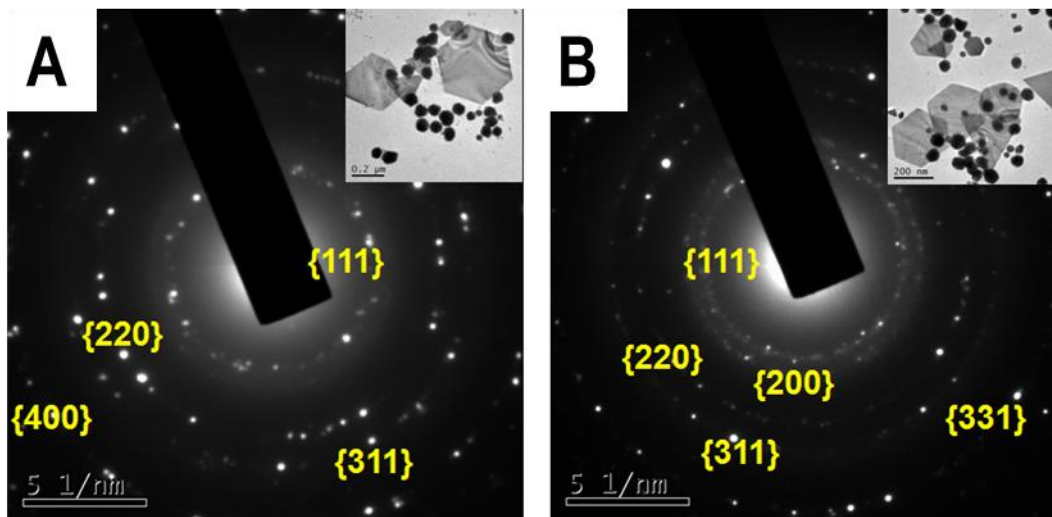


Figura 4.19: (A) Patrón de difracción de área selecta, (Inserto) Micrografía de las AuNPs biogénicas obtenidas con 3 mL de extracto. (B) Patrón de difracción de área selecta, (Inserto) Micrografía de las AuNPs biogénicas obtenidas con 4 mL de extracto.

Se pueden observar partículas triangulares, triangulares-truncadas, hexagonales, hexagonales-truncadas y esféricas superpuestas en la Figura 4.19 (Inserto de (A) y (B)).

Ha sido reportado que las nanopartículas evolucionan desde partículas con germinación múltiple (Multiply twinned particles MTPs) como resultado del crecimiento anisotrópico causado por algunos agentes que direccionan el crecimiento. Murali Sastry *et al.* Especula que los MTPs juega un rol importante en la dirección de la morfología en la síntesis de nanopartículas cuando se utilizan métodos biológicos de obtención debido a que las biomoléculas presentes en los agentes reductores generan MTPs que guían la morfología hacia partículas anisotrópicas. Los grupos carboxílicos prefieren ciertos planos cristalinos y permiten el crecimiento de otros. Estudios muestran la presencia de defectos (Dobles planos) que llevan a la formación de nanopartículas metálicas anisotrópicas, por ejemplo, triángulos y hexágonos. De manera similar, es posible que las MTPs que se forman inicialmente en la

## Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

reacción son sometidas a un cambio de forma que evoluciona a nanotriángulos o hexágonos de oro como resultado de los constituyentes del extracto de *Citrus paradisi*.

Con mayor cantidad de extracto acuoso el porcentaje de partículas esféricas disminuye de 84 a 81% y los nanotriángulos incrementan su porcentaje de 8 a 18 %. Mientras tanto el tamaño de las partículas esféricas incrementa con mayor cantidad de extracto, desde 8 a 12 nm, y para los nanotriángulos pasa lo contrario, el tamaño incrementa de 75 a 10 nm.

El extracto acuoso de *Citrus paradisi* y la solución de AuNPs formada con este extracto se muestra en la Figura 4.20 y se caracterizan por FT-IR. Los componentes mayoritarios en la cascara de *Citrus paradisi* son: proteínas, pectina, celulosa y pigmentos. Normalmente, la banda ancha que se encuentra entre 3640 – 3510  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la extensión O – H del alcohol o de los fenoles. La banda que se encuentra entre 3000 – 2800  $\text{cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones de extensión de C – H. La banda que se encuentra en la región de 1740 – 1725  $\text{cm}^{-1}$  normalmente se debe a las vibraciones de extensión de COO y CO. La banda que aparece entre 1300 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  responden a las vibraciones de C – O - C y O – H de los polisacáridos (Figura 4.16).



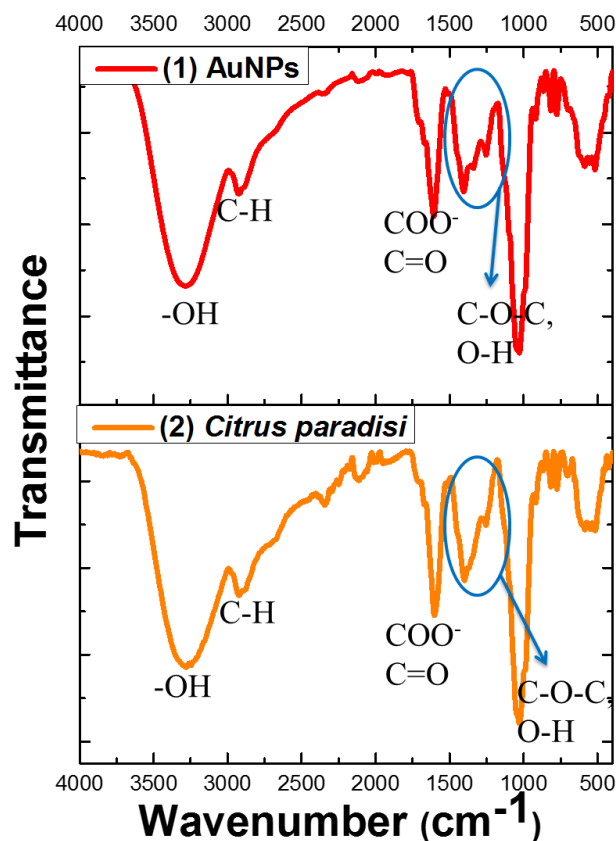


Figura 4.20: Espectros IR de: (1) AuNPs biogénicas obtenidas con 2 mL de *Citrus paradisi* y (2) Extracto de *Citrus paradisi*.

#### 4.2.1. B. EVALUACIÓN DE LAS NPs COMO POSIBLES SENSORES DE IONES METÁLICOS EN AGUA

##### 4.2.1. B.1. DETECCIÓN UTILIZANDO PRSL

Los metales pesados son conocidos por formar complejos con grupos carboxílicos, estos grupos se encuentran en los compuestos polifenólicos del extracto acuoso de *Citrus paradisi*. La adición de iones metálicos a la solución coloidal de las AuNPs resulta en un corrimiento batocrómico de la banda del PRS (Figura 4.21) de 554 a 546 nm para Hg<sup>2+</sup>, desde 554 a 546 nm con Cu<sup>2+</sup>, para 554 a 556 nm con

Zn<sup>2+</sup>. El grado de corrimiento del PRS depende de la concentración de los iones en la solución. El corrimiento batocrómico de la banda plasmón y el cambio de color en la solución se atribuye a la formación de pequeños agregados de las NPs en presencia de iones metálicos (tales como Zn<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>) (Figura 4.21 (A)).

La adición de diferentes iones metálicos (Mg<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>) al sistema de biosíntesis de las AuNPs obtenidas con 2 mL de extracto causa un cambio de color en la solución de morado oscuro a morado claro. El PRS característico de las AuNPs puede verse afectado por la proximidad de las partículas, en este trabajo este tipo de cambio es un corrimiento batocrómico en presencia de los iones Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> (Figura 4.21 (A) (B)), la proximidad de las NPs induce el acoplamiento de PRS a longitudes de onda mayores. La nueva posición depende de la cantidad de partículas en proximidad.

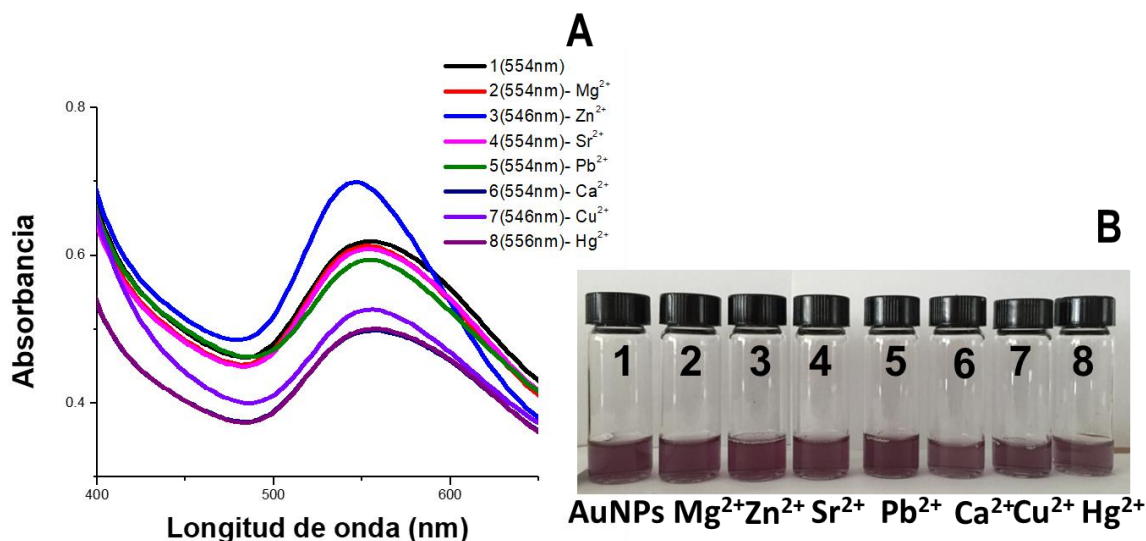


Figura 4.21: (A) Espectro de absorción UV-Vis de las AuNPs biogénicas como sensores de iones metálicos. (B) Coloración de las AuNPs biogénicas como sensores.

#### 4.2.1. B.2. ESTUDIOS DE FLUORESCENCIA

La espectroscopia de fluorescencia se aplica como detector entre otras aplicaciones debido a su alta sección transversal en el proceso de emisión. Sin embargo, la emisión puede ser afectada cuando la molécula del colorante está localizada cerca de la nanopartícula plasmónica; esto ofrece oportunidades adicionales en las aplicaciones de detección. Las propiedades de emisión fluorescente no son siempre mejoradas por el PRS, la distancia del fluoróforo a la superficie de la nanopartícula determina el efecto, como resultado hay una mejor o disminución de la fluorescencia.

En este estudio, las AuNPs-Rh6G actúa como sonda para la detección de los iones metálicos. C. Joseph Kirubaharan et al. dice que el mecanismo involucrando la detección de los iones metálicos se lleva a cabo en dos pasos: (1) la fijación de la molécula colorante sobre la superficie de las AuNPs, y (2) remplazar el colorante por los iones metálicos, la molécula de colorante liberada sirve como sensor colorimétrico a simple vista. El colorante Rh6G presenta un color rosado y la muestra de AuNPs es morada (Figura 4.22 (B) vial 1). Cuando el Rh6G se pega a la AuNPs, el color cambia a rosa/café (Figura 4.22 B vial 2). La adición de las soluciones, cloruro de calcio (II), cloruro de cobre (II) y cloruro de plomo (II) proporcionan los iones metálicos  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  respectivamente. Estos iones se adhieren a la superficie de la AuNPs remplazando algunas de las moléculas del colorante.

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

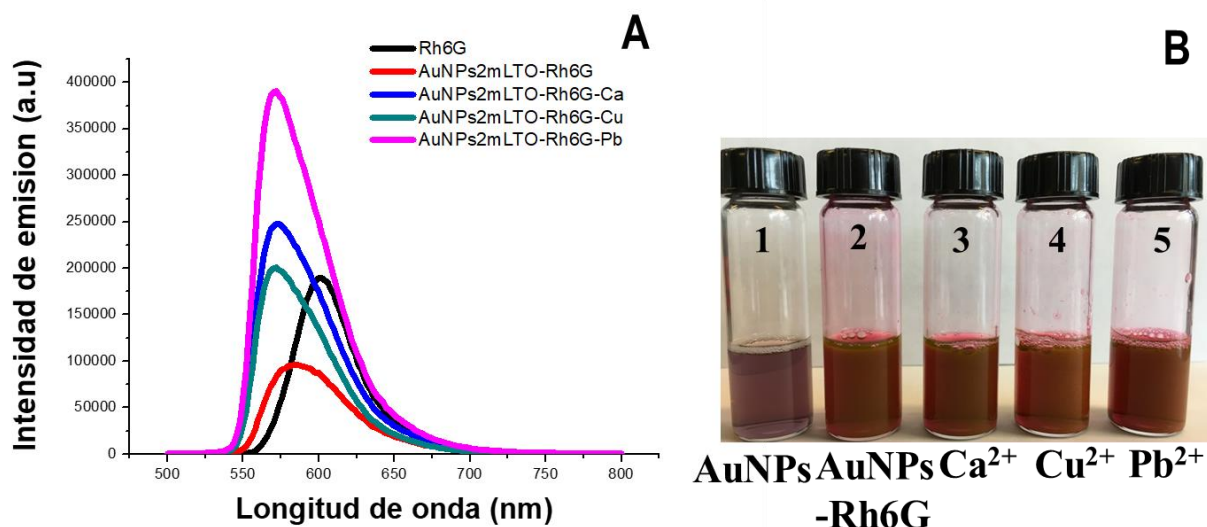


Figura 4.22: (A) Espectros de fluorescencia de las AuNPs como sensores de iones metálicos, (B) Coloración de las AuNPs como sensores.

El colorante Rh6G exhibe una fuerte emisión (Figura 4.22 (A) pico 1-negro), cuando se adiciona a las AuNPs y se adhieren con la superficie el espectro sufre una disminución de emisión (Figura 4.22 (A) pico 2-rojo) ya que la energía de fluorescencia es transferida. Esto confirma la unión del colorante con la superficie de las nanopartículas usando las biomoléculas protectoras de las mismas. Después de adicionar 1 mL de las soluciones metálicas con una concentración de  $10^{-3}$  M ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ ) la fluorescencia es restaurada (Figura 4.22 (A) picos 3-azul, 4-rosa y 5-verde). La restauración de la emisión asegura el desprendimiento del colorante por los iones metálicos; esto prueba a sensibilidad de las AuNPs hacia  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ .

El mejoramiento de la fluorescencia se atribuye a la formación del complejo Rh6G-AuNP-iones metálicos. Es claro que la adición de los iones metálicos puede mejorar la fluorescencia haciendo con complejo altamente fluorescente. Los iones metálicos pueden mejorar o disminuir la fluorescencia, y algunos de ellos no tienen efecto.  $\text{Cu}^{2+}$  mejora la emisión y presenta un corrimiento a menores longitudes de onda.

Por lo que el mejoramiento de la fluorescencia depende de la naturaleza de ion metálico y el colorante. En el caso del  $Pb^{2+}$  se presenta un mejoramiento en la emisión, seguido por el  $Ca^{2+}$ , como se puede ver en la Figura 4.22 (A). La presencia de algunos iones metálicos puede inducir a la formación de un complejo intermediario, este complejo puede recobrar la emisión [70].

### **4.3. *Camellia sinensis***

#### **4.3.1. AuNPs**

##### **4.3.1. A. RESUMEN**

La muestra marcada en color rojo es la que se utilizó para los análisis de sensado en líquido, la obtención del biocompósito y el sensado en sólido, esta muestra se utilizó ya que la mayor cantidad de partículas triangulares tiene el menor tamaño (10 nm) y la diferencia entre el tamaño de las esferas y triángulos es más estrecho (12 nm y 10 nm).

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

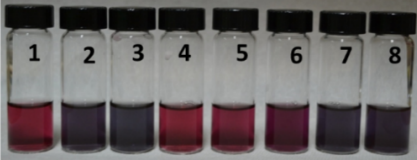
Tabla 4.1: Estudios de UV-Vis y EDS del biocompósito y biocompósito + iones metálicos (Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>)

Cantidad de extracto		UV-Vis	Forma		MET	SAED
0.2 mL	0.5 a 4 h	544 nm	Esferas/triángulos	Rango de tamaño	5 a 65 nm/25 a 175 nm	FCC
	24 h	546 nm	Esferas/triángulos	Mayor cantidad	5 nm/75 nm	
0.3 mL	0.5 a 4h	538 nm	Esferas/triángulos	Rango de tamaño	2 a 47 nm/15 a 55 nm	
	24 h	533 nm	Esferas/triángulos	Mayor cantidad	7 nm/35 nm	
0.4 mL	0.5 a 4h	537 nm	Esferas/triángulos	Rango de tamaño	7 a 42 nm/10 a 150 nm	
	24 h	529 nm	Esferas/triángulos	Mayor cantidad	12 nm/10 nm	

### 4.3.1. B. AuNPs COMO SENSORES LÍQUIDOS DE IONES METÁLICOS EN AGUA

Se prepararon las soluciones acuosas con 5 mL de AuHCl<sub>4</sub> + 0.4 mL de extracto acuoso de *Camellia sinensis*, a las 4 h de reacción se adicionaron soluciones acuosas de iones metálicos (Pb(II), Cu(II), Sr(II), Mg(II), Ca(II), Zn(II), Hg(II)) con una concentración de 10<sup>-3</sup> M. Se obtuvo el PRS para cada una de las muestras las que presentan corrimiento del PRS y cambio de color en la solución son los iones que detecta las AuNPs.



Tabla 4.2. AuNPs como sensores líquidos de iones metálicos en agua. Imágenes de cambio de color en soluciones y análisis de UV-Vis

AuNPs como sensores líquidos de iones metálicos en agua	
	
Iones	UV-Vis
1 - AuNPs	529 nm
2 - Zn <sup>2+</sup>	529 nm a 539 nm
3 - Sr <sup>2+</sup>	529 nm a 540 nm
6 - Pb <sup>2+</sup>	529 nm a 548 nm
7 - Ca <sup>2+</sup>	529 nm a 548 nm
8 - Cu <sup>2+</sup>	529 nm a 558 nm

### 4.3.1. C. BIOCOMPÓSITO COMO SENSORES SÓLIDOS DE IONES METÁLICOS EN AGUA

La obtención del biocompósito se llevó a cabo a través de una bioreducción (*Camellia sinensis*) de precursores metálicos (HAuCl<sub>4</sub>) en un material celulósico. Los materiales nanoestructurados obtenidos fueron evaluados como sensores sólidos de iones metálicos en agua. Por medio de los análisis de UV-Vis y EDS.

Tabla 4.3.: Estudios de UV-Vis y EDS del biocompósito y biocompósito + iones metálicos (Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>)

Biocompositos (AuNPs/material celulósico) como sensores de iones metálicos en agua			
			
Iones	UV-Vis	SEM	
		% Au	% iones
AuNPs	544 nm 578 nm	3.34	
Ca <sup>2+</sup>	544 nm – 544 nm 578 nm – 578 nm	6.58	0.18
Cu <sup>2+</sup>	544 nm – 544 nm 578 nm – 578 nm	3.48	0.05
Hg <sup>2+</sup>	544 nm – 544 nm 578 nm – 578 nm	2.88	3.92
Mg <sup>2+</sup>	544 nm – 544 nm 578 nm – 578 nm	3.23	0.21
Pb <sup>2+</sup>	544 nm – 544 nm 578 nm – 578 nm	2.001	0.69
Sr <sup>2+</sup>	544 nm – 544 nm 578 nm – 578 nm	3.17	0.41
Zn <sup>2+</sup>	544 nm – 544 nm 578 nm – 578 nm	3.28	0.08



Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

En la tabla 4.6 vemos que el sensado colorimétrico y de PRSL no son ideales en el sensado sólido de iones metálicos en agua, ya que no se percibe cambio de color en el biocompuesto y el PRS no presenta corrimiento por lo tanto es necesario hacer un tercer análisis utilizando MEB en específico un análisis elemental por medio de EDS y mapeo elemental. Gracias a estos podemos conocer que el biocompuesto puede adsorber en mayor cantidad dos iones  $Hg^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  con diferentes porcentajes 3.92 y 0.69 respectivamente.

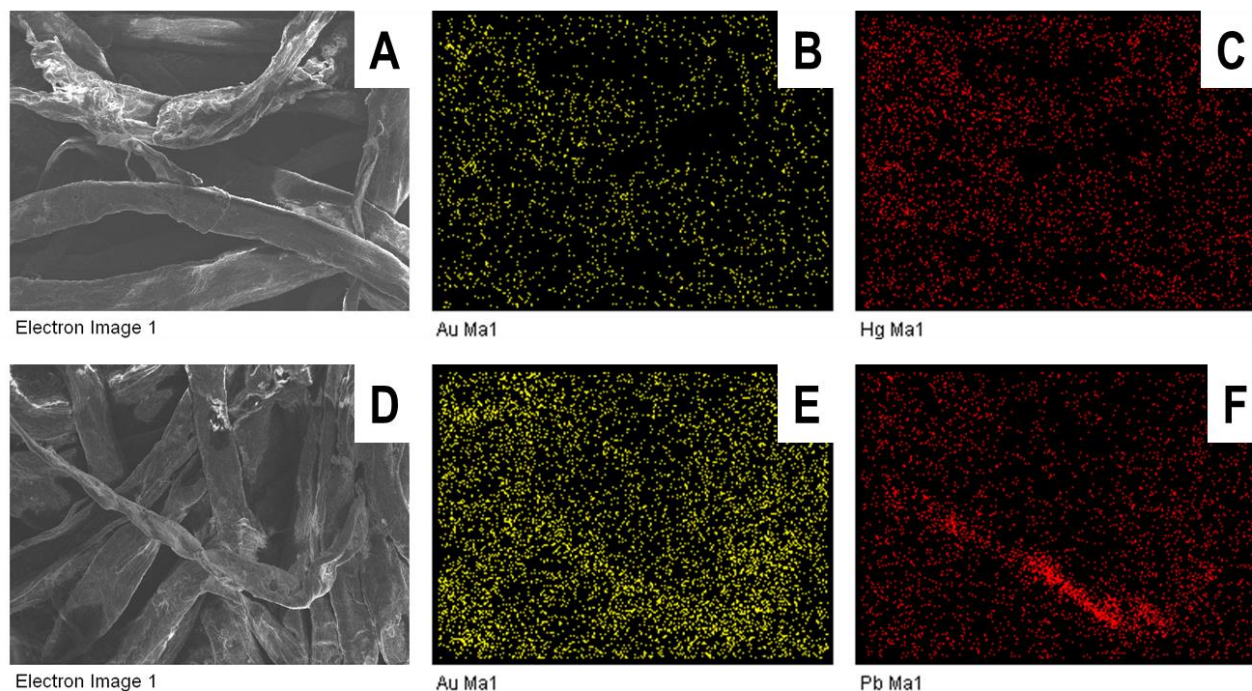


Figura 4.23. (A) Micrografía MEB del biocompuesto obtenido con material celulósico + AuNPs (con 0.4 mL de *Camellia sinensis*) + iones  $Hg^{2+}$ . (B) Mapeo de Au, (C) Mapeo  $Hg^{2+}$ , (D) Micrografía MEB del biocompuesto obtenido con material celulósico + AuNPs (con 0.4 mL de *Camellia sinensis*) + iones  $Pb^{2+}$ . (E) Mapeo de Au, (F) Mapeo  $Pb^{2+}$ .

#### 4.4. COMPENDIO DE ANÁLISIS Y RESULTADOS

Tabla 4.4: Compendio de análisis de las NPs

Biosíntesis y caracterización de NPs					
Síntesis				Caracterización	
AgNO <sub>3</sub>	2 mL de TV	Temperatura ambiente 60 °C	Ag NPs	UV-Vis	MET - Micrografías HRTEM -Micrografías -Patrón de difracción de área selecta. -STEM
	3 mL de TV				
	4 mL de TV				
HAuCl <sub>4</sub>	2 mL de TO	Temperatura ambiente	Au NPs		
	3 mL de TO				
	4 mL de TO				
HAuCl <sub>4</sub>	0.2 mL de TV			Temperatura ambiente	Au NPs
	0.3 mL de TV				
	0.4 mL de TV				

TV: *Camellia sinensis* (Te verde)  
TO: *Citrus paradisi* (Toronja)

Las muestras marcadas en rojo y verde son las que fueron utilizadas como sensores de iones metálicos en agua, mientras que las dos muestras de Au se utilizaron para formar los biocompósitos y estos fueron probados como sensores sólidos de iones metálicos en agua.

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

Tabla 4.5: Compendio de resultados (líquido)

<b>Análisis estructural</b>						
Tipo de NPs	Extracto	Cantidad	Forma	%	Rango de tamaño	Intervalo mayor cantidad
Ag NPs	4 mL	TV	Esféricas		7 – 42 nm	6 a 9 nm
			Triangular			
Au NPs	2 mL	TO	Esférica	83.98	5 – 75 nm	5 a 8 nm
			Triangular	8.00		120 a 140 nm
Au NPs	0.4 mL	TV	Esférica	82.13	3 – 47 nm	10 a 15 nm
			Triangular	14.9		8 a 15 nm
Estructura cristalina: Cúbica centrada en las caras FCC						
TV: <i>Camellia sinensis</i> (te verde)						
TO: <i>Citrus paradisi</i> (toronja)						

# **CAPÍTULO 5**

# **CONCLUSIONES**

## 5. CONCLUSIONES

Después de terminar con la síntesis, caracterización y discusión de los resultados obtenidos se pueden llegar a las siguientes conclusiones:

- 1) Es posible obtener nanopartículas de oro y plata, así como biocompositos utilizando extracto acuoso de *Camellia sinensis* y *Citrus paradisi*.
- 2) Se puede tener cierto control sobre el tamaño y la forma de las NPs cambiando tanto la temperatura de reacción como la cantidad de extracto en la síntesis.
- 3) Las AgNPs obtenidas utilizando 4 mL de extracto acuoso de *Camellia sinensis* son capaces de detectar los iones  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  utilizando el sensado por colorimetría. Se observa un cambio de color en la solución de café a amarillo claro, mientras que el PRS sufre un corrimiento de 10 nm (431 nm a 441 nm).
- 4) Las AgNPs obtenidas con 3 mL de extracto acuoso de *Camellia sinensis* a 60 °C son capaces de detectar los iones  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  utilizando los métodos colorimétricos. Hay un cambio de color en la solución de café claro a amarillo con  $Pb^{2+}$ , mientras que con  $Cu^{2+}$  la solución presenta una coloración café oscura. El corrimiento del PRS de 403 nm a 426 nm para el ion  $Pb^{2+}$  con 23 nm, mientras que con el ion  $Cu^{2+}$  el desplazamiento es de 9 nm, de 403 nm a 412 nm. La sensibilidad de estos estudios es alta ya que detectan hasta  $10^{-5}$  M. La detección por fluorescencia es otra metodología ideal para la detección de plomo y cobre.
- 5) Es posible obtener AuNPs utilizando 2 mL de extracto acuoso de *Citrus paradisi*, se observan dos principales formas de las partículas: esféricas y triangulares, con estructura cristalina cubica centrada en las caras (FCC). Esta muestra es capaz de detectar por medio del sensado colorimétrico los iones  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , presentan un corrimiento del PRS de 554 nm a 555 nm.

## Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

Un mejor resultado en la detección de iones con esta muestra es utilizando la técnica de fluorescencia en donde es posible detectar los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ . Esta técnica analiza la mejora o decremento de la intensidad del espectro de fluorescencia.

- 6) Se demostró que es posible obtener AuNPs utilizando extracto acuoso de *Camellia sinensis*, y estas partículas son buenos sensores colorimétricos, capaces de detectar los iones  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ .
- 7) Se obtuvieron biocompósitos, utilizando 0.4 mL de extracto acuoso de *Camellia sinensis*. Son capaces de detectar/adsorber los iones  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ .

Los materiales obtenidos son ideales para el sensado colorimétrico y por fluorescencia de iones metálicos en agua. Ya sea en solución o en sólido.

# REFERENCIAS

## REFERENCIAS

- [1] Barron, V. (2002). Estudio comparativo entre cenizas de lodos residuales, biomasa carbón para remover el sistema Pb-Cr en solución acuosa. Tesis de licenciatura IQ, Facultad de Química, UAEM, Toluca, México.
- [2] Enkerlin, E., Cano, G., Garza, R. Vogel, E. (1997). Ciencia ambiental y desarrollo ambiental. International Thomson Editores. México.
- [3] Colín, A. (2007). Obtención de un carbón activado proveniente de la pirolisis de lodos residuales y su evaluación como material de sorción. Tesis doctoral. Facultad de Ingeniería. UAEM, Toluca, México, junio,
- [4] Water Resources. The Habitable Planet. 2017. <https://www.learner.org/courses/envsci/unit/text.php?unit=8&secNum=0>.
- [5] Basic science of water: Challenges and status towards a molecular picture. Meng, S., Greenlee, L.F., Shen, Y.R. et al. Nano Res. (2015) 8: 3085. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0822-y>.
- [6] Fair, Geyer y Yokun. (1992). Abastecimiento y Remoción de Aguas Residuales. Tomo I, Edit. Limusa, México, pp. 63-68.
- [7] Metcalf y Eddy. (2003). Wastewater Engineering treatment and reuse. International edition. Fourth Edition, Ed. Mc. Graw Hill, Inc., U.S.A., pp 1138-1162.
- [8] Gutiérrez E. (2006). Remoción de Cd-Pb en un sistema acuoso empleando una columna empacada con cenizas de lodos residuales. Tesis de Maestra. Facultad de Química. UAEM, Toluca, México.
- [9] Saigo, B. y Conningham, P. Environmental Science. (1999). 5a ed. McGraw-Hill. USA. pp. 440-441.
- [10] Labunska, I., Brigden, K. &Stringer, R. (2000). Contaminantes orgánicos y metales pesados en sedimentos y muestras de agua asociados con el Polo Petroquímico de Ensenada-Berisso. Argentina, Laboratorios de Investigación de Greenpeace, Departamento de Ciencias Biológicas.
- [11] NOM-001-ECOL-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- [12] M.A. Momodu and C.A. Anyakora. (2010)., Heavy Metal Contamination of Ground Water: The Surulere Case Study. Research Journal Environmental and Earth Sciences 2(1): 39-43.



Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

- [13] Duruibe, J. O. Ogwuegbu, M. O. C. and Egwurugwu, J. N. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences* Vol. 2 (5), pp. 112-118.
- [14] Poole Jr. Charles P., Owens Frank. (2003). *Introduction to Nanotechnology*. J. United States of America. Wiley-Interscience. Page: 98-99, 46-51.
- [15] Barbara Karn and Stanislaus S. Wong. Shamim, N., et al. (2013). Ten Years of Green Nanotechnology. In *Sustainable Nanotechnology and the Environment: Advances and Achievements*. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC.
- [16] Jorge Morales, José Moral, María Quintana, Walter Estrada. (2009). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Plata Por la Ruta Sol-Gel a partir de Nitrato de Plata. *Rev Soc. Quím Perú*. Vol. 75. No. 2. Page: 177-184.
- [17] Taha M. Rababah, Navam S. Hettiarachchy, and Ronny Hora. (2004). Total Phenolics and Antioxidant Activities of Fenugreek, Green Tea, Black Tea, Grape Seed, Ginger, Rosemary, Gotu Kola, and Ginkgo Extracts, Vitamin E, and *tert*-Butylhydroquinone. *J. Agric. Food Chem* 52, p.p 5183-5186.
- [18] Keila Iriarte, Jovanna Acuña, Silvia Zurita. Extracción de la Naringina a partir del pomelo (*Citrus paradisi*). Universidad Mayor de San Simón de Cs. Farmacéuticas y Bioquímica.
- [19] Judith Langer, Sergey M Novikov and Luis M Liz-Marzán. (2015). Sensing using plasmonic nanostructures and nanoparticles. *Nanotechnology* 26, 322001 (28pp).
- [20] Jeffrey N. Anker, W. Paige Hall, Olga Lyandres, Nilam C. Shah, Jing Zhao and Richard P. Van Duyne. (2008). Biosensing with plasmonic nanosensors.. *Nature materials*, vol. 7.
- [21] Philip D. Howes, Rona Chandrawati, Molly M. Stevens. (2014). Colloidal nanoparticles as advanced biological sensors. *Science*. Vol. 346, Issue: 6205. P.p. 53 – 63.
- [22] Lakshminarayana Polavarapu, Jorge Pérez-Juste, Qing-Hua Xu and Luis M. Liz-Marzán. (2014). Optical sensing of biological, chemical and ionic species through aggregation of plasmonic nanoparticles. *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, 7460
- [23] Cecilia Noguez. (2005). Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles. *Optical Materials*. vol.27 p.p. 1204–1211.
- [24] Cecilia Noguez. (2007). Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, p.p. 3806-3819

- [25] Prathna T.C., Lazar Mathew, N. Chandrasekaran, Ashok M. Raichur and Amitava Mukherjee. (2010). Biomimetic Synthesis of Nanoparticles: Science, Technology & Applicability. Biomimetics Amitava Mukherjee, IntechOpen, DOI: 10.5772/8776.
- [26] Karuvath Yoosaf, Binil Itty Ipe, Cherumuttathu H. Suresh, and K. George Thomas. (2007). In Situ Synthesis of Metal Nanoparticles and Selective Naked-Eye Detection of Lead Ions from Aqueous Media. *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp.12839-12847.
- [27] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz. (2003). The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B. Vol. 107*, p.p. 668-677
- [28] C. Joseph Kirubaharan, D. Kalpana, Yang Soo Lee, A. R. Kim, Don Jin Yoo, Kee Suk Nahm, and G. Gnana Kumar. (2012). Biomediated Silver Nanoparticles for the Highly Selective Copper(II) Ion Sensor Applications. *Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 51*, p.p. 7441–7446.
- [29] Chao Wang and Chenxu Yu. (2013). Detection of chemical pollutants in water using gold nanoparticles as sensors: a review. *Rev Anal Chem*; 32(1): p.p. 1–14
- [30] Yanling Chena, Bingyang Dong, Wenyun Zhou. (2010). Surface plasmon resonance biosensor modified with multilayer silver nanoparticles films. *Applied Surface Science* 257, p. 1021–1026.
- [31] Suresha K. Mahadeva, Konrad Walus and Boris Stoeber. (2015). Paper as a Platform for Sensing Applications and Other Devices: A Review. *ACS Appl. Mater. Interfaces* vol. 7, p.p. 8345–8362
- [32] Lakshminarayana Polavarapu and Luis M. Liz-Marzán. (2013). Towards Low-cost Flexible Substrates for Nanoplasmonic Sensing. *Phys. Chem. Chem. Phys. Vol. 15*, p.p. 5288–5300
- [33] Hong Dond and Juan P. Hinstroza. (2009). Metal nanoparticles on natural cellulose fibers: electrostatic assembly and in situ synthesis. *Appl. Mater.Interfaces. 1*, (4), 797-803.
- [34] Junhui He, Toyoki Kunitake and Aiko Nakao. (2003). Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers. *Chem. Mater. Vol. 15*, p.p. 4401-406.
- [35] Zhiming Liu, Mei Li, Lyudmila Turyanska, Oleg Makarovsky, Amalia Patan, Wenjian Wu, and Stephen Mann. (2010). Self-Assembly of Electrically Conducting Biopolymer Thin Films by Cellulose Regeneration in Gold Nanoparticle Aqueous Dispersions *Chem. Mater. Vol. 22*, p.p. 2675–2680.
- [36] Dorleta Jimenez de Aberasturi, Jose-Maria Montenegro, Idoia Ruiz de Larramendi, Teófilo Rojo, Thomas A. Klar, Ramon Alvarez-Puebla, Luis M. Liz-Marzán, and Wolfgang J. Parak. (2012). Optical Sensing of Small Ions with Colloidal Nanoparticles. *Chem. Mater. Vol. 24*, p.p. 738–74.

- [37] Eden Morales-Narvéz, Hamed Golmohammadi, Tina Naghdi, Hossein Yousefi, Uliana Kostiv, Daniel Horak Nahid Pourreza, and Arben Merkok. (2015). Nanopaper as an Optical Sensing Platform. *ACS Nano*, Vol. 9, No. 7. Pp. 7296–7305.
- [38] Prathna T.C., Lazar Mathew, N. Chandrasekaran, Ashok M. Raichur and Amitava Mukherjee. (2010). Biomimetic Synthesis of Nanoparticles: Science, Technology & Applicability. Biomimetics, Learning from Nature.
- [39] Cecilia Noguez. (2007). Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, p.p. 3806-3819.
- [40] J. Zhong Zhang. (2009). Optical Properties and spectroscopy of Nanomaterials. USA, World Scientific, USA, 383p.
- [41] B. Wiley, Y. Sun and Y. Xia. (2007). Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties. *Acc. Chem. Res.* Vol. 40, p.p. 1067–1076
- [42] Raveendran, P.; Fu, J. & Wallen., S.L. (2003). Completely “Green” Synthesis and Stabilization of metal nanoparticles. *Journal of American Chemical Society*, 125(46). P.p. 13940-13941.
- [43] Parashar, V.; Prashar, R.; Sharma, B. & Pandey. (2009). Parthenium leaf extract mediated synthesis of silver nanoparticles: a novel approach towards weed utilization. *A.C. Digest journal of nanomaterials and biostructures*. 4(1), 45-50.
- [44] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz. (2003). The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* Vol. 107, 668-677
- [45] David D. Evanoff Jr. and George Chumanov. (2005). Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays. *ChemPhysChem*, Vol. 6, p.p. 1221 – 1231.
- [46] J. L. Gardea Torresdey, J. G. Parsons, E. Gomez, J. Peralta Videa, H. E. Troiani, P. Santiago and M. Jose Yacaman. (2002). Formation and Growth of Au Nanoparticles inside Live Alfalfa Plants. *Nano Lett.*, Vol. 2, No. 4.
- [47] Shankar, S.S.; Ahmad, A. & Sastry, M. (2003). Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. *Biotechnol. Prog.* Vol. 19. P.p. 1627- 1631.
- [48] Ankamwar B, Damle C, Absar A, Mural S. (2005). Biosynthesis of gold and silver nanoparticles using *Emblica Officinalis* fruit extract, their phase transfer and transmetallation in an organic solution. *J Nanosci Nanotechnol*. Vol. 10. P.p. 1665–1671.

- [49] Chandran SP, Chaudhary M, Pasricha R, Ahmad A, Sastry M. (2006). Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using *Aloe vera* plant extract. *Biotechnol Prog* Vol. 22. P.p. 577–583.
- [50] Schabes-Retchkiman PS, Canizal G, Herrera-Becerra R, Zorrilla C, Liu HB, Ascencio JA. (2006). Biosynthesis and characterization of Ti/Ni bimetallic nanoparticles. *Optical Materials*. Vol. 29. P.p. 95–99.
- [51] Li, S.; Shen, Y.; Xie, A.; Yu, X.; Qui, L.; Zhang, L. & Zhang, Q. (2007). Green synthesis of silver nanoparticles using *Capsicum annum* L. extract. *Green Chemistry*. Vol. 9, p.p. 852–858.
- [52] Luisa E. Silva-De Hoyos<sup>1,2</sup>, Víctor Sánchez-Mendieta, Alfredo R. Vilchis-Nestor<sup>2</sup>, Miguel A. Camacho-López. (2017). Biogenic Silver Nanoparticles as Sensors of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> in Aqueous Solutions. *Universal Journal of Materials Science* 5(2): 29–37.
- [53] Silva-de-Hoyos L. E., Sánchez-Mendieta V., Rico-Moctezuma A., Vilchis-Nestor A. R. (2012). Silver nanoparticles biosynthesized using *Opuntia ficus* aqueous extract. *Superficies y Vacío* 25(1) 31–35,
- [54] M. Annadhasan, T. Muthukumarasamyvel, V. R. Sankar Babu, and N. Rajendiran. (2014). Green Synthesized Silver and Gold Nanoparticles for Colorimetric Detection of Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Mn<sup>2+</sup> in Aqueous Medium. *ACS Sustainable Chem. Eng.* Vol. 2, p.p. 887–896
- [55] Jae Yong Song., Beom Soo Kim. (2009). Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. *Bioprocess Biosyst Eng.* Vol. 32, p.p. 79–84
- [56] Ofer Kedem, Alexander B. Tesler, Alexander Vaskevich, and Israel Rubinstein. (2011). Sensitivity and Optimization of Localized Surface Plasmon Resonance Transducers. *ACS Nano*, Vol. 5, No. 2, pp.748–760.
- [57] Yue Guozong, et al. (2015). Gold nanoparticles as sensors in the colorimetric and fluorescence detection of chemical warfare agents, *Coordinat. Chem. Rev.* Vol. 15, p.p. 30070–30079.
- [58] Kang Kyung A, et al. (2011). Fluorescence manipulation by gold nanoparticles: from complete quenching to extensive enhancement. *J. Nanobiotechnol.* Vol. 9, p.p. 16.
- [59] Langer Judith, Novikov Sergey M. and Liz-Marzán Luis M. (2015). Sensing using plasmonic nanostructures and nanoparticles, *Nanotechnology* Vol. 26, 322001, (28pp).
- [60] Germain V., et al. (2003). Stacking faults in formation of silver nanodisks, *J. Phys. Chem. B.* Vol. 34, p.p. 8717–8720.

- [61] Satyajyoti Senapati, Asad Syed, Sana Moeez, Ashutosh Kumar, Absar Ahmad. (2012). Intracellular synthesis of gold nanoparticles using alga *Tetraselmis kochinensis*. *Materials Letters* Vol. 79. P.p. 116–118.
- [62] Josua Markus Ramya Mathiyalagan Yeon-Ju Kim Ragavendran Abbai Priyanka Singh Sungeun Ahn Zuly Elizabeth Jimenez Perez Joon Hurh Deok Chun Yang. Intracellular Synthesis of Gold Nanoparticles with Antioxidant Activity by Probiotic *Lactobacillus kimchicus* DCY51T Isolated from Korean Kimchi. *Enzyme and Microbial Technology*
- [63] Bhushan, Barat. (2010). Introduction to Nanotechnology *Springer Handbook of Nanotechnology*, Cap. 1, p.p. 1-13. Bhushan, B. Ed., Springer, Tercera Edición, Berlin, Heidelberg.
- [64] Leonid Andronov. Fórmula estructural de la epicatequina. <https://es.dreamstime.com/imagen-de-archivo-f%C3%B3rmula-estructural-de-la-epicatequina-image22717851>.
- [65] Cafeína. 18 mayo 2018. <https://es.wikipedia.org/wiki/Cafe%C3%ADna>.
- [66] Ácido benzoico. 15 de marzo 2018. [https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido\\_benzoico](https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_benzoico)
- [67] Mengmeng Gao, Rui Lin, Lili Li, Li Jiang, Baofen Ye, Hua He, Lanlan Qiu. (2014). Label-free silver nanoparticles for the naked eye detection of entecavir. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Vol. 126. P.p. 178–183.
- [68] Mahboube Naderi, Morteza Hosseini, Mohammad Reza Ganjali. (2018). Naked-eye detection of potassium ions in a novel gold nanoparticle aggregation-based aptasensor. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* Vol. 195 p.p. 75–83.
- [69] Yongming Guo, Lianfeng Zhang, Shushen Zhang, Yan Yang, Xihan Chen, Mingchao Zhang. (2015). Fluorescent carbon nanoparticles for the fluorescent detection of metal ions. *Biosensors and Bioelectronics*. Vol. 63. P.p. 61–71.
- [70] Yujun Kim, Geunseok Jang, and Taek Seung Lee. (2015). New Fluorescent Metal-ion Detection Using a Paper-based Sensor Strip Containing Tethered Rhodamine Carbon Nanodots. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. DOI: 10.1021/acsami.5b04724
- [71] Masumeh Noruzi. (2014). Biosynthesis of gold nanoparticles using plant extracts. *Bioprocess Bioprocess Eng.* DOI 10.1007/s00449-014-1251-0.

Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y compósitos de celulosa/Au y celulosa/Ag para su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes

[72] Ahmed S, Ikram S. (2015). Synthesis of Gold Nanoparticles using Plant Extract: An Overview. Nano Res Appl., Vol. 1, No. 1.

# ANEXO 1



## Biogenic Silver Nanoparticles as Sensors of $\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Pb}^{2+}$ in Aqueous Solutions

Luisa E. Silva-De Hoyos<sup>1,2</sup>, Víctor Sánchez-Mendieta<sup>1,\*</sup>, Alfredo R. Vilchis-Nestor<sup>2</sup>, Miguel A. Camacho-López<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, Autonomous University of the State of Mexico, Mexico

<sup>2</sup>Center for Research in Sustainable Chemistry, Autonomous University of the State of Mexico, Mexico

<sup>3</sup>Laboratory of Photomedicine, Biophotonics and Ultra-short Pulse Laser Spectroscopy, Faculty of Medicine, Autonomous University of the State of Mexico, Mexico

Copyright©2017 by authors, all rights reserved. Authors agree that this article remains permanently open access under the terms of the Creative Commons Attribution License 4.0 International License

**Abstract** Silver nanoparticles (Ag-NPs) were bio-synthesized using *Camellia sinensis* (green tea) aqueous extract. Nanoparticles prepared with  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$  solution, using 3 mL of green tea extract and at  $60^\circ\text{C}$ , have spherical shape with a mean diameter of 7 nm. The formation of the nanoparticles was confirmed by UV-Vis spectrophotometry through studies of the surface plasmon resonance (SPR). The morphology, size and crystalline structure of the Ag-NPs were determined using high definition transmission electron microscopy (TEM). Moreover, these green synthesized Ag-NPs were found to exhibit good sensing properties towards  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions in aqueous solutions. This metal ions-sensing ability of the biogenic Ag-NPs was monitored by UV-Vis spectrophotometry (SPR analyses) and fluorescence spectroscopy.

**Keywords** Biogenic-silver Nanoparticles, *Camellia Sinensis*, Nanoparticles Ion-sensing, Surface Plasmon Resonance Fluorescence

### 1. Introduction

Nowadays, nanotechnology has immense potential applications and is one of the most active areas of study [1-3]. Nanoparticles have drawn huge attention because of their great valuable properties on optical, electronic, medical, catalytic and sensor applications [4-7]. Noble-metal nanoparticles and their synthesis is an active area of academic research because of their forthcoming applications. There are, mainly, two ways of synthesis: chemical methods [8] and physical techniques [9]. Nevertheless, two of these methods have many problems such as the use of toxic solvents, generation of hazardous products and/or are not suitable to scale-up, among others. It is necessary to avoid adverse effects during synthesis and applications of nanoparticles; therefore, the growing need to apply an

eco-friendly and sustainable method for the synthesis of nanomaterials [10-12] using the biological approach, [6,13] is growing as alternative to reach these goals. To overcome these ill effects in chemical methods, plant extracts have been used for the synthesis of metal nanoparticles, due to the dual nature of the biomass as a reducing as well as a stabilizing agent [12, 14-17]. *Camellia sinensis* extract is rich in polyphenolic compounds. These are epicatechin groups and other flavonols [18-20]. In the past few years, silver nanoparticles have attracted interest, due to their potential applications such as: biomedicine [21], as a disinfectant [22] and sensors (biosensors and naked-eyed) [23,24].

The detection and quantification of heavy metal ions is an important subject in recent days, the usual techniques adopted for the detection of these metals involve spectrophotometric methods, which employs chromoionophores and ICP analysis. The majority of chromoionophores available for the detection are soluble in organic solvents, which limit the day-to-day applications and pollute even more the environment [25-28]. It is desirable to find procedures for selective naked-eye detection of metal ions in aqueous media that do not require a specific instrumentation, especially for field-test [23]. Optical reports methodologies listed in the literature for the detection of metal ions are based on the surface plasmon resonance of silver nanoparticles, due to dependence of the plasmon shift with the chemical environment surrounding the Ag nanoparticles [29-31]. Moreover, surface plasmon resonance applied to colorimetric sensors does not require a uniform size and shape of the nanoparticles [28].

In this work, biogenic silver nanoparticles (Ag-NPs) were synthesized assisted by *Camellia sinensis* aqueous extract as a reducing and capping agent. The resulting colloidal array is evaluated in the selective colorimetric, plasmonic and fluorescent detection of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions in aqueous solutions.



# ANEXO 2



ORIGINAL ARTICLE

## Plasmonic and fluorescent sensors of metal ions in water based on biogenic gold nanoparticles

Luisa E. Silva-De Hoyos<sup>a,b</sup>, Victor Sánchez-Mendieta<sup>b</sup>,  
Miguel A. Camacho-López<sup>c</sup>, Jéscica Trujillo-Reyes<sup>d</sup>, Alfredo R. Vilchis-Nestor<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Química, UAEM, Paseo Colón S/N, Residencial Colón, 50120, Toluca de Lerdo, Mexico

<sup>b</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Km 14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco, Campus Rosedal, Toluca de Lerdo, 50200, Mexico

<sup>c</sup> Laboratorio de Fotomedicina, Biofotónica y Espectroscopia Láser de Pulsos Ultracortos, Facultad de Medicina, UAEM, Av. Paseo Tollocan 134/502, Residencial Colón y Col Ciprés, 50120, Toluca de Lerdo, Mexico

<sup>d</sup> Department of Chemistry, The University of Texas at El Paso, 500 West University Ave., El Paso, TX 79968, USA

Received 25 November 2017; accepted 24 February 2018

### KEYWORDS

Gold nanoparticles;  
*Citrus paradisi*;  
Biogenic synthesis;  
Plasmonic sensors;  
Fluorescent sensors;  
Metallic ions

**Abstract** Gold nanoparticles (AuNPs) were synthesized using a rapid, single step, and completely green biosynthetic method employing aqueous *Citrus paradisi* (grapefruit) extract, which was used as both the reducing and capping agent. Au(III) ions were rapidly reduced by the aqueous grapefruit extract, leading to the formation of highly stable and crystalline colloidal AuNPs, confirmed by the surface plasmon resonance (SPR) peak centered at 544 nm in the UV–Vis spectra. Biogenic AuNPs have been evaluated as plasmonic, fluorescent and naked-eye sensors of Pb<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions in aqueous media, with a good performance and selectivity. Of the three methods used for metal ions sensing, fluorescent sensors shows better results, specifically with Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>. Copper was detected by both plasmonic and fluorescent methods.  
© 2018 Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of King Saud University. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

### 1. Introduction

Noble metal nanoparticles (MNPs) made of gold, silver, platinum and palladium, are being widely used nowadays in

medicine (Lohse and Murphy, 2012; Giljohann et al., 2010; Salata, 2004), biology (Giljohann et al., 2010; Salata, 2004), material science (Niemeyer, 2001), physics (Krueger, 2008) and chemistry (Handy et al., 2008), among others. They have exhibited unique physical, chemical, optical and thermo dynamical properties at nanometric regime, which leads them to many applications such as catalysis, sensors, biotechnology, and as surface-enhanced Raman scattering (SERS) as well (Prathnaa et al., 2011; Peta et al., 2012). Recently, the search for greener methods of synthesis has led to develop bio-inspired approaches. These methods have many advantages over the synthetic methods due to their cost effectiveness and

\* Corresponding author.  
E-mail address: [arvilchisn@uaemex.mx](mailto:arvilchisn@uaemex.mx) (A.R. Vilchis-Nestor).  
Peer review under responsibility of King Saud University.



Production and hosting by Elsevier

<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.02.016>

1878–5352 © 2018 Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of King Saud University.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Please cite this article in press as: Silva-De Hoyos, L.E. et al., Plasmonic and fluorescent sensors of metal ions in water based on biogenic gold nanoparticles. Arabian Journal of Chemistry (2018), <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.02.016>