

**TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO** 





# TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE COACALCO

Unidad de Estudios de Posgrado e Investigación

## MAESTRÍA EN SISTEMAS AMBIENTALES

# TÉSIS

EVALUACIÓN DE ESTABILIZADORES ORGÁNICOS PARA LA FORMACIÓN DE FITONANOPARTÍCULAS PARA SU APLICACIÓN EN LA REMEDIACIÓN DE SUELOS.

## QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN SISTEMAS AMBIENTALES

PRESENTA: ING. ALEXIS GALVAN ROJAS

DIRECTOR(A) DE TESIS: DRA. CECILIA MERCADO ZUGIÑA

COACALCO DE BERRIOZÁBAL, MÉXICO, AGOSTO, 2024

#### RESUMEN

La nanotecnología es una rama de la ciencia y la ingeniera que se enfoca en el estudio, creación, aplicación y diseño de materiales y dispositivos a escala nanométrica (nanomateriales), en otras palabras, a nivel de átomos y moléculas. Los nanomateriales se encuentran con dimensiones en el rango de 1 a 100 nanómetros. Estos materiales tienen propiedades únicas debido a la reducción de tamaño y su alta relación superficievolumen. La síntesis verde se utiliza para la creación de nanomateriales de manera sostenible y amigable con el medio ambiente. Esto incluye la utilización de materias primas renovables y la minimización de residuos. Las nanopartículas metálicas son partículas que tienen propiedades únicas que las hacen atractivas para una gran variedad de aplicaciones. En el presente trabajo se realizó la síntesis verde utilizando estabilizadores orgánicos que normalmente se desechan, tales como; la cascara de naranja y plátano, así como el hueso de aguacate, obteniendo el extracto de estos estabilizadores mediante dos procedimientos. El primero se obtuvo mediante el proceso de destilación y el segundo se obtuvo agregado el estabilizador en agua hasta la ebullición. Los precursores que se utilizaron fueron Cloruro de Oro (AuCl<sub>3</sub>), Nitrato de Plata (AgNO<sub>3</sub>) y Sulfato de Cobre (CuSO<sub>4</sub>). Estos precursores se sintetizaron con cada uno de los estabilizadores. Se realizó la síntesis de nanopartículas de oro con el precursor AuCl<sub>3</sub>, nanopartículas de plata con el precursor AgNO<sub>3</sub> y nanopartículas de cobre con el precursor CuSO<sub>4</sub> junto con el extracto de aguacate, de naranja y de plátano. El proceso se realizó con ambos procedimientos. Posteriormente, se realizó la caracterización de espectroscopía UV-Visible (UV-Vis) dónde para el procedimiento uno no se obtuvieron resultados concluyentes para la creación de nanopartículas de oro, plata y cobre, mientras que en el procedimiento dos se obtuvieron nanopartículas de oro, plata y cobre. Por otro lado, se realizó la caracterización de microscopia electrónica de barrido (MEB) solamente a la síntesis que se realizaron con el extracto de aguacate, la cual corrobora que existe presencia de dichas nanopartículas. Finalmente, se le realizó la caracterización de microscopia electrónica de transmisión (MET) únicamente a la síntesis de nanopartículas de oro con extracto de aguacate.

#### ABSTRACT

Nanotechnology is a branch of science and engineering that focuses on the study, creation, application and design of materials and devices at the nanometer scale (nanomaterials), in other words, at the level of atoms and molecules. Nanomaterials are found with dimensions in the range of 1 to 100 nanometers. These materials have unique properties due to the reduction in size and their high surface-to-volume ratio. Green synthesis is used for the creation of nanomaterials in a sustainable and environmentally friendly manner. This includes the use of renewable raw materials and waste minimization. Metal nanoparticles are particles that have unique properties that make them attractive for a wide variety of applications. In the present work, green synthesis was performed using organic stabilizers that are normally discarded, such as; orange and banana peel, as well as avocado pits, obtaining the extract of these stabilizers through two procedures. The first was obtained by the distillation process and the second was obtained by adding the stabilizer in water until boiling. The precursors used were gold chloride (AuCl<sub>3</sub>), silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>) and copper sulfate (CuSO<sub>4</sub>). These precursors were synthesized with each of the stabilizers. The synthesis of gold nanoparticles with the precursor AuCl<sub>3</sub>, silver nanoparticles with the precursor AgNO<sub>3</sub> and copper nanoparticles with the precursor CuSO<sub>4</sub> together with avocado, orange and banana extract was performed. The process was carried out with both procedures. Subsequently, UV-Visible spectroscopy (UV-Vis) characterization was performed, where for procedure one no conclusive results were obtained for the creation of gold, silver and copper nanoparticles, while in procedure two gold, silver and copper nanoparticles were obtained. On the other hand, scanning electron microscopy (SEM) characterization was performed only on the synthesis carried out with the avocado extract, which corroborates the presence of these nanoparticles. Finally, transmission electron microscopy (TEM) characterization was performed only on the synthesis of gold nanoparticles with avocado extract.

## ÍNDICE

RESUMEN 1
ABSTRACT2
AGRADECIMIENTOS
INTRODUCCIÓN9
<b>OBJETIVOS</b>
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA11
JUSTIFICACIÓN
MARCO TEÓRIO
Nanotecnología14
Nanomateriales
Nanopartículas
Nanopartículas base carbono15
Nanopartículas de cerámica15
Nanopartículas de metal 16
Nanopartículas semiconductoras16
Nanopartículas poliméricas16
Nanopartículas a base de lípidos16
Nanopartículas de plata16
Nanopartículas de oro 17
Nanopartículas de cobre
Síntesis de nanopartículas 18
Tipos de síntesis
Método coloidal19
Método sol-gel
Reducción fotoquímica y radioquímica19
Irradiación con microondas20
Síntesis solvotermal
Medio ambiente
Importancia del uso de síntesis verde21
Ejemplos
Biocombustibles

Extintores verdes
Tintorería ecológica22
Biocatálisis23
Energías verdes
Características de estabilizadores 23
NANOPARTÍCULAS DE PLATA (Ag)
NANOPARTÍCULAS DE DIOXIDO DE TITANIO (TiO <sub>2</sub> )
NANOPARTÍCULAS DE ORO (Au)
NANOPARTÍCULAS DE ZINC (Zn)
NANOPARTÍCULAS DE COBRE (Cu)
METODOLOGÍA
SOLUCIONES
EXTRACTO
Procedimiento 1 de obtención de extracto 30
Procedimiento 2 de obtención de extracto 30
SÍNTESIS
Procedimiento 1 para realizar síntesis
Procedimiento 2 para realizar síntesis
MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN
Espectroscopía ultravioleta/visible (UV-Vis)
Naturaleza de la radicación 32
Espectroscopia de Ultravioleta-Visible
Transiciones que involucran electrones d y f
Transiciones que involucran electrones $\pi$ , $\sigma$ y n
Transiciones que involucran electrones de transferencia de carga
Aplicaciones
Análisis cuantitativo
Absorción de metales pesados 37
Fotocatálisis
Cálculo de energía de banda prohibida 38
Microscopia electrónica de barrido 40
Modalidades y Técnicas acopladas en Microscopía Electrónica de Barrido
Haz de iones focalizado (FIB)43

Microscopio electrónico de barrido de doble haz (Dual Beam)	3
Aplicaciones del Microscopio electrónico de barrido de doble haz	3
Microscopia electrónica de transmisión4	4
Técnicas en Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) 4	5
Determinación de tamaño de partícula 4	₽
Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM) 4	8
RESULTADOS	0
Caracterización UV-Vis	0
Procedimiento 1 UV-Vis5	1
Procedimiento 2 UV-Vis5	3
Soluciones, procedimiento 25	3
Extractos, procedimiento 2 5	4
Nanopartículas de oro, procedimiento 25	5
Nanopartículas de plata, procedimiento 25	6
Nanopartículas de cobre, procedimiento 25	7
Caracterización de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)6	61
Nanopartículas de oro	63
Nanopartículas de plata6	8
Nanopartículas de Cobre7	3'
Microscopia electrónica de transmisión (MET)7	'8
Nanopartículas de oro	'9
CONCLUSIÓN	2
REFERENCIAS	:2

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Ventajas y desventajas de nanotecnología (Elaboración propia) 14
Tabla 2 Compuestos de estabilizadores 23
Tabla 3 Bibliografía de nanopartículas de plata (Ag) (Elaboración propia)
Tabla 4 Bibliografía de nanopartículas de Dióxido de titanio (TiO2) (Elaboración propia) 25
Tabla 5 Bibliografía de nanopartículas de oro (Au) (Elaboración propia)
Tabla 6 Bibliografía de nanopartículas de zinc (Zn) (Elaboración propia)
Tabla 7 Bibliografía de nanopartículas de cobre (Cu) (Elaboración propia) 26
Tabla 8 Longitud de onda de los diferentes tipos de radiación [63] 33
Tabla 9 Propiedades de los catalizadores estudiados por UV-Vis [63] 35
Tabla 10 Especies absorbentes que contienen $\pi,\sigmayn[63]$ 36
Tabla 11 Ejemplos de adsorbentes empleados en la remoción de metales pesados [63] 38
Tabla 12 Brecha de banda prohibida (Band Gap) de óxidos de metales de transición [63] 39
Tabla 13 Acrónimos en inglés, nombre en inglés y español, de las modalidades y técnicas
acopladas en microscopia electrónica de barrido [63] 41
Tabla 14 Acrónimos en inglés, nombre en inglés y español de las técnicas utilizadas en
microscopia electrónica de transmisión [63] 45
Tabla 15 EDS de nanopartículas de oro 67
Tabla 16 EDS de nanopartículas de plata72
Tabla 17 EDS de nanopartículas de cobre

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama de flujo de procedimiento	28
Figura 2 Preparación de soluciones	29
Figura 3 Obtención de extracto, procedimiento 1	30
Figura 4 Obtención de extracto, procedimiento 2	30
Figura 5 Síntesis, procedimiento 1	31
Figura 6 Síntesis, procedimiento 2	31
Figura 7 Componentes del campo eléctrico y magnético del plano de radiación	
electromagnética polarizada	32
Figura 8 Señales que se desprenden en la interacción haz de electrones con la muestra	
(Elaboración propia basado en [63])	40
Figura 9 Señales que se desprenden en la interacción electrón-materia (Elaboración propia	1
basado en [63])	44
Figura 10 Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer	50
Figura 11 Muestra en celda de cuarzo	50
Figura 12 Extracto de naranja, procedimiento 1	51
Figura 13 Soluciones, procedimiento 1	51
Figura 14 Solución + Extracto, procedimiento 1	52
Figura 15 Soluciones, procedimiento 2	53
Figura 16 Extractos, procedimiento 2	54
Figura 17 Nanopartículas de oro, procedimiento 2	55
Figura 18 Nanopartículas de plata, procedimiento 2	56

Figura 19 Nanopartículas de cobre, procedimiento 2	57
Figura 20 Nanopartículas de plata con extracto de aguacate	58
Figura 21 Nanopartículas de oro con extracto de aguacate	59
Figura 22 Nanopartículas de cobre con extracto de aguacate	60
Figura 23 Nova Nanolab, Microscopio Electrónico de Barrido	61
Figura 24 Preparación de muestras para SEM	62
Figura 25 Muestras colocadas en el microscopio	62
Figura 26 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de Oro 1	63
Figura 27 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de oro 2	64
Figura 28 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de oro 3	65
Figura 29 EDS de nanopartículas de oro	66
Figura 30 Grafica de EDS de nanopartículas de oro	67
Figura 31 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de plata 1	68
Figura 32 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de plata 2	69
Figura 33 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de plata 3	70
Figura 34 EDS de nanopartículas de plata	71
Figura 35 Grafica de EDS de nanopartículas de plata	72
Figura 36 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de cobre 1	73
Figura 37 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de cobre 2	74
Figura 38 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de cobre 3	75
Figura 39 EDS de nanopartículas de cobre	76
Figura 40 Grafica de EDS de nanopartículas de cobre	77
Figura 41 Titan 80-300, Microscopio electrónico de transmisión	78
Figura 42 Microscopia Electrónica de Transmisión de nanopartículas de oro 1	79
Figura 43 Microscopia Electrónica de Transmisión de nanopartículas de oro 2	80
Figura 44 Microscopia Electrónica de Transmisión de nanopartículas de oro 3	81

#### AGRADECIMIENTOS

Para mí, ser agradecido significa reconocer y valorar las cosas buenas, personas y experiencias en tu vida.

Para empezar, quiero agradecer a mis padres Norma Rojas Baños y Gustavo Galvan Lázaro por siempre apoyarme y estar conmigo en todo momento. Ellos han sido mi mayor motivación y siempre serán mi pilar y la fuerza que tengo día con día para seguir siendo mejor persona y lograr seguir superándome para poder llegar aún más lejos. Gracias a ellos he logrado todo lo he alcanzado. Dedico cada logro que obtenga a ellos.

A mi hermana, Wendy Careli Reyes Rojas por ser siempre un gran ejemplo para mí, porque siempre me ha demostrado que se puede salir adelante y que jamás dejemos de perseguir nuestros sueños. Ella siempre ha sido alguien que me ha enseñado a ser más fuerte y poder siempre superar mis obstáculos y no dejar que nada me detenga.

A José Roberto Pérez Torres, por enseñarme que nada en la vida es imposible, que todo con perseverancia se puede lograr y por darme ánimos positivos todo el tiempo. Le doy gracias por todo el apoyo que ha brindado y por siempre guiarme hacia mejores caminos. Gracias a la vida por ponerlo en mi camino y poder compartir este otro paso más en mi vida.

Agradezco de todo corazón a mi asesora de tesis, la Dr. Cecilia Mercado Zúñiga por el conocimiento que me brindo a lo largo de mi estancia en la maestría. Por el apoyo incondicional que dio y por hacerme sentir siempre a gusto con ella. Gracias por no dudar nunca de mí.

Agradezco también a la Universidad de Guanajuato, Campus León, al Dr. Christian Gómez Solís por el apoyo y recibimiento que tuve en mi estancia ahí. Por el conocimiento obtenido y el tiempo que se me dedico.

También agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), al Dr. Vicente Garibay Febles y al M. Marco Antonio Valadez Martínez por el recibimiento y conocimiento bridando y por el tiempo y apoyo brindado.

Por último y no menos importante, quiero agradecer a todas las personas que estuvieron conmigo en este proceso, que siempre me apoyaron y nunca dudaron de mí.

Este logro está dedicado para mi familia y mi pareja, ya que gracias a ellos no sería nada de lo que ahora soy.

#### INTRODUCCIÓN

La nanotecnología, la manipulación de la materia a una escala nanométrica (un nanómetro es la milmillonésima parte de un metro), ha emergido como una disciplina revolucionaria con aplicaciones potenciales en una amplia variedad de campos. En el contexto del medio ambiente, la nanotecnología ofrece soluciones innovadoras y eficaces para algunos de los problemas ecológicos más urgentes de la actualidad. Esta tecnología permite el desarrollo de materiales y dispositivos con propiedades únicas, que pueden mejorar significativamente la eficiencia de los procesos ambientales y contribuir a la sostenibilidad. La nanotecnología ofrece beneficios ambientales que están relacionados con la remediación de contaminantes, eficiencia energética, purificación del agua, sensores ambientales, etc.

La síntesis verde se refiere al diseño y desarrollo de procesos químicos y materiales de manera que minimicen el uso y generación de sustancias peligrosas. En el contexto de la nanotecnología, la síntesis verde se enfoca en la producción de nanomateriales utilizando métodos que sean ambientalmente benignos, económicamente viables y socialmente responsables. La síntesis verde en la nanotecnología tiene gran importancia en campos como lo son la reducción de residuos tóxicos, uso de recursos renovables, seguridad y salud, compatibilidad ecológica, etc.

La síntesis verde de nanopartículas metálicas es importante por sus beneficios ambientales, económicos y sociales y por su potencial para contribuir al desarrollo sostenible y mejorar la calidad de vida. Esta técnica ha ganado considerable importancia en la investigación científica y en diversas aplicaciones industriales debido a sus múltiples beneficios.

La integración de la nanotecnología con principios de síntesis verde no solo potencia el desarrollo de tecnologías más limpias y eficientes, sino que también promueve un enfoque más sostenible y responsable hacia la innovación tecnológica. Esta sinergia es fundamental para abordar los desafíos ambientales contemporáneos y garantizar un futuro más saludable y equilibrado para el planeta.

#### **OBJETIVOS**

#### General

• Obtener nanopartículas metálicas aplicando diferentes estabilizadores orgánicos con características y propiedades específicas que permiten su uso en la remediación de suelos contaminados.

#### Particulares

- Proponer alternativas de estabilizadores orgánicos que sean de fácil acceso en el Estado de México y económicamente viables.
- Investigar las características de los estabilizadores orgánicos elegidos.
- Proponer una metodología experimental adecuada para la obtención de fitonanopartículas a partir de la bioreducción utilizando los diferentes estabilizadores orgánicos con mejores características.
- Sintetizar y caracterizar las nanopartículas obtenidas.

#### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La nanotecnología ha traído innovaciones que han facilitado la vida del ser humano. El uso de nanomateriales ha estado presente desde hace más de 4 000 años. Muchos minerales de arcilla contienen nanomateriales naturales y se han utilizado durante miles de años, por ejemplo, en arquitectura, medicina y arte. Investigaciones científicas recientes también han demostrado que los tintes para el cabello a base de plomo utilizados en el antiguo Egipto contenían nanocristales de sulfuro de plomo sintético. Algunos objetos históricos deben su belleza a los nanomateriales.

Nuestro planeta es una importante fuente de nanomateriales naturales. Los volcanes, los incendios forestales, las tormentas de polvo y la espuma marina son procesos naturales que crean nanomateriales. Las plantas, los insectos e incluso los humanos también contienen muchas nanoestructuras. Por ejemplo, las hojas de la flor de loto se limpian solas y repelen el agua gracias a las nanoestructuras. Nuestros huesos también están hechos de minerales nanoestructurados. Incluso el elemento básico de nuestra vida, nuestro ADN, es un nanomaterial.

Es por eso por lo que se debe ser consiente que al crear nuevos nanomateriales no se dañe al medio ambiente, por lo cual el objetivo de este trabajo es crearlos a base de química verde, las cuales, en comparación a las nanopartículas obtenidas por otros métodos, no crean residuos que afecten al medio ambiente. Esta consiste en sintetizar materiales para reducir o eliminar el uso o la generación de sustancias peligrosas. Es importante tener en cuenta que en el Estado de México se cuenta con una gran diversidad de productos orgánicos que ayudarán a la producción de nanomateriales a partir de química verde.

#### JUSTIFICACIÓN

En la actualidad el uso de nanomateriales se ha expandido notablemente. Se calcula que a nivel mundial existen alrededor de 10 mil productos hechos a partir de nanotecnología involucrando el uso de diversos nanomateriales, en donde se destacan los casi 2 mil productos en el sector Electrónico, 900 productos en Cosméticos, 700 en el área Automotriz, 570 en productos dedicados al Medio Ambiente y 230 en el sector Agrícola, entre otros que ya se encuentran disponibles a la venta, en donde México participa en 46 productos. Cabe destacar que de entre todos estos productos, alrededor de 2800 de ellos se basan en nanopartículas, en donde el uso de metales como la plata, el oro, el zinc y cobre son los principales. Sin embargo, no se especifica si la producción de estas nanopartículas base para el desarrollo de productos se ha llevado a cabo de tal forma que su producción no afecte al medio ambiente ya que, aunque existen diversas metodologías experimentales para la obtención de nanopartículas metálicas los productos de reacción que las acompañan pueden no ser benéficos para el medio ambiente.

Es por lo anterior, que ante la creciente necesidad de seguir produciendo nanomateriales base para el desarrollo de nuevos productos se deben establecer procesos de obtención de nanopartículas que sean más amigables con el medio ambiente, como lo es la bioreducción, la cual hace uso de desechos orgánicos (estabilizadores) tales como cascara de naranja o plátano, así como hueso de aguacate para obtener nanopartículas metálicas.

Cabe destacar que particularmente el Estado de México se caracteriza por ser uno de los estados con una gran cantidad de diversidad de flora gracias a su localización geográfica, los tipos de climas, hidrografía y orografía. Esta diversidad de flora podría contribuir en la producción de nanopartículas metálicas a través de la bioreducción. Es importante señalar que la cascara o hueso normalmente no suelen ocuparse y se desechan por lo tanto no se afecta en ningún momento a la biodiversidad.



## MARCO TEÓRIO

#### Nanotecnología

De manera constante la nanotecnología está presente en la vida cotidiana. Pero ¿qué es la nanotecnología?

En 1959, el premio Nobel y científico estadounidense Richard Feynman fue el primero en hablar acerca de la aplicación de la nanotecnología en el Instituto tecnológico de California (Caltech).

La nanotecnología se basa en utilizar la materia a nivel nanométrico. La definición básica de nanotecnología se refiere al objeto tecnológico de manipular directamente átomos y moléculas para poder crear objetos a escalas nanométricas, generalmente como el control de materia al menos con una dimensión que se encuentre entre 1 a 100 nanómetros (nm) de acuerdo con La iniciativa Nanotecnológica Nacional de Estados unidos [1].

En la tabla 1 se presentan algunas ventajas y desventajas de la nanotecnología

Ventajas	Desventajas		
Tiene un beneficio en las energías renovables lo cual hace posible nuevas formas de obtener y poder almacenar energía.	Desafía al entorno puesto que es una tecnología reciente, podría ocasionar efectos que dañen al medio ambiente		
Supera los límites de la electrónica comparado con lo que actualmente, los nanochips permiten construir circuitos precisos a nivel atómico.	Crea un impacto en el ámbito laboral dado que los cambios pueden hacer que los procesos se automaticen destruyendo empleos, aunque también crearía otros.		
Proporciona una medicina más efectiva pues se puede reparar genes que se encuentran dañados o ejecutar cirugías en menor tiempo y mayor precisión.	Involucra la seguridad ya que está tecnología podría ocuparse para un uso indebido.		

Tabla 1	Ventajas y	desventajas de	nanotecnología	(Elaboración propi	a)
---------	------------	----------------	----------------	--------------------	----

#### Nanomateriales

Los nanomateriales son uno de los principales productos de la nanotecnología, tal como las nanobarras, nanotubos o nanofibras. Con el desarrollo de la nanotecnología, la aplicación de nanomateriales se ha extendido a muchos campos. Las propiedades de los nanomateriales aún no se conocen a la perfección y es por ello por lo que es necesario estudiar los posibles riesgos y efectos que se pueden crear durante su producción y uso.

Para describir a un nanomaterial se debe incluir el tamaño promedio de sus partículas, teniendo en cuenta como se agrupan y cuál es el tamaño de las partículas individuales, y una descripción del tamaño de las partículas.

Una evaluación detallada puede incluir lo siguiente:

Propiedades químicas:

- Estructura molecular
- Composición, incluida su pureza y cualquier aditivo o impureza conocidos
- Si se encuentran en estado sólido, liquido o gas
- Química de superficie
- Atracción de moléculas de agua y de aceites o grasas

Propiedades físicas:

- Tamaño, forma, superficie específica y proporción entre anchura y altura
- Si se adhieren unas a otras
- Distribución según el tamaño
- Lisura o rugosidad de su superficie
- Estructura, incluida la estructura y cualquier defecto de cristal
- Su capacidad para disolverse

Se están desarrollando varias técnicas y nuevas tecnologías que van dirigidas a las nanopartículas [2].

El uso de nanotecnología y nanomateriales engloba diversas áreas de productos. Los más comunes se encuentran en las siguientes áreas:

- Electrónica
- Energía
- Biomedicina

- Medio ambiente
- Alimentación
- Textil

Los nanomateriales se componen de nanopartículas, estás se encuentran en el mundo de manera natural o también son creadas. Debido a su pequeño tamaño, tienen una forma única y se pueden usar en diferentes áreas y maneras.

#### Nanopartículas

Las nanopartículas se catalogan por su tamaño, morfología, propiedades físicas y químicas y se clasifican de la siguiente forma:

#### Nanopartículas base carbono

Estás nanopartículas están compuestas de dos materiales principales, los fullerenos y los nanotubos de carbono (NTC). Los NTC se encuentran en láminas de grafeno envueltas en un tubo, siendo este material utilizado principalmente por el refuerzo que contiene, el cual es 100 veces más resistente que el acero.

#### Nanopartículas de cerámica

Son nanopartículas que se encuentran en un estado sólido y está formado por óxidos, carburos, carbonatos y fosfatos. Son altamente resistentes al calor y a la inercia química. Tiene aplicaciones en fotocatálisis, fotodegradación de colorantes, administración de fármacos e imágenes.

#### Nanopartículas de metal

Las nanopartículas metálicas se desarrollan a partir de precursores metálicos. Se pueden sintetizar por métodos químicos, electroquímicos o fotoquímicos. Estas nanopartículas se obtienen al reducir los precursores de iones metálicos en solución mediante agentes reductores químicos.

#### Nanopartículas semiconductoras

Tienen propiedades como la de los metales y no metales y se encuentran en la tabla periódica en los grupos II-IV, III-V o IV-VI. Estas nanopartículas tienen anchos de banda amplios, los cuales al sintonizar muestran diferentes propiedades.

#### Nanopartículas poliméricas

Se trata de nanopartículas de base orgánica en donde según el método de preparación adoptan la forma de nanocápsulas o nanoesferas.

#### Nanopartículas a base de lípidos

Son nanopartículas que consisten en un núcleo solido hecho de lípido y una matriz que contiene lipófilas solubles y el núcleo externo de estas partículas esta estabilizado por surfactantes y emulsionantes [3].

#### Nanopartículas de plata

La plata es un componente químico el cual se encuentra en la tabla periódica con el símbolo Ag. Es clasificado por ser un metal de transición y se considera como un metal precioso, así como lo es el oro y el platino. Asimismo, es fundamental en innumerables industrias humanas, tal como lo es en la fotografía, la joyería o la electrónica y también se ocupa como catalizador en numerosas reacciones químicas [4].

Las nanopartículas de plata han llamado la atención, debido que al cambiar su tamaño cambian sus propiedades y con eso el enfoque a las aplicaciones que tenía anteriormente. En el pasado, las nanopartículas de plata junto con otros metales como el oro se utilizaban como elementos decorativos en pintura de vidrio o cerámica [5]. Actualmente, la plata se utiliza en diversas áreas tanto industriales, así como comerciales, en áreas como industrial textil, sensores o bactericidas, debido a las distintas coloraciones que presenta la plata en función a su forma y tamaño [6]. Las nanopartículas de plata se forman por la reducción de la plata Ag<sup>+</sup> en la forma de nitrato de plata acuoso, es decir, cada catión Ag<sup>+</sup> debe ganar un electrón para convertirse en Ag<sup>0</sup>[7].

Se tiene un estimado que de todos los nanomateriales que se utilizan en la actualidad para el consumo, las nanopartículas de plata son las que mayor grado de comercialización tienen. Tienen una gran cantidad de aplicaciones en la industria farmacéutica y alimenticia, así como aplicaciones biomédicas.

En medicina existen recubrimientos de nanopartículas de plata para evitar el crecimiento bacteriano en dispositivos anticonceptivos, instrumentos quirúrgicos, así como en prótesis ósea y en apósitos para heridas [8,9].

En el día a día se puede llegar a tener contacto con las nanopartículas de plata las cuales encuentran contenidas en productos cosméticos, detergentes, se aerosoles, refrigeradores, lavadoras, pinturas para paredes y sistemas de purificación de aguas [10]. En fibras sintéticas o naturales, las nanopartículas de planta logran una potenciación de la actividad iónica gracias a la mayor cantidad de iones de planta que son liberados. Esto da como resultado la obtención de rápidos efectos de antiolor o antimicrobianos [11]. Las nanopartículas de plata también se encuentran en la industria textil para poder fabricar prendas de vestir, calcetines y ropa interior [12]. Por último y no menos importante, las nanopartículas de plata tienen su aplicación en el sector alimenticio, específicamente en el envasado de alimentos y agricultura. Son empleadas en la fabricación de materiales que al contacto con los alimentos elimina hasta un noventa por ciento el crecimiento de microrganismos [13]. Mientras que en la agricultura se aplican para ayudar a la conservación de frutos, ya que además de ser antibacteriana también presenta un efecto fungistático el cual retarda el crecimiento de hongos fitopatógenos [14].

#### Nanopartículas de oro

El oro es un componente químico indicado en la tabla periódica con el símbolo Au, es uno de los metales preciosos conocidos. Es un elemento que se encuentra con los metales de transición y es poco reactivo. Es oro es un elemento metálico no ferromagnético que, dentro de sus características como la maleabilidad y ductilidad, lo hacen ideal para poder fabricar distintos objetos, ya que después de fundirse puede retomar su dureza al enfriarse. Por mucho tiempo, el oro se utilizó para la producción de monedas [15].

Las nanopartículas de oro tienen excelentes propiedades químicas, biológicas y físicas, gracias a su tamaño nanométrico [16]. Pueden ser producidas en diferentes tamaños y formas y pueden ser fácilmente funcionalizadas con polímeros fármacos, anticuerpos entre otros más [17].

Las nanopartículas de oro predominan especialmente por sus propiedades fototerapéuticas, así como en la elaboración de partículas nanoestructuradas que se utilizan para el transporte y la vectorización selectiva de fármacos y macromoléculas terapéuticas, así como en terapia génica (ADN, ARN, etc) [18]. Las nanopartículas de oro destacan en la elaboración de sistemas transportadoras inteligentes que permiten controlar, tanto en el espacio como en el tiempo, la liberación del compuesto terapéutico asociado va sea por activación de un estímulo biológico interno o externo [19]. Las nanopartículas de oro en presencia de luz láser se activan y desprenden calor, siendo demasiado útiles en el tratamiento selectivo de células tumorales. Es por eso por lo que en los últimos años se han hecho esfuerzos en la investigación y aplicación de nanopartículas de oro para la detección temprana, el diagnóstico y tratamiento de cáncer [20]. Las nanopartículas de oro también tienen aplicación en la industria de alimentos, en donde se utiliza como parte integrante de nanocompuestos poliméricos, los cuales se utilizan en la fabricación de envases con propiedades antimicrobianas o para incrementar la resistencia a la abrasión [21]. De igual manera, se han fabricado indicadores de tiempo temperatura a partir de las nanopartículas de oro [22].

#### Nanopartículas de cobre

El cobre es un metal de transición que se encuentra en estado sólido cuando se encuentra a temperatura ambiente y en estado natural. Se encuentra en la tabla periódica con el símbolo Cu. El cobre es un metal de gran resistencia y dureza, sin embargo, no es de los más duros de la naturaleza. Es capaz de resistir golpes, empuje y fuerzas de atracción, alteraciones físicas o cortes. Aunque es un metal que al igual que otros metales que existen, presenta fragilidad cuando es sometido a temperaturas extremadamente bajas [23].

El cobre es un material de bajo costo comparado con el oro y la plata y también posee excelentes propiedades antimicrobianas. La síntesis de nanopartículas de cobre solas o combinadas con otros elementos son metodologías que se han reportado. El tamaño y morfología de las nanopartículas de cobre se pueden controlar con los métodos de preparación y esto es de gran importancia ya que no solo las nanopartículas de forma esférica y de cierto tamaño nanométrico tienen aplicaciones [24,25]. Las nanopartículas de cobre se pueden mezclar con polímeros para formar nanocompuestos, en donde se despliegan muchas aplicaciones, tales como los nanocompuestos de cobre con Nylon 6 y polipropileno que muestran excelentes propiedades antimicrobianas y térmicas [26,27]. En biomedicina, las nanopartículas de cobre se utilizan en biosensores o sensores [28]. Son dispositivos de análisis y pruebas que recogen electrones en la reacción y convierten la concentración de la sustancia detectada en una señal de cambio fisicoquímico, el cual es ampliamente utilizado en el diagnóstico clínico, análisis de alimentos, medicamentos y el control de industrias [29].

#### Síntesis de nanopartículas

La síntesis de nanopartículas se logra mediante métodos físicos y químicos. En el proceso físico, se producen partículas pequeñas reduciendo el tamaño del material principal lo cual se denomina descendente para la micro y nano fabricación. Algunas técnicas físicas son la molienda, condensación gaseosa, litografía, electropulverización y descomposición térmica. Ahora bien, para los métodos químicos, las partículas se forman mediante la nucleación y crecimiento de partículas desde los precursores atómicos o moleculares normalmente en fase liquida o de vapor de reacción química, el cual es denominado ascendente. Los métodos químicos para el comportamiento de nanopartículas incluyen métodos de microemulsión, microfluídica, vapor químico, sol-gel, hidrotérmicos e hidrolisis. La síntesis química de nanopartículas crea nanoestructuras con menos defectos, lo que permite el acceso a composiciones químicas complejas y homogéneas que pueden producirse de forma rápida y económica [30].

Uno de los objetivos centrales de la nanociencia es la construcción de estructuras a pequeña escala para el diseño de materiales avanzados, nanodispositivos de alto rendimiento y la miniaturización de la electrónica. Las nanopartículas inorgánicas son particularmente atractivas como piezas de construcción para tales propósitos, debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas [31]. Para la producción por métodos químicos, se utilizan sustancias que podrían tener afectaciones al medio ambiente, ya que es necesario utilizar estabilizadores que ocasionan una gran cantidad de desechos grado alto de toxicidad. con un Por estos motivos es que hay un gran interés en desarrollar estrategias que sean amigables con el medio ambiente y que disminuyan los desechos generados. Por ello, es indispensable hacer uso de la química verde para realizar síntesis de nanopartículas [32].

#### Tipos de síntesis

#### Método coloidal

Los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeño como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación, si son lo suficientemente pequeños para ser coloides, entonces su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida. Este rango de tamaño de partículas en una solución coloidal suele oscilar en el rango de nanómetros, por ello el método coloidal es un método eficiente de producción de nanopartículas. Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante, así como la naturaleza del medio dispersante. [33,34,35].

#### Método sol-gel

El método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales (normalmente un óxido metálico). Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos y cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel. En general, los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello por lo que la hidrólisis para la formación del gel es llevada a cabo usando alcoholes como un solvente común para los diferentes líquidos inmiscibles. Un gel polimérico es una red macromolecular infinita, la cual está hinchada por solvente. Un gel puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta. La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce como xerogel. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final [34].

#### Reducción fotoquímica y radioquímica

La síntesis de nanopartículas metálicas modificando el sistema químico por medio de altas energías se asocia con la generación de reductores fuertes altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas. La reducción fotoquímica (fotolisis) y la radicación-química (radiólisis) difieren en el nivel de energía utilizado. La síntesis fotoquímica está caracterizada por energías por debajo de 60 eV, mientras que la

radiólisis utiliza energías de 103-104 eV. Los métodos de reducción fotoquímica y radioquímica tienen las ventajas sobre el método de reducción química. Debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos, estos métodos producen nanopartículas de alta pureza. Además, la reducción fotoquímica y radioquímica permiten producir nanopartículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas [36].

#### Irradiación con microondas

La técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología, como pasa en la mayoría de las técnicas de "abajo hacia arriba". Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones. Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica y la energía se pierde debido a la resistencia eléctrica del material. Por otra parte, el calentamiento por microondas de las muestras líquidas permite la disminución de las fluctuaciones de temperatura en el medio de reacción, proporcionando, así, un entorno más homogéneo para la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas [37].

#### Síntesis solvotermal

Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de "síntesis hidrotermal"; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoniaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal. En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos). La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones poco habituales [38].

#### Medio ambiente

El medio ambiente es un espacio en el que se desarrolla la vida de distintos organismos favoreciendo su interacción. En él se encuentran los seres vivos, así como los elementos sin vida y los que fueron creados por el hombre.

Todos los organismos adquieren del medio ambiente el sustento necesario que garantiza su supervivencia, tanto en alimento, refugio, energía o aire. Es por ello por lo que se necesita mantener un equilibrio para asegurar la vida tal y como se conoce hoy en día. Es de gran importancia cuidar y proteger el ecosistema para poder hacer uso de todos los recursos que este nos ofrece y así evitar acabar con un daño al mismo [39].

#### Importancia del uso de síntesis verde

La producción en la que actualmente se realizan las nanopartículas se utilizan materiales tóxicos como son los solventes y surfactantes los cuales pueden afectar el medio ambiente. La síntesis verde es una técnica alternativa de bioproducción de material nanoparticulado junto con material metálico (oro, plata, hierro y óxidos metálicos), que busca ser amigable con el medioambiente. El proceso se basó al principio en la biorremediación, técnica en la cual las funciones naturales de las plantas son usadas para extraer y recuperar metales de suelos previamente contaminados con estos, ya que las plantas no solo acumulaban metales, sino que también los metales eran depositados como nanopartículas. Uno de los primeros reportes sobre el uso de la síntesis verde para producir nanopartículas de plata fue con plantas de alfalfa tratadas con nitrato de plata como fuente de iones de plata.

La síntesis verde se basa en la reducción de metales mediante especies naturales con poder antioxidante. Durante la última década se ha demostrado que muchos sistemas biológicos pueden reemplazar los agentes químicos reductores incluyendo, plantas y algas, diatomeas, bacterias, levaduras, hongos, virus y células humanas [40].

Actualmente hay doce principios de la química verde que establecieron Paul Anastas y John Warner en los años 90 los cuales necesitan ser aplicados de manera conjunta para conseguir procesos realmente sustentables [41].

1. Prevención

Es más conveniente evitar la formación de residuos, que realizarles un tratado o limpiarlos después de que se hayan formado.

2. Economía de átomos

Los métodos de síntesis tendrían que diseñarse para aumentar la incorporación de todos los materiales utilizados en el producto final.

3. Productos químicos intermedios menos tóxicos

Siempre que sea posible, las metodologías sintéticas tendrían que diseñarse para usar y generar sustancias con poca o nula toxicidad para la salud humana y el cuidado del medio ambiente.

4. Productos finales más seguros

Los productos químicos tendrían que diseñarse para sustentar la eficacia de su función, a la vez que reducen su toxicidad.

5. Reducción del uso de sustancias auxiliares

El empleo de sustancias auxiliares (como disolventes, agentes de separación, etc.) debería evitarse en lo posible, y ser inocuo cuando se empleen.

6. Reducción del consumo energético

El impacto medioambiental y económico de los requerimientos energéticos debe ser reconocido y minimizado. Los métodos sintéticos deberían aplicarse a presión y temperatura ambiente.

7. Uso de materias primas renovables

Se deben usar materias primas renovables siempre que sea técnica y económicamente viable.

8. Reducción de la derivatización innecesaria

La derivatización innecesaria (grupos bloqueadores, etapas de protección/desprotección, modificaciones temporales) debe evitarse en la medida de lo posible.

9. Uso de catalizadores

Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los reactivos estequiométricos.

10. Diseño para la degradación

Los productos químicos deben diseñarse de forma que al final de su función no persistan en el entorno y se degraden en productos inocuos.

11. Desarrollo de tecnologías analíticas para la monitorización en tiempo real

Se deben desarrollar metodologías analíticas que permitan el seguimiento y control de procesos en tiempo real, antes de que se formen sustancias peligrosas.

12. Minimización del riesgo de accidentes químicos

Las sustancias químicas y las formas en que se usan dichas sustancias en un proceso químico deben escogerse para minimizar el potencial de accidentes químicos, incluyendo vertidos, explosiones e incendios.

#### Ejemplos

Algunos ejemplos en donde es empleada la química verde son:

#### **Biocombustibles**

Son combustibles que se utilizan para el transporte de derivados de fuentes renovables como animales o plantas. Al quemarse, liberan  $CO_2$  sin emisiones netas de carbono. El biodiesel, los bioalcoholes (biometanol, bioetanol, biobutanol), el biogás, el gas de síntesis, son algunos ejemplos de biocombustibles [42].

#### Extintores verdes

Son dispositivos de nueva generación, sus compuestos activos son el agua y aditivos los cuales son 100% biodegradables, no son tóxicos y son amigables con el medio ambiente. No deja rastro, no tiene olor y evita el pánico entre los presentes, por lo que lo hace idóneo para lugares públicos [43].

#### Tintorería ecológica

Actualmente en algunas tintorerías se ha implementado una nueva forma de lavar ropa, la cual es llamada "wet cleaning", que traducido al español es lavado en húmedo. En este

procedimiento solo se utiliza agua y jabones 100% biodegradables, los cuales crean un impacto mínimo al medio ambiente [44].

#### Biocatálisis

Este proceso implica el uso de sustancias biológicamente activas para promover reacciones químicas. La biocatálisis permite una producción con baja emisiones de carbono, con objetivos que van desde procesos in vitro sin celular hasta procesos mediados por fermentación en células vivas [45].

#### Energías verdes

Las energías renovables son un tipo de energías producidas por fuentes naturales que llegan a reponerse con mayor velocidad de lo que se consumen. Algunos ejemplos de estas fuentes son, la luz solar y el viento, las cuales se renuevan con continuidad. Hay muchas fuentes de energía renovable las cuales son muy abundantes y se pueden encontrar en cualquier entorno [46].

El objetivo principal de la síntesis verde es poder eliminar de manera gradual la producción de sustancias químicas peligrosas o nocivas y sustituirlas por sustancias químicas no toxicas y seguras. Si bien, este proceso debe mejorarse mediante el conocimiento o el desarrollo tecnológico, así como medidas legales. Su uso en sectores industriales, gubernamentales y académicos aportan muchos beneficios tanto ambientales, así como económicos y sociales. Aunque muchos de estos enfoques aún se encuentran en la etapa de investigación, los cambios podrían generarse con excelentes resultados.

Lo expuesto anteriormente conlleva un compromiso de todas las organizaciones involucradas en este proceso, ya sean ciudadanos, empresarios, etc, de informar y comprender el uso de métodos que estén a favor de la sostenibilidad, incluso aunque este sea de un costo bajo a corto plazo, el valor es bueno a medio y largo plazo. El futuro del planeta depende en gran medida del correcto diseño y la manipulación de los productos químicos, incluida la reducción de las emisoras de las industrias químicas y farmacéuticas [47].

#### Características de estabilizadores

La tabla 2 presenta los compuestos químicos de la cascara de plátano, hueso de aguacate y cascara de naranja.

Estabilizador	Compuestos					
Cascara de plátano	Contiene compuestos fenólicos como taninos, antocianinas, ácido gálico, epicatequina, catequina, y minerales [48].					
Hueso de aguacate	Contiene componentes fitoquímicos como flavonoides, taninos, saponinas, compuestos fenólicos y alcaloides [49]					
Cascara de naranja	Contiene vitamina C, flavonoides, carotenoides y polifenoles totales [50].					

#### Tabla 2 Compuestos de estabilizadores



Las tablas 3 a 7 muestran los trabajos que se han realizado con síntesis verde. Cada una muestra cual fue el estabilizador que se ocupó, tipo de nanopartícula obtenida, precursor utilizado y algunas de las características.

## NANOPARTÍCULAS DE PLATA (Ag)

Tabla 3 Bibliografía de nanopartículas de plata (Ag) (Elaboración propia)

Estabilizador	NPs	Precursor	Características
Almidón	Plata (Ag)	AgNO₃	Forma isotrópica. Tamaño de nanopartículas de 10-34 nm, sintetizada en autoclave. [51]
Plumbago	Plata (Ag)	AgNO₃	Forma esférica a oblonga con tamaños entre 15.22 nm y 26.5 nm.[52]
Extracto de naranja	Plata (Ag) y Cloruro de plata (AgCl)	AgNO₃	Tamaño de 25 nm. Mayor porcentaje deNps de Agcon una forma esféricaEstructura centradaenlasparedes. [53]
Rumex nervosus	Plata (Ag)	AgNO₃	La forma de las Rn-AgNPs así formadas resultó ser casi esférica con un diámetro hidrodinámico medio de 62±3 nm. [54]
Oxalis griffithii	Plata (Ag)	AgNO₃	longitud de onda (300-550 nm) estructura cúbica centrada en la cara (fcc). Tamaño medio de 104,52 nm y eran esféricas con agregación. [55]

## NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO2)

Tabla 4 Bibliografía de nanopartículas de Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) (Elaboración propia)

Estabilizador	NPs	Precursor	Características
Canela pulverizada	Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	TiO <sub>2</sub>	Las partículas formas esféricas y están distribuidas uniformemente por la superficie con un rango de tamaño de 70-150 nm. [56]
Semillas de Cucurbita pepo	Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	Cloruro de Titanio (TiCl <sub>3</sub> )	Estructura tetragonal partículas dentro del rango nano. [57]
Almidón	Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	Tetraisopropóxido de titanio (TTIP)	Estructura tetragonal anatasa Además, en condiciones acidas se obtuvo una fase brookita con estructura cristalina ortorrómbica Rango de tamaño de 20-70 nm.[58]

## NANOPARTÍCULAS DE ORO (Au)

Estabilizador	NPs	Precursor	Características
Extracto de alpinia calcarata	Oro (Au)	El cloruro de oro Morfología de forma esférica. (III) trihidratado Cuentan con un tamaño mec (HAuCl <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O) nm. [59]	
Extracto de papas	Oro (Au)	El cloruro de oro (III) trihidratado (HAuCl₄ · 3H₂O)	Nanopartículas de oro coloidal de 17,5-23,5 nm Cuentan con una morfología casi esférica, mientras que unas pocas tienen estructuras alargadas. [60]
Citrus Limetta Riso	Oro (Au)	HAuC <sub>14</sub>	El tamaño medio de unos 64 nm (rango de tamaño: 50-80 nm) tienen estructura cristalina de tipo cúbico centrado en las caras(fcc). [61]

#### NANOPARTÍCULAS DE ZINC (Zn)

Tabla 6 Bibliografía de nanopartículas de zinc (Zn) (Elaboración propia)

Estabilizador	NPs	Precursor	Características
Vernonia Cinerea	Oxido de Zinc (ZnO)	Zn (CH3COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Pico de absorción a 360 nm. Forma cristalina wurtzita. Morfología irregular y las partículas están en el rango de tamaño nanométrico. [62]
Extract de P. austroarabica	Oxido de Zinc (ZnO)	Zn (CH3COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Forma aproximadamente esférica con un tamaño de 6.1 a 26.6 nm y un tamaño promedio de 13.9 ± 4.3 nm

## NANOPARTÍCULAS DE COBRE (Cu)

Tabla 7 Bibliografía de nanopartículas de cobre (Cu) (Elaboración propia)

Estabilizador	NPs	Precursor	Características
Prunus nepalensis	Cobre (Cu)	Sulfato de cobre (II) pentahidratado (CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O)	El tamaño de las nanopartículas oscilaba entre 35 y 50 nm, con un tamaño medio de 42,5 nm. [63]
Hojas de Celastrus paniculatus	Cobre (Cu)	Sulfato de cobre (II) pentahidratado (CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O)	Forma esférica de las partículas con un tamaño que oscilaba entre 210 nm con un diámetro medio de partícula de 5 nm. [64]
Extracto de clavo de olor	Cobre (Cu)	Acetato cúprico (monohidrato) ((CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu.H <sub>2</sub> O)	Tamaño aproximado de 15nm con una estructura casi esférica, segregadas y sin aglomeración. [65]

De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada se consideró que los agentes reductores para esta investigación serán: cascara de naranja y plátano y el hueso de aguacate, debido a que todos estos se consideran desechos para el consumo humano, lo cual no afecta al medio ambiente el uso de estos para la síntesis.



## METODOLOGÍA

La figura 1 muestra el diagrama de la metodología utilizada, así como las caracterizaciones realizadas para cada procedimiento.



Figura 1 Diagrama de flujo de procedimiento

#### SOLUCIONES

El procedimiento se realizó de dos maneras diferentes. Esto por los resultados que se obtuvieron de uno.

Soluciones de AgNO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub> y AuCl<sub>3</sub>

Procedimiento 1 para preparar soluciones

En un vaso de precipitado se agregaron 200mL de agua destilada y 2g de precursor. Se mantuvo en agitación hasta obtener una solución homogénea.

Este procedimiento se hizo de la misma manera para los 3 precursores.

Procedimiento 2 para preparar soluciones

Como primer paso, se realizó un cálculo para la preparación de soluciones. La solución es 1mM.

Dando como resultado 0.17g de AgNO<sub>3</sub>, 0.16g de CuSO<sub>4</sub> y 0.30g de AuCl<sub>3</sub>. Posteriormente cada uno se agregó en 100ml de agua destilada. Se mezcló hasta homogeneizar dando como resultado la solución madre. De la solución madre se agregó 10mL a 90mL de agua destilada, se mantuvo en agitación hasta obtener una solución homogénea, dando como resultado la solución 1mM.



Figura 2 Preparación de soluciones

#### EXTRACTO

#### Procedimiento 1 de obtención de extracto

Como primer paso, el extracto se lavó y se dejó secar. En un matraz de destilación se agregaron 200g de cascara o residuo, 200mL de agua destilada y perlas de ebullición para después colocarlo en una mantilla de calentamiento. Con ayuda de un termómetro, se mantuvo la temperatura por debajo de los 100°C para poder obtener el extracto.



Figura 3 Obtención de extracto, procedimiento 1

#### Procedimiento 2 de obtención de extracto

Como primer paso, el extracto se lavó y se dejó secar. En un vaso de precipitado se agregaron 4g de cascara o residuo y 40mL de agua destilada. Se colocó en una parrilla de calentamiento hasta llegar a la ebullición durante 2 minutos. Para terminar, se debe filtrar al vacío para poder obtener el extracto.



Figura 4 Obtención de extracto, procedimiento 2

### SÍNTESIS

#### Procedimiento 1 para realizar síntesis

En un vaso de precipitado se agregaron 40mL de solución del precursor y 5mL del extracto obtenido. Se mantiene en agitación hasta obtener una solución homogénea.

Este procedimiento se realizó con todos los precursores y extractos obtenidos.



Figura 5 Síntesis, procedimiento 1

#### Procedimiento 2 para realizar síntesis

En un vaso de precipitado se agregaron 40mL de solución del precursor y 5mL de la solución del extracto a 1mM. Se mantiene en agitación hasta obtener una solución homogénea.

El procedimiento se realizó con todos los precursores y extractos obtenidos.



Figura 6 Síntesis, procedimiento 2

## MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

#### Espectroscopía ultravioleta/visible (UV-Vis)

Los átomos, las moléculas y las especies químicas son capaces de absorber, dispersar o emitir la radiación al interactuar con ella. La interpretación y cuantificación de estos efectos se realiza por medio de la espectroscopia. La absorción y la emisión de la radiación se relacionan con los cambios en los estados energéticos de las especies químicas implicadas y cada especie tiene estados de energía característicos, la espectroscopia se emplea para la identificación de diferentes especies.

Esta técnica es una herramienta útil en la caracterización de catalizadores y su aplicación de estos, al estudiar la interacción de la luz con las moléculas o partículas que forman o que son afectadas por el catalizador. La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible Se refiere a la espectroscopia de absorción o reflectancia En la región espectral del UV-Vis. La absorción o reflectancia en el visible, afecta directamente el color percibido de las especies químicas involucradas. En esta región del espectro electromagnético las moléculas llevan a cabo transiciones electrónicas.

La espectroscopia ultravioleta visible se usa rutinariamente para análisis cualitativos y cuantitativos de compuestos químicos, tales como los guiones del metal de transición, compuestos orgánicos altamente conjugados y macromoléculas biológicas. Los análisis espectroscópicos normalmente se llevan a cabo en la solución, pero también pueden estudiarse sólidos usando la esfera de integración. Esta técnica de caracterización tiene una gran importancia para los diferentes sectores de la industria, como son: química, petroquímica, farmacéutica, alimenticia, refresquera, textil, pinturas, papel, entre otras más.

#### Naturaleza de la radicación

Existen diferentes formas de radiación, por ejemplo, luz visible, ondas de radio, infrarrojo, rayos X y rayos gamma. De acuerdo con el modelo de onda coma todos estos tipos de radiación pueden describirse como oscilaciones de campo eléctrico y magnético figura 7. La intensidad de la radiación es proporcional a la amplitud de la onda. La longitud de onda,  $\lambda$ , de la radiación y la magnitud de esta coma ocasionan o producen las diferentes formas de radiación mencionada al principio de este párrafo.



La radiación entonces consistirá en paquetes de energía llamados fotones coma los cuales viajan a la velocidad de la luz y estas formas diferentes de radiación tendrán diferente energía. La discusión de la espectroscopia electrónica se centrará en la interacción del componente del campo eléctrico de la radiación con el sistema molecular. Esta interacción resulta de la absorción de radiación por la molécula. En la tabla 7 se presentan los números de onda de los diferentes tipos de radiación y se resalta el tipo de radiación a discutir.

Tipo de radiación	Longitud de onda (cm)	Tamaño aproximado
Radio	~10 <sup>2</sup> -10 <sup>4</sup>	Humanos, edificios
Microondas	~1	Abejas
Infrarrojo	~10 <sup>-2</sup>	Cabeza de alfiler
Visible	~10 <sup>-5</sup>	Protozoarios
Ultravioleta	~10 <sup>-6</sup>	Moléculas
Rayos x	~10 <sup>-8</sup>	Átomos
Rayos gamma	~10 <sup>-10</sup> -10 <sup>-12</sup>	Núcleo atómico

Tabla 8 Longitud de onda de los c	diferentes tipos de radiación [63]
-----------------------------------	------------------------------------

#### Espectroscopia de Ultravioleta-Visible

El término espectroscopia UV-Visible, generalmente se refiere a los cambios en la energía de los electrones de Valencia que ocurren en la región de 200 a 800 nm. Existe otra región a longitud de onda más corta entre 100-200 nm que también corresponde a estos cambios y se denomina "ultravioleta del vacío". Se llama así debido a que el nitrógeno atmosférico absorbe este tipo de radiación, por lo que se debe efectuar el vacío para poder excluir las absorciones de este gas de las absorbancias del compuesto en estudio. La espectrometría ultravioleta visible es un método óptico de análisis, que tiene como principio de mediación la absorción de la energía radiante emitida por una fuente de luz, que atraviesa una sustancia (sólido, líquido o gas). Durante dicho proceso la radiación electromagnética es transferida a los átomos o moléculas que se encuentran en la muestra; el resultado es que estas partículas son promovidas desde el estado basal hacia estados de mayor energía o estados excitados. Para que ocurra la absorción de la radiación UV-Vis cada fotón incidente deberá ser de una energía exactamente igual a la diferencia energética entre el estado basal y alguno de los estados excitados de la especie absorbente. Los grupos de átomos que dan origen a la absorción en el UV-Vis se conocen como grupos cromóforos. La mayoría de los grupos insaturados y heteroatómicos que tienen pares electrones no compartidos, son cromóforos potenciales y estos grupos son la base de la elucidación de los grupos estructurales en las moléculas activas en esta región del espectro electromagnético.

El instrumento utilizado en esta espectrometría se llama espectrofotómetro UV-Vis. Mide la intensidad de la luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra (Io). La relación I/Io se llama Transmitancia (T), Y se expresa habitualmente como un porcentaje (%). La absorbancia (A) se basa en la transmisión mediante la siguiente relación:

$$A = -\log\left(\frac{l}{lo}\right) = -\log(\%T)$$

La gráfica de absorción contra longitud de onda recibe el nombre de espectro de absorción de la especie molecular en estudio y se emplea como una identificación de la estructura. Un espectro UV-Vis es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el rango de ultravioleta visible. Para una sustancia determinada la longitud de onda ( $\lambda$ ) en la cual se produce el máximo de absorbancia en el espectro se llama  $\lambda$  max.

El patrón espectral resultante es entonces una función de las propiedades físicas y químicas de los materiales óxidos en estudio cuya información nos revela los posibles estados de oxidación, cambios tanto estructurales como de la composición de la esfera de coordinación de los complejos de transición de iones metálicos hasta la estructura de bandas en sólidos. Esta información es importante para estudios de materiales catalíticos.

#### Transiciones que involucran electrones d y f

Los compuestos e iones de los metales de transición presentan dos tipos de espectros electrónicos. Además de la absorción por transferencia de carga presentan bandas débiles de absorción debidas al campo ligante, esto se refiere a que ocurren transiciones d  $\longrightarrow$  d Entre los niveles de energía de los electrones de las subcapas d<sup>n</sup> (1  $\leq$  n  $\leq$  9). El número y la posición relativa de dichos niveles en los complejos de los iones de metal de transición (en la solución, interfaz sólido-líquido o en la estructura de los sólidos) resultan de la división de los niveles de energía de los iones por diferentes causas como lo son el efecto del campo ligante, las interacciones electrónicas (orbital, spin, spin - órbita acoplamiento del momento angular), la configuración de las interacciones y el efecto Jahn - Teller. Estas características a su vez son controladas por el estado de oxidación de los iones metálicos, el número y tipo de ligando y la geometría alrededor de los iones. Porque se dan todas estas dependencias, la correcta interpretación de un espectro de transiciones d-d puede proporcionar información relevante acerca de la naturaleza de los iones metálicos y la composición y estructura de los sitios donde están alojados. El color característico de los iones y complejos de los metales de transición se debe siempre a la absorción del campo ligante. Los fenómenos de absorción resultados de las transiciones electrónicas de los electrones ubicados en los niveles externos d y f. Para los elementos de la primera y segunda serie de los metales de transición, los responsables son lo electrones 3d y 4d y para la serie de los lantánidos y actínidos, las transiciones electrónicas se deben a los electrones 4f y 5f.

Si las subcapas *d* y *f* están parcialmente llenas la radiación de longitud de onda puede causar transiciones electrónicas entre estos niveles de diferente energía. Además, los niveles de energía formados en un campo ligado dependerán de la simetría del complejo formado (estructura tetraédrica, octaédrica, tetragonal o cuadrada plana), y la distribución de energía de los orbitales *d* será distinta. En el caso que para un mismo metal existan varios compuestos con la misma simetría, los ligantes definirán las diferencias de energía, lo que se denominan como "apertura del campo ligante" y este efecto se aprecia en los espectros de absorción que servirá para caracterizar a los diferentes sólidos.

En la tabla 8 se resumen las propiedades y componentes de soportes como de la fase adsorbida, que se puede estudiar por Espectroscopia UV-Vis. El intervalo de frecuencias abarca desde 5,000 hasta 50,000 cm<sup>-1</sup>, obteniéndose información acerca de las propiedades de los catalizadores, como pueden ser, transiciones electrónicas en las moléculas adsorbidas, transiciones electrónicas dentro del bloque de orbitales *d* en los iones de metal de transición, transiciones electrónicas entre ligantes e iones de metales de transición, transiciones electrónica que involucran defectos de superficie y la medición de energía de banda prohibida (Band Gap) de los catalizadores o soportes modificados cuya aplicación más importante es en el área de la Fotocatálisis.

Superficie	Rango frecuencias, cm <sup>-</sup> 1	Fase adsorbida	Rango frecuencias, cm <sup>-1</sup>
Banda prohibida	30,000 - 50,000	Moléculas con grupos cromóforos	14,000 – 50,000
Defectos	30,000 - 50,000	lones Metales de Transición	5,000 - 50,000
lones de transición	5,000 - 50,000		

Tabla 9 Propiedades de los catalizadores estudiados por UV-Vis [63]

La energía de banda prohibida es la diferencia de energía entre la banda de conducción (vacía) y la banda de valencia (llena) y se presenta como una serie de continua de absorción a partir de una frecuencia característica y que se extiende a un mayor número de onda.

#### Transiciones que involucran electrones $\pi$ , $\sigma$ y n

Cuando dos átomos forman un enlace químico, los orbitales atómicos de cada uno de ellos se combinan para formar dos orbitales moleculares, una de baja energía que es orbital enlazante y otro de mayor energía, que es el orbital antienlazante. Los enlaces covalentes que se originan entre los orbitales de 2 átomos que se enlazan químicamente pueden ser de 2 tipos y se conocen como enlaces  $\sigma$  y enlaces  $\pi$ .

Al efectuarse dicho enlace covalente se forman simultáneamente orbitales antienlazante:  $\sigma^*$  en el caso de un orbital molecular enlazante  $\sigma$  y  $\pi^*$  en el caso de un orbital molecular enlazante  $\pi$ .
Los electrones que no participan en la formación de enlaces covalentes en la molécula, se denominan electrones n o no enlazantes. En las moléculas orgánicas los electrones n están localizados principalmente en los orbitales atómicos de átomos como: nitrógeno, oxígeno, azufre y del grupo de los halógenos.

La absorción de energía radiante en el ultravioleta o visible por los electrones n,  $\pi$  o  $\sigma$  resultan la excitación de estos, los cuales pasan a ocupar algunos de los orbitales antienlazantes. La absorción de radiación ultravioleta o visible es capaz y efectuar dichas transiciones.

En la tabla 9 se muestran algunos tipos de transiciones electrónicas que presentan ciertas especies absorbentes, junto con sus valores de  $\lambda$  máxima y  $\epsilon$  (coeficiente de extinción molar).

Transición electrónica	λmáx	εmáx	Ejemplos
$\sigma - \sigma^*$	135	-	Etano
n – σ*	173	200	Cloruro de metilo
n – σ*	259	400	Loduro de metilo
$\pi - \pi^*$	165	11,000	Etileno
$\pi - \pi^*$	217	21,000	1,3-Butadieno
$\pi - \pi^*$	188	900	Acetona
n - π*	290	17	Acetaldehído
n - π*	204	41	Ácido acético
<i>π a</i> romático - <i>π</i> *	255	215	Benceno
<i>π a</i> romático - <i>π</i> *	270	1450	Tolueno

Tabla 10 Especies absorbentes que contienen  $\pi$ ,  $\sigma$  y n [63]

# Transiciones que involucran electrones de transferencia de carga

Ocurre en muchas especies inorgánicas y se les llama complejos de transferencia de carga. Para que un complejo muestre el comportamiento de transferencia de carga, uno de sus componentes debe de tener propiedades de donador de electrones y otro debe ser capaz de aceptar los electrones. Así la absorción de radiación involucra a la transferencia de un elector del donador a un orbital asociado con el aceptor. En consecuencia, el estado excitado es el producto de un tipo de proceso de oxidación/reducción interno.

# Aplicaciones

La ley de Beer-Lambert establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución como se representan en la siguiente ecuación. Por tanto, la espectrometría UV-Vis puede usarse para determinar la concentración de una solución. Es necesario saber qué con qué rapidez cambia la absorbancia con la concentración. Esto puede ser obtenido a partir de referencias (las tablas de coeficientes se extinción molar) o, con más exactitud, determinándolo a partir de una curva de calibración.

$$A = -\log\left(\frac{l}{lo}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot L$$

Donde: A es la absorbancia medida. lo es la intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda, l es la intensidad de transmisión, L la longitud de onda.

Para cada especie y longitud de onda,  $\varepsilon$  es una constante conocida como absortividad molar o coeficiente de extinción. Esta constante es una propiedad fundamental molecular en un solvente dado, a una temperatura y presión particular, y tiene unidades 1/M cm o, a menudo, U/M cm.

#### Análisis cuantitativo

La espectroscopia UV-Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados y como su concentración disminuye cuando están expuestos a un absorbente sólido. Esta aplicación es importante, en cuestiones ambientales, al tratarse de disminuir las especies contaminantes (orgánicas e inorgánicas) en las descargas de aguas residuales.

Los disolventes para estas determinaciones son a menudo el agua para los compuestos solubles en agua coma el etanol para compuestos orgánicos solubles. Los disolventes orgánicos pueden tener una significativa absorción de UV-Vis, por lo que no todos los disolventes son adecuados para el uso en espectrometría UV-Vis. El etanol absorbe muy débilmente en la mayoría de las longitudes de onda. La polaridad y el pH del disolvente puede afectar la absorción del espectro de un compuesto orgánico. Los campos de aplicación para este tipo de análisis cuantitativo empleado empleando la espectroscopia UV-Vis están en el industrial, en el clínico, el forense y en el medio ambiente.

Las limitaciones en el uso de la ley de Beer son:

- Solo es aplicable a soluciones diluidas (<10<sup>-2</sup> M). Interacciones entre iones o moléculas afectan la absorción de la radicación
- Desviación química debido a la asociación o disociación del analito (se forman productos de características distintas al analito. Ejemplo indicadores ácido base)
- Desviaciones por la radiación policromática y radiación parásita (limitaciones instrumentales)
- Florescencia y turbidez (disminución de absorbancia por radiación emitida o aumento de absorción por partículas en suspensión)

#### Absorción de metales pesados

La creciente preocupación por la contaminación ambiental coma ha dado como resultado un aumento en la investigación y el desarrollo de tecnologías sustentables, así como una normatividad de cada vez más estricta. Dentro de los efluentes líquidos industriales, uno de los contaminantes que más afecta al medio ambiente es el de los metales pesados. La útil aplicación de la espectroscopia UV-Vis es la detección y eliminación de metales pesados de cuales se tiene al Fe, Mn, Pb, Cr, Cd, Hg, etc. Con esta problemática se han elaborado materiales sólidos absorbentes que captura en dichos metales, disminuya la concentración y como resultado una menor contaminación. Algunos ejemplos de estos metales pesados y su tratamiento con algunos materiales se mencionan en la tabla 10.

Metal	Adsorbente		
Cr (VI)	Biomasa activada		
Ni (II)	Biomasa soportada matriz poliuretano		
Cd (II)	Carbón activado		
Pb (II)	Carbón activado		
Cr (III)	Zeolitas		

 Tabla 11 Ejemplos de adsorbentes empleados en la remoción de metales pesados [63]

# Fotocatálisis

Con respecto a la catálisis, tiene una amplia aplicación en el área ambiental donde el principal objetivo es llevar a cabo reacciones para la disminución de contaminantes que perjudican el medio ambiente. En estos procesos destacan los métodos catalíticos y fotocatalíticos. Un proceso fotocatalítico, es el mismo que un proceso catalítico donde la reacción superficial es de tipo redox; sin embargo, este mecanismo redox en la fotocatálisis es desencadenado principalmente por la acción de la luz excitando un sólido, el cual debe tener propiedades semiconductoras.

# Cálculo de energía de banda prohibida

Para el cálculo de la energía de banda prohibida se toma en cuenta el valor de la intersección de la recta tangente a la curva con el eje de longitud de onda ( $\lambda$ ). Este valor se utiliza en la ecuación de Planck que relaciona la energía de un fotón y la frecuencia de acuerdo con la siguiente ecuación.

E = hf

Donde E: energía (J), h: constante de Planck: 6.6261x10<sup>-34</sup> (Js), f: Frecuencia (Hz).

Tomando en cuenta la relación entre la frecuencia y velocidad de la luz se tiene entonces la siguiente ecuación.

 $\lambda = c/f$ 

Donde:

λ: longitud de onda (m), c: velocidad de la luz en el vacío y f: frecuencia (Hz)

Entonces la longitud de onda radiada se puede expresar de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$\lambda = hc/Eg$$

Donde: Eg: energía de banda prohibida (J),  $\lambda$ : Longitud de onda (m),

Teniendo finalmente esta última ecuación, la cual expresa la energía de separación en electrón votls (eV) y la longitud de onda en nm.

$$Eg = 1.24 x 10^3 / \lambda$$

Algunos valores de la energía de banda prohibida (Eg) para diferentes óxidos metálicos son presentados en la tabla 11

Oxido metálico	Band Gap, nm	Oxido metálico	Band Gap, nm
Mno	434 – 322	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12500
CoO	454	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	370
NiO	330	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	625
CuO	2000	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	227 – 208
ZnO	416	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400 – 370
CdO	526	TiO <sub>2</sub>	387
ZnS	335		

Tabla 12 Brecha de banda prohibida (Band Gap) de óxidos de metales de transición [63]

Los procesos fotocatalíticos requieren de materiales semiconductores con bandas de energía prohibida (Eg) entre 3.5 eV y 2.2 eV, con lo cual se puede obtener una mejor degradación de compuestos orgánicos en condiciones menos energéticas.

La técnica de espectroscopia UV-Vis es muy importante en la caracterización de materiales, ya que la modificación por agentes dopantes, especies químicas adsorbidas o alteración de factores externos, modifican el comportamiento electrónico del material. Esto favorece, ya que se obtienen materiales semiconductores que pueden ser empleados como fotocatalizadores y degradar compuestos orgánicos tóxicos. Estos mimos estudios de degradación pueden ser cuantificados mediante esta técnica de UV-Vis. Aunado a estas aplicaciones ambientales, se encuentra la absorción de metales pesados mediante solidos absorbentes.

Las aplicaciones de esta técnica de espectroscopia pueden ser varias, pero los resultados obtenidos son muy importantes en la caracterización y aplicación de catalizadores [66].

## Microscopia electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) o SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy), a diferencia de la microscopía óptica utiliza un haz de electrones que sustituye el haz de luz como fuente de iluminación. Con los instrumentos actuales se alcanza hasta 1 nanómetro de resolución, muy superior a cualquier instrumento óptico. La buena noticia es que cada vez se hacen equipos con mayor resolución.

Debido a que el límite de amplificación de un microscopio óptico está restringido por la longitud de onda de la luz visible; los microscopios electrónicos emplean electrones, que tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz y pueden revelar estructuras mucho más finas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4000 Å (1Å=  $1x10^{-10}$  m). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos de barrido se encuentra generalmente entre 0.55 Å (500 V) y 0.071 Å (30kV).

La microscopia electrónica de barrido es una técnica de análisis que interactúa con la muestra a una profundidad de 1  $\mu$ m, consiste en hacer incidir sobre un material solido un haz fino de electrones, con voltajes de aceleración desde 0.1 kV hasta 30kV.

Mediante el uso de dos pares de bobinas electromagnéticas, el haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido XY que obedece a una trayectoria de líneas paralelas. La interacción del haz incidente con la muestra genera diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, emisión de rayos X característicos, figura 9) que son recogidos por distintos detectores. Esto permite la caracterización morfológica y de composición superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos.

Un microscopio electrónico de barrido funciona a partir de un haz de electrones producido por una fuente de electrones que puede ser un cañón termoiónico (filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano) o un cañón de emisión de campo FEG por sus siglas en inglés (Field Emission Gun).



*Figura 8 Señales que se desprenden en la interacción haz de electrones con la muestra (Elaboración propia basado en [63])* 

Al cañón se aplica una diferencia de potencial que acelera el haz de electrones hacia la columna, éstos son dirigidos por medio de lentes electromagnéticas hacia la muestra (la trayectoria de los electrones debe estar en vacío, de lo contrario colisionarían con las moléculas de aire y serían absorbidos). Los electrones chocan e interactúan con la muestra produciendo varias señales que son recogidas por detectores adecuados. La señal recogida es enviada a un centellador/fotomultiplicador y finalmente mediante un amplificador, se envía la señal analógica a una cámara digital (CCD). Cualquier señal que pueda ser colectada y amplificada, puede ser usada para formar una imagen en el SEM.

La muestra (salvo que sea conductora) deberá ser generalmente recubierta con una película delgada (entre 10 y 20 nm) de oro o carbón, lo que genera propiedades conductoras en la superficie. La técnica de recubrimiento de las muestras se denomina "sputtering" o pulverización catódica.

## Modalidades y Técnicas acopladas en Microscopía Electrónica de Barrido

Las principales modalidades y técnicas acopladas en microscopía electrónica de barrido se encuentran resumidas en la tabla 13 y generalmente se combinan entre ellas, proporcionando información sobre la morfología, composición química, mapeo de elementos, dando un panorama de la superficie del catalizador en estudio.

Tabla 13 Acrónimos en inglés, nombre en inglés y español, de las modalidades y técnicas acopladas en
microscopia electrónica de barrido [63]

Acrónimos en inglés	Nombre en inglés	Nombre en español	
SEM	Scanning Electron Microscopy	Microscopia electrónica de barrido	
ESEM	Envirionmenal Scanning Electron Microscopy	Microscopia electrónica de barrido ambiental	
BSE	Backcattered Electron	Electrones retrodispersados	
SE	Secondary Electron	Electrones secundarios	
EDS ó EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X	

#### Electrones secundarios

Se emiten electrones secundarios debido a la colisión del haz incidente de electrones contra la muestra. La señal de electrones secundarios se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra, es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie analizada, pues un electrón secundario proviene de los primeros nanómetros de la superficie de la muestra, con una energía inferior a 50 eV.

# Electrones retrodispersados

Algunos electrones primarios son "reflejados" o más correctamente dicho, son retrodispersados tras interactuar con los átomos de la muestra. Técnicamente la señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la

muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones.

La intensidad de la señal de electrones retrodispersados para una energía dada del haz, depende del número atómico (Z) de los átomos en el material. Así, a mayor número atómico (átomos más pesados) mayor intensidad y las zonas donde ellos se encuentren se verán más brillantes que las zonas con átomos de menor número atómico (Z). Este hecho permite distinguir fases en un material con diferente composición química. Esta es la principal aplicación de la señal de electrones retrodispersados.

#### Absorción de electrones

La muestra absorbe electrones en función del espesor y la composición; esto produce una diferencia de contraste en la imagen.

# Emisión de rayos X característicos

Cuando electrones de niveles internos son expulsados por colisiones con los electrones primarios, habrá transiciones entre los niveles de energía con emisión de rayos X, cuyas energías o correspondientemente longitudes de onda están relacionadas con la composición elemental del espécimen, permitiendo realizar una identificación de elementos mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, EDS, por sus siglas en inglés.

## Emisión de electrones Auger

Cuando un electrón es expulsado de un cierto nivel atómico, otro electrón de un nivel más externo puede llenar esta vacancia resultando en un exceso de energía. Esta energía extra puede ser liberada emitiendo un electrón de la capa más externa, a éste se le conoce como el electrón Auger. Estos electrones son de baja energía del orden de eV y son utilizadas para obtener información sobre la composición de unas cuantas capas atómicas de la superficie de la muestra.

Con todas estas señales relacionadas entre sí, el SEM suministra información morfología, topografía y composicional de la superficie de materiales sólidos.

Otra de las principales características que presenta un SEM es su gran profundidad de campo, que da apariencia tridimensional a las imágenes al permitir enfocar y observar superficies con relieves enforcando diferentes alturas o profundidades al mismo tiempo. Además, puede producir imágenes de alta resolución (de hasta 1nm), es decir, que detalles muy cercanos en la muestra pueden ser observados de manera nítida a altas magnificaciones. Una ventaja del SEM es la observación de muestras desde algunos centímetros de tamaño hasta polvos, con una preparación relativamente sencilla. Si bien, cuando la muestra no es conductora y se analiza al alto vacío, se recomienda recubrirla con un material conductor, de otra forma se carga eléctricamente presentando zonas muy brillantes que no corresponden a las características del material. Finalmente, se recomienda que la muestra esté libre de humedad.

# Haz de iones focalizado (FIB)

El haz de iones focalizado (Focused ion beam, FIB) es capaz de realizar cortes, desbastes y depósitos, asimismo puede generar imágenes a través de un colector de señales y un monitor de computadora (referencia).

## Principio de operación:

En la parte más alta de la columna del haz de iones se localiza una fuente de partículas cargadas, las características y las capacidades peculiares del FIB son generadas a partir de la fuente de iones. La fuente se compone de un dispositivo que contiene galio en estado líquido, que está en contacto con una aguja de W, el líquido fluye y alcanza la punta de la aguja, que se encuentra frente al electrodo de extracción coma el alto voltaje genera un campo eléctrico sobre la punta, suficiente para la emisión de iones Ga. La emisión de iones ocurre en la extremidad del cono denominada cono de Taylor.

Los átomos ionizados están positivamente cargados, son 128,000 veces más pesados que los electrones y con energías de orden de keV pueden llevar a cabo cortes, desbastes y depósitos de materiales con alta precisión, es decir, permite remover o adicionar material, así como llevar a cabo la preparación de muestras in situ de manera eficiente. La principal diferencia de iones con los electrones radica en sus respectivas masas. La pesada masa de iones puede separar directamente átomos de un material sólido, lo cual hace de esa técnica una herramienta poderosa de micromaquinado

# Microscopio electrónico de barrido de doble haz (Dual Beam)

El microscopio electrónico de barrido de doble haz es una combinación FIB- SEM que nos permite utilizar las posibilidades del as de electrones y del as de iones de Ga. Se puede trabajar simultáneamente con ambos, enfocándolos en un mismo punto de la superficie de la muestra, debido a la optimización de la geometría de ambas columnas, haciéndolos coincidir en una altura eucéntrica. De esta manera se puede hacer imágenes con ambas de la misma región, creando un ambiente tridimensional de trabajo y de nanomanipulación.

# Aplicaciones del Microscopio electrónico de barrido de doble haz

El microscopio electrónico de barrido de doble haz, además de la función de un SEM, con el haz iones es capaz de:

- Desbastar, pulir y depositar material en áreas seleccionadas.
- Realizar cortes longitudinales y transversales de una zona específica.
- Preparar muestras para su análisis con microscopio electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de barrido es una herramienta que ayuda mucho a conocer más de materiales nanométricos ya que permite conocer propiedades físico químicas a nivel micro y nanómetro coma cómo son la composición, distribución de elementos, morfología. Así también, permite preparar muestras para ser observadas en el microscopio electrónico de transmisión [66].

## Microscopia electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión es un instrumento que proporciona información muy variada sobre la estructura, morfología, composición química, estados de oxidación, cristalinidad, entre otras propiedades de materiales catalíticos, desde niveles de micras hasta niveles de sub-Angstrom. Esa gran versatilidad proviene de la interacción de los electrones con la materia coma en la que ocurren varios procesos que se ilustran en la figura 8. Las señales (fotones, electrones, rayos X característicos, electrones con pérdidas de energía, etc.) pueden ser detectados por medio de dispositivos adecuados (detectores) proporcionando toda una gama de parámetros físicos y fisicoquímicos acerca del material observado.

La microscopía electrónica de transmisión, al igual que otras técnicas, se ha desarrollado rápidamente como nunca. Se debe principalmente al desarrollo de detectores más sensibles, de fuentes de electrones de emisión del campo con monocromadores, de correctores de aberración para las lentes electromagnéticas, y finalmente el desarrollo de la computación y el software, que han permitido que los resultados se manejen de manera digital.



, (Elaboración propia basado en [63])

# Técnicas en Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Las principales técnicas utilizadas en la actualidad en los microscopios de última generación se encuentran en la tabla 12, a pesar de que esta lista es extensa, existen otros métodos de operación de un TEM en algunos casos, combinaciones de ellas. La microscopía electrónica de transmisión en su conjunto es un método avanzado de análisis, que es muy compleja pero que nos permite conocer propiedades únicas de la materia, y por lo tanto permite entender ciertos comportamientos de los materiales catalíticos.

Tabla 14 Acrónimos en inglés, nombre en inglés y español de las técnicas utilizadas en microscopia electrónica de
transmisión [63]

Acrónimo en inglés	Nombre en inglés	Nombre en español	
ТЕМ	Transmission electron miscroscopy	Microscopía electrónica de transmisión	
BF	Bright field	Campo claro	
DF	Dark field	Campo oscuro	
SAD	Selected área diffraction	Difracción de área selecta	
HRTEM	High resolution transmission electron miscroscopy	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	
STEM	Scanning transmission electron microscopy	Microscopia electrónica de barrido y transmisión	
ACEM	Aberration-correted electron microscopy	Microscopia electrónica con aberración corregida	
ЕТЕМ	Environmental transmission electron microscopy	Microscopia electrónica de transmisión ambiental	
ADF	Annular dark field	Campo oscuro anular	
HAADF	High angle annular dark field	Campo oscuro anular de gran ángulo	
EELS	Electron energy los spectroscopy	Espectroscopia por pérdida de energía de electrones	
EDS ó EDX	Energy dispersive spectroscopy	Espectroscopia dispersiva de energía	

Para que una muestra pueda ser observada en un microscopio electrónico de transmisión debe tener ciertas características. Como la muestra es irradiada con un haz de electrones, éstos para poder obtener información útil del material estudiado, deben poder atravesar o "transmitirse" en la muestra de interés. Afortunadamente, en los catalizadores sólidos es fácil lograr que el material sea suficientemente delgado, simplemente moliendo el catalizador en un mortero. En TEM, el término delgado quiere decir que la muestra sea menor a 100 nm de grosor, entre más delgado mejor, el límite puede ser una monocapa de átomos.

A diferencia de un microscopio óptico, que utiliza lentes de vidrio para amplificar una imagen y luz para observar un objeto, el TEM utiliza lentes electromagnéticas que serán las responsables de desviar los electrones a lo largo de la columna que se encuentra al alto vacío. Para acelerar los electrones, es necesario aplicar una diferencia de potencial o voltaje, los voltajes más comúnmente usados se encuentran en el rango de 100 a 300 mil volts (kV), que con los avances más recientes permiten tener resoluciones atómicas por debajo de 1Å.

El TEM en su conjunto está formado principalmente por cuatro lentes: lente condensadora, el que ilumina la muestra; lente objetiva, que da la resolución de la imagen; lente intermedia, primera amplificación de la imagen; lente proyectora, amplificación final de la imagen. En los microscopios de última generación, cada una de estas lentes cuentan con lentes o minilentes adicionales que hacen más estables y versátiles, que conjunto con el cañón de electrones de emisión de campo monocromadores, correctores de aberración, detectores más sensibles y sistemas de registro digitales, han permitido que la microscopia electrónica de transmisión sea un método avanzando de análisis, en el estudio de materiales.

Algunas técnicas más utilizadas en microscopia electrónica de transmisión son: a) Imagen de campo claro (BF), se forma con los electrones transmitidos que no sufre ninguna desviación por parte de la muestra, para ello se utiliza la apertura de contraste para seleccionar dicho haz (una apertura en una lámina metálica con agujeros de diferente tamaño de entre 10 y 300 micras, colocadas en la columna del microscopio) b) Imagen de campo oscuro (DF), se forman dejando pasar sólo el haz difractado utilizando la apertura del contraste, c) Imágenes de alta resolución (HRTEM), se forma combinando el haz transmitido más el difractado, utilizando una apertura de mayor tamaño.

Actualmente coma la microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM) se utiliza cada vez más, debido al desarrollo de detectores más sensibles y a la introducción de correctores de aberración que permiten obtener resoluciones por debajo de 1Å en el modo de HAADF, esta técnica permite diferenciar entre elementos pesados y ligeros.

Por el contrario, en HRTEM la interferencia entre el haz transmitido y el difractado producen imágenes que cambian con el desenfoque, dando a veces interpretaciones erróneas a las imágenes de alta resolución. La diferencia esencial entre el TEM y STEM consiste en la forma de cómo llegan los electrones incidentes a la muestra. En TEM un haz de electrones paralelo llega a la muestra, de esta forma toda la imagen se forma al mismo tiempo y puede tomarse una "fotografía instantánea". En STEM el haz de

electrones llega a la muestra de forma de cono (haz convergente) y mediante un sistema de bobinas, el haz de electrones se mueve barriendo la región de interés coma por lo que la imagen toma algunos segundos en formarse, dependiendo de la velocidad del barrido

En TEM-STEM el detector de análisis químico elemental (EDS ó EDX) se encuentran en la parte superior del portamuestras (al igual que los microscopios electrónicos de barrido, SEM). Estos detectores permiten analizar elementos químicos desde el carbono hasta el uranio, aunque con los desarrollos tecnológicos actuales cada vez se construyen detectores más sensibles. Un aspecto importante tanto en el TEM como en el STEM es que algunas de las técnicas se pueden combinar, con lo cual podemos obtener más información del catalizado. Así, por ejemplo, en la combinación del STEM se pueden obtener análisis puntuales, líneas y mapeos de composición de los elementos presentes en el catalizador, así como las imágenes correspondientes en BF, DF Y HAADF, todos en modo STEM, así podemos saber si el catalizador es homogéneo en cuanto a la composición elementar.

## Determinación de tamaño de partícula

La determinación del tamaño de partícula de un catalizador puede ser tan simple o compleja dependiendo del catalizador en estudio. Lo primero que se debe saber es que si el material es cristalino o amorfo o es una combinación entre ellos. Si el material es amorfo, el tamaño de partícula prácticamente corresponde al tamaño de átomos del material. Si el material es altamente cristalino y presenta formas regulares coma la determinación de su tamaño es relativamente fácil; si el material corresponde a nanotubos o materiales similares, es más valioso indicar lo largo y el grosor del material. Si forma láminas, es importante indicar el ancho, el largo y el grosor de la lámina. Si el material presenta formas geométricas irregulares, diferentes a los mencionados se obtiene un promedio de la misma partícula. Otro aspecto muy importante es conocer si la partícula que estamos midiendo está formada por un cristal o por muchos cristales, esto es importante cuando se le compare con la determinación del tamaño de cristal obtenido por difracción de rayos X, donde el tamaño del cristal se calcula usando dominios de difracción.

Existen materiales aún más complejos, corresponden a catalizadores mecánicos soportados, óxidos mixtos, óxidos multimetálicos, y en general aquellos materiales que presentan dos o más fases. Estos catalizadores necesitan ser estudiados con más cuidado debido a que ahora es necesario, además investigar la interacción entre el tamaño entre las bases presentes, o como en el caso de los catalizadores metálicos soportados, el tamaño puede ser tan pequeño que las partículas pueden estar formadas por unos cuantos átomos.

Las técnicas más utilizadas para medir el tamaño de partícula, dependiendo del tamaño de partículas son, en modo TEM, imágenes de campo claro (BF) e imágenes de alta resolución (HRTEM).

A veces los tamaños de partículas se encuentran del orden de algunos Armstrong, con los microscopios que tienen correctores de aberración, es posible determinar esas subnanopartículas conocidas como clústers.

En modo STEM, para el caso de un catalizador metálico soportado, si las partículas de interés presentan un número atómico mayor que el soporte (con una diferencia mayor a 10 en número atómico) pueden distinguirse claramente por medio de imágenes del campo claro (BF-STEM) y contraste Z (HAADF), la ventaja con estas últimas técnicas es que se pueden llevar a cabo análisis puntuales a nivel nanométrico de las partículas metálicas.

Otro aspecto importante de esta técnica son los análisis puntuales y mapeos de composición. Los análisis puntuales se llevan a cabo en áreas del orden de varios nanómetros e incluso de un nanómetro, por lo que se puede diferenciar la composición de una partícula a otra.

## Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM)

Una de las técnicas más utilizadas para el estudio de catalizadores es la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución en modo TEM conocido comúnmente como HRTEM, esta técnica permite observar de manera directa a planos atómicos, columnas de átomos, defectos de cristales a nivel atómico, y sobre todo identificar la fase cristalina y la orientación que presenta el cristal en la dirección que está observando. Con la incorporación de correctores de aberración en el TEM, es posible obtener resoluciones por debajo de 1 Å. Una imagen de HRTEM es una imagen compleja, ya que en realidad es una interferencia de ondas, la cual al variar el foco puede variar el contraste, de claro a oscuro o al revés, siendo difícil determinar dónde se encuentra una columna de átomos. Aquí es donde inicia la dificultad, primero es importante que la muestra sea delgada (preferentemente debajo de 10 nm), sea estable (no se destruya con el haz de electrones), éste completamente seca (la humedad provoca inestabilidad en la muestra). Aquí es útil el concepto de condición de "foco óptimo" o condición de foco extendido de Scherzer, esta condición da una proyección directa de la estructura atómica a lo largo de la dirección del haz de electrones. Para obtener esta condición en HRTEM, se obtiene una serie focal en la zona de interés (imágenes tomadas variando el foco del lente objetivo alrededor del contraste mínimo). Las variaciones en el contraste de imagen con el cambio de foco están relacionadas a la dependencia de la función de la transferencia de la lente en un foco determinado. Para un foco, se observan ciertas frecuencias espaciales, es decir se observan ciertas distancias interplanares. La combinación de imágenes mediante un software especializado nos puede proporcionar la imagen real, sin embargo, esto no lo es del todo sencillo, por esa razón es más fácil recurrir a la condición del foco óptimo.

La microscopía electrónica de transmisión es una herramienta imprescindible en el estudio de materiales sólidos en particular en catalizadores, ya que nos permite conocer diferentes propiedades del sólido a nivel micro y nanométrico, como es la composición, las fases presentes, distribuciones de elementos, morfología, entre otras propiedades físicas y químicas. La microscopia electrónica en general, es una técnica que sebe usarse en conjunto con otros métodos de caracterización, para obtener información que permite entender y diseñar catalizadores [66].

# RESULTADOS



# RESULTADOS

#### Caracterización UV-Vis

A las muestras obtenidas se le realizó una espectroscopía ultravioleta/visible (UV-Vis).

El equipo utilizado para la realización de UV-Vis fue un *Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer* de marca *Agilent Technologies* (figura 10).



Figura 10 Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer

Para realizar la caracterización se ocuparon celdas de cuarzo en donde se colocó la muestra (figura 11) y se midió entre un rango de 200 a 800nm con todas las pruebas sometidas.



Figura 11 Muestra en celda de cuarzo

# Procedimiento 1 UV-Vis

Comenzando con las muestras obtenidas mediante el *procedimiento 1*. La caracterización se realizó de manera individual, extracto (figura 12) y solución (figura 13), así como a la solución extracto-precursor (figura 14). Se observó que no hubo ningún cambio, ya que las grafican indican que no hay presencia de nanopartículas.



Figura 12 Extracto de naranja, procedimiento 1



Figura 13 Soluciones, procedimiento 1



La formación de nanopartículas de Ag se da en una banda de absorbancia en la región visible entre 420nm [67] y 439nm [68]. Mientras que la formación de nanopartículas de Cu se da en una banda de absorbancia en la región visible entre 269nm [64] a 300nm [69].

Esto mismo se observó con las demás soluciones realizadas con el *procedimiento 1*, no se percibe el pico representativo de las NPs de Ag y Cu.

## Procedimiento 2 UV-Vis

Por otra parte, los resultados del procedimiento 2 son los siguientes

De igual forma, se realizó la caracterización de las soluciones de manera individual (figura 15), así como los extractos (figura 16) y para concluir con las soluciones extractoprecursor (figura 17,18 y 19). En este procedimiento se agregó un precursor más, AuCl<sub>3</sub>.

#### Soluciones, procedimiento 2

En la figura 15 se observa la gráfica en donde se presentan los precursores utilizados para este procedimiento. Al igual que en el procedimiento 1, en este procedimiento se ocupó AgNO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub> y AuCl<sub>3</sub>.



Figura 15 Soluciones, procedimiento 2

#### Extractos, procedimiento 2

En la figura 16 se observan la gráfica en donde se presentan los extractos obtenidos mediante el procedimiento 2. De igual forma que en el procedimiento 1, se utilizaron los mismos extractos con la diferencia de la obtención de estos.



Figura 16 Extractos, procedimiento 2

#### Nanopartículas de oro, procedimiento 2

En la figura 17 se muestra la gráfica en donde se presentan los resultados de la síntesis para la obtención de nanopartículas de oro (Au). Se observa una banda de absorbancia a 539 nm con el extracto de hueso de aguacate, 582nm con el extracto de cascara de naranja y 576nm con el extracto de cascara de plátano, en el espectro UV-visible. La formación de nanopartículas de Au se da en una banda de absorbancia en la región visible entre 500-600nm [70].



Figura 17 Nanopartículas de oro, procedimiento 2

#### Nanopartículas de plata, procedimiento 2

En la figura 18 se muestra la gráfica en donde se presentan los resultados de la síntesis para la obtención de nanopartículas de plata (Ag). Se observa una banda de absorbancia a 440 nm con el extracto de cascara de plátano, 410 nm con el extracto de cascara de naranja y 423 nm con el extracto de hueso de aguacate, en el espectro UV-visible. La formación de nanopartículas de Ag se da en una banda de absorbancia en la región visible entre 400-460nm [71].



Figura 18 Nanopartículas de plata, procedimiento 2

#### Nanopartículas de cobre, procedimiento 2

En la figura 19 se muestra la gráfica en donde se presentan los resultados de la síntesis para la obtención de nanopartículas de cobre (Cu). Se observa una banda de absorbancia a 279 nm con el extracto de cascara de naranja, 280 nm con el extracto de hueso de aguacate y 235 nm con el extracto de cascara de plátano, en el espectro UV-visible. La formación de nanopartículas de Cu se da en una banda de absorbancia en la región visible entre 236-300nm [69,72].



Figura 19 Nanopartículas de cobre, procedimiento 2

Dado los resultados obtenidos mediante la caracterización de espectroscopia ultravioleta/visible (UV-Vis) y lo que se observa en las gráficas se deduce que extracto de hueso de aguacate dio mejores resultados en comparación de los demás estabilizadores. Las figuras 20, 21 y 22 muestran los resultados obtenidos de cada precursor utilizado con el extracto de hueso de aguacate. Respecto a la bibliografía, todos los resultados se encuentran dentro de la banda de absorbancia en el espectro UV-visible.



Figura 20 Nanopartículas de plata con extracto de aguacate



Figura 21 Nanopartículas de oro con extracto de aguacate



Figura 22 Nanopartículas de cobre con extracto de aguacate

Los resultados obtenidos en la caracterización Ultravioleta visible (UV-Vis) para el procedimiento 1 fueron nulos, ya que en las gráficas que se obtuvieron no existe presencia de nanopartículas. Mientras que en el procedimiento 2, se obtuvieron resultados favorables. Para las nanopartículas de oro se observó una banda de absorbancia en 539nm con el extracto de hueso de aguacate, 576nm con extracto de cascara de naranja y 583nm con el extracto de cascara de plátano. Para las nanopartículas de plata, se observó una banda de absorbancia en 423nm con el extracto de cascara de naranja y 583nm con el extracto de cascara de naranja y 440nm con el extracto de cascara de naranja y 600 en las nanopartículas de cobre se observó una banda de absorbancia en 280nm con el extracto de hueso de aguacate, 279nm con el extracto de cascara de naranja y 235nm con el extracto de cascara de plátano. Después de revisar los resultados obtenidos, se percibió que las muestras realizadas con el extracto de hueso de aguacate, de AuCl<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub> y CuSO<sub>4</sub> dieron mejores resultados en comparación con los otros extractos

60

# Caracterización de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Dado los resultados obtenidos mediante la espectroscopia ultravioleta/visible (UV-Vis) se realizó la microscopia electrónica de barrido (MEB) a las muestras en donde el extracto de hueso de aguacate se utilizó como estabilizador.

El equipo utilizado para esta caracterización fue Nova Nanolab de marca Fei Company (figura 23)



Figura 23 Nova Nanolab, Microscopio Electrónico de Barrido

Para la preparación de las muestras, se toma una pequeña parte de la solución y se coloca en un pit stub (portamuestras). Como la muestra se encuentra en estado líquido, se deja secar (figura 24)



Figura 24 Preparación de muestras para SEM

Posteriormente, cuando las muestras se encuentran totalmente secas, se colocan en el microscopio tal como se observa en la figura 25.



Figura 25 Muestras colocadas en el microscopio

Las muestras que fueron sometidas a esta caracterización fueron las que fueron obtenidas con el extracto de hueso de aguacate.

## Nanopartículas de oro

Las micrografias que se muestran a continucación (figura 26, 27 y 28) son los resultados que se obtuvieron del MEB de la sintesis de nanopartícula de oro. Las microgafias fueron obtenidas a 20 kV.



Figura 26 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de Oro 1



Figura 27 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de oro 2



Figura 28 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de oro 3

Las magnificaciones de las micrografias fueron a 1200 aumentos (figura 26) y a 5000 aumentos (figuras 27 y 28). En las micrografias se observan particulas dispersas a lo largo del material y se presentan una morfología en forma esférica con un contraste en tono blanco y con un tamaño homogéneo, pero por los aumentos no se puede determinar el tamaño específico.

Se realizó un EDS para corroborar que existe prescencia de oro en la muestra (figura 29).



Base(2)

Data Type:	Counts			_
Image Resolutio	n:	512 by 444		
Image Pixel Size	e:	0.00 µm		
Map Resolution:	512 by 4	444		
Map Pixel Size:	0.00 µm	1		
Acc. Voltage:	20.0 kV			
Magnification:	29849			
Detector:	UltraDry	/		

<u>Grey</u> 13 247

Figura 29 EDS de nanopartículas de oro

250 nm

La tabla 14 muestra el resultado arrojado en el EDS realizado, en donde se observa la presencia de oro en la muestra.

#### Tabla 15 EDS de nanopartículas de oro

Elemento		
	Weight	Atom %
СК	19.1	24.9
ОК	76.4	74.7
Au L	4.5	0.4
	100	100

La grafica que se obtuvo en el EDS indica la presencia de oro en la muestra (figura 30)



Figura 30 Grafica de EDS de nanopartículas de oro

# Nanopartículas de plata

La figura 31,32 y 33 muestran las imágenes obtenidas mediante MEB de la síntesis de nanopartículas de plata. Las micrografías fueron obtenidas a 20 kV.



Figura 31 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de plata 1



Figura 32 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de plata 2



Figura 33 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de plata 3

Las magnificaciones de las micrografias fueron a 3500 aumentos (figura 31) a 11999 aumentos (figuras 32) y 650 aumentos (figura 33). En las micrografias se observan particulas dispersas a lo largo del material y se presentan una morfologia en forma amorfa con un contraste en tono blanco y con tamaños no homogéneos.

Se desarrolló un EDS para corroborar que existe prescencia de plata en la muestra (figura 34.



Base(1)

Data Type:	Counts		
Image Resolutio	n:	512 by 444	
Image Pixel Size	a:	0.02 µm	
Map Resolution:	512 by 4	144	
Map Pixel Size:	0.02 µm		
Acc. Voltage:	20.0 kV		
Magnification:	3589		
Detector:	UltraDry		



Figura 34 EDS de nanopartículas de plata
La tabla 15 muestra el resultado arrojado en el EDS realizado, en donde se observa la presencia de plata en la muestra.

#### Tabla 16 EDS de nanopartículas de plata

Elemento				
	Weight	Atom %		
C K O K Ag L	43.2	51.5		
	53.8	48.4		
	3.1	0.4		
	100	100		

La grafica que se obtuvo en el EDS indica la presencia de plata en la muestra (figura 35)



Figura 35 Grafica de EDS de nanopartículas de plata

# Nanopartículas de Cobre

La figura 36,37 y 38 muestran las imágenes obtenidas mediante MEB de la síntesis de nanopartículas de cobre. Las micrografías fueron obtenidas a 20 kV.



Figura 36 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de cobre 1



Figura 37 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de cobre 2



Figura 38 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de cobre 3

Las magnificaciones de las micrografias fueron a 1200 aumentos (figura 36) a 25012 aumentos (figuras 36) y 80014 aumentos (figura 38). En las micrografias se observan particulas dispersas a lo largo del material y se presentan una morfologia en forma amorfa con un contraste en tono blanco y con tamaños no homogéneos.

Se desarrolló un EDS para corroborar que existe prescencia de cobre en la muestra (figura 39).



Raco	(1)
Dase	(1)

Data Type:	Counts	
Image Resolutio	n:	512 by 444
Image Pixel Size	:	0.02 µm
Map Resolution:	512 by 4	444
Map Pixel Size:	0.02 µm	1
Acc. Voltage:	20.0 kV	
Magnification:	2698	
Detector:	UltraDry	/



Figura 39 EDS de nanopartículas de cobre

La tabla 16 muestra el resultado arrojado en el EDS realizado, en donde se observa la presencia de cobre en la muestra.

### Tabla 17 EDS de nanopartículas de cobre

La grafica que se obtuvo en el EDS indica la presencia de cobre en la muestra (figura 40)

Elemento				
C K O K Cu K	Weight	Atom %		
	11.4	21.5		
	44.2	62.6		
	44.4	15.8		
	100	100		



Figura 40 Grafica de EDS de nanopartículas de cobre

Para la microscopia electrónica de barrido se caracterización solo las muestras obtenidas con el extracto de aguacate. Para las nanopartículas de oro se presentan las imágenes obtenidas en MEB, el EDS, una tabla y una gráfica en donde se muestra que existe presencia de nanopartículas de oro. Para las nanopartículas de plata y cobre, también se presentan imágenes obtenidas en MEB, EDS, tabla y grafica donde se indica que existe presencia de nanopartículas de plata y cobre.

# Microscopia electrónica de transmisión (MET)

El equipo utilizado para esta caracterización fue *Titan 80-300 de marca Fei Company* (figura 41)



Figura 41 Titan 80-300, Microscopio electrónico de transmisión

La única muestra que se sometio a esta caracterización fue la de nanoparticulas de oro con extracto de aguacate.

### Nanopartículas de oro

La figura 42 obtenida mediante MET muestra nanoparticulas de oro que se presentan forma esférica y con tamaños de 7.28, 18.39, 20.7, 30.74 y 48.76 nanómetros.



Figura 42 Microscopia Electrónica de Transmisión de nanopartículas de oro 1

La figura 43 obtenida mediante MET muestra tamaños de nanopartícula de oro que se presentan de forma esférica de 9.79, 11.76, 12.77, 16.78, 18.76, 20.85, 26.18, 31.07, 31.49 y 33.32 nanómetros.



Figura 43 Microscopia Electrónica de Transmisión de nanopartículas de oro 2

La figura 44 obtenida mediante MET presenta nanopartículas de oro que se presentan de forma esféricas con tamaños de 9.41, 14.78, 16.26, 17,38, 22.52, 23.09 y 41.27 nanómetros.



Figura 44 Microscopia Electrónica de Transmisión de nanopartículas de oro 3

La microscopia electrónica de transmisión se presentan nanopartículas de forma esférica con tamaños desde los 7 hasta los 48 nanómetros. Al realizar un promedio de todas las nanopartículas obtenidas en las 3 imágenes, da como resultado un tamaño aproximado de 22.37nm.

# CONCLUSIÓN

Se propusieron alternativas de estabilizadores orgánicos los cuales fueron de fácil acceso y bajo costo, ya que estos se consideran desechos para el consumo humano. Se investigaron las características de los estabilizadores orgánicos utilizados. También se propuso una metodología experimental para obtener nanopartículas metálicas mediamente síntesis verde y por último, se realizó la síntesis y caracterización de las nanopartículas obtenidas.

De acuerdo con los resultados que se observaron mediante las técnicas de caracterización aplicadas (UV-Vis, MEB y MET) el procedimiento 1 no permitió la obtención de nanopartículas de ningún tipo. A diferencia del procedimiento 2 el cual permitió la obtención de nanopartículas de oro, plata y cobre de acuerdo con los resultados obtenidos de las caracterizaciones aplicadas.

## REFERENCIAS

[1] Drexler, K. Eric (1986). Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology. Doubleday.

[2] Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (2009). Risk Assessment of Products of Nanotechnologies, European Comission.

[3] Romero, E. (2023). ¿Qué son las nanoparticulas? Descubre los tipos y aplicaciones | Nanotec. Nanotec. https://www.nanotec.es/que-son-las-nanoparticulas/

[4] Equipo editorial, Etecé. (2023, 24 enero). Plata: resumen, propiedades, usos, historia y características. Enciclopedia Humanidades.

[5] Vankar, P. S., & Shukla, D. (2011). Biosynthesis of silver nanoparticles using lemon leaves extract and its application for antimicrobial finish on fabric. Applied Nanoscience

[6] An, W.; Zhu, T. y Zhu, Q. (2013) "Numerical investigation of radiative properties and surface plasmon resonance of silver nanorod dimers on a substrate". *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 

[7] Tang, B.; Li, J.; Hou, X.; Afrin, T.; Sun, L. y Wang, X. (2013) "Colorful and antibacterial silk fiber from anisotropic silver nanoparticles". *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 

[8] Cheng, D, Yang, J y Zhao Y. (2004). Antibacterial materials of silver nanoparticles application in medical appliances and appliances for daily use.

[9] Cohen, MS, Stern, JM, Vanni, AJ, Kelley, RS, Baumgart, E, Field, D, Libertino, JA y Summerhayes IC. (2007). In vitro analysis of a nanocrystalline silver-coated surgical mesh. Surg. Infect.

[10] Zhang, Y y Sun J. (2007). A study on the bio-safety for nano-silver as anti-bacterial materials. Chin J Med Instrumen.

[11] Chen,C y Chiang C. (2008). Preparation of cotton fibers with antibacterial silver nanoparticles. Mater Lett.

[12] Lee, H, Park, HK, Lee, YM, Kim, K y Park SB. (2007). A practical procedure for producing silver nanocoated fabric and its antibacterial evaluation for biomedical applications.

[13] ObservatoryNano. (2009). Nanotechnology in Agrifood sector. Market Report. Prepared by the technology centre ASCR.

[14] Aguilar MA. (2009). Síntesis y caracterización de nanoparticulas de plata: Efecto sobre colletotrichum Gloesporioides.

[15] Álvarez, D. O. (2021). Oro: origen, usos, propiedades, aleaciones y características. Enciclopedia Humanidades.

[16] Auffan M., Rose J., Bottero J.Y., Lowry G.V., Jolivet J.P., Wiesner M.R (2009). Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. Nat Nanotechnol.

[17] Al-Qadi S., Remuñán-López C (2009). Nanopartículas metálicas: oro. En: Real Academia Nacional de Farmacia. Nanotecnología farmacéutica. Madrid.

[18] Chen P.C., Mwakwari S.C., Oyelere A.K. (2008). Gold nanoparticles: From nanomedicine to nanosensing. Nanotechnol Sci Applications.

[19] Hong R., Han G., Fernandez J.M., Kim B.J., Forbes N.S., Rotello V.M. (2006). Glutathione-mediated delivery and release using monolayer protected nanoparticle carriers. J Am Chem Soc.

[20] Jain P.K., Huang X., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. (2008). Noble metals on the nanoscale: Optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine. Acc Chem Res.

[21] Chaudhry Q., Scotter M., Blackburn J., Ross B., Boxall A., Castle L., Aitken R., Watkins R (2008). Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess.

[22] Robinson D.K.R., Morrison M.J. (2010). Nanotechnologies for food packaging: Reporting the science and technology research trends: Report for the Observatory NANO.

[23] Álvarez, D. O. (2022). Cobre: definición, historia, usos y características. Enciclopedia Humanidades.

[24] Sierra-Ávila, R., Pérez-Alvarez, M., Cadenas-Pliego, G., Ávila-Orta, C. A., Betancourt-Galindo, R., Jiménez-Regalado, E., Jiménez-Barrera, R. M., & Martínez-Colunga, J. G. (2014). Synthesis of Copper Nanoparticles Coated with Nitrogen Ligands. Journal Of Nanomaterials.

[25] Jardón-Maximino, N., Pérez-Alvarez, M., Sierra-Ávila, R., Ávila-Orta, C. A., Jiménez-Regalado, E., Bello, A. M., González-Morones, P., & Cadenas-Pliego, G. (2018).

Oxidation of Copper Nanoparticles Protected with Different Coatings and Stored under Ambient Conditions. Journal Of Nanomaterials.

[26] Sierra-Ávila, R., Pérez-Alvarez, M., Valdez-Garza, J., Avila-Orta, C. A., Jiménez-Regalado, E. J., Mata-Padilla, J. M., Soto-Castruita, E., & Cadenas-Pliego, G. (2018). Synthesis and Thermomechanical Characterization of Nylon 6/Cu Nanocomposites Produced by an Ultrasound-Assisted Extrusion Method. Advances In Materials Science And Engineering.

[27] Jardón-Maximino, N., Cadenas-Pliego, G., Ávila-Orta, C. A., Comparán-Padilla, V. E., Lugo-Uribe, L. E., Pérez-Alvarez, M., Tavizón, S. F., & De Jesús Sosa Santillán, G. (2021). Antimicrobial Property of Polypropylene Composites and Functionalized Copper Nanoparticles. Polymers.

[28] Mohammadi, S., & Taheri, A. (2018). Progress in Chemical and Biochemical Research Ultrasensitive and selective non-enzymatic glucose detection based on pt electrode modified by carbon nanotubes @ graphene oxide / nickel hydroxide- Nafion hybrid composite in alkaline media.

[29] Yang, J., Tan, W., Chen, C., Tao, Y., Qin, Y., & Kong, Y. (2017). Nonenzymatic glucose sensing by CuO nanoparticles decorated nitrogen-doped graphene aerogel. Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors And Systems.

[30] Nanoparticle & Microparticle synthesis. (s.f.) https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/applications/materials-science-andengineering/nanoparticle-and-microparticle-synthesis

[31] Daniel, M.-C., y Astruc, D. (2004). Gold nanopartilces: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology.

[32] Virkutyte, J., & Varma, R. S. (2013). Green Synthesis of Nanomaterials: Environmental Aspects.

[33] e-Jong, K. P. (2009). Synthesis of solid catalysts. Weinheim.

[34] Schmid, G. (2004). Nanoparticles. From theory to application. Weinheim.

[35] Faraday, M. (1957). Experimental relations of gold (and other Metals) to light.

[36] Sergeev, G. B. (2006). Nanochemistry. Amsterdam.

[37] Zhu, H., Zhang, C., y Yin, Y. (2004). Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation.

[38] Xie, R. C., y Shang, J. K. (2007). "Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide.

[39] CK, G. A. (s. f.). Glosario definición - SEDEMA. SEDEMA.

[40] Garzón. M (2018). Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde.

[41] Warner, J. C., Cannon, A. S., & Dye, K. M. (2004). Green chemistry. Environmental Impact Assessment Review.

[42] Beta Analytic. (2019, 7 octubre). ¿Qué son los biocombustibles? Beta Analytic - ASTM D6866 Lab, Nitrates In Water Testing.

[43] Extintor ecológico. (s. f.). https://www.incendia.es/servicios/extintor-ecologico.html

[44] Clean. (2022). ¿Por qué deberías buscar una tintorería ecológica?

[45] Mettler-Toledo International Inc. all rights reserved. (2022). Biocatálisis | Catálisis enzimática. Mettler-Toledo International Inc. All Rights Reserved.

[46] United Nations. (s. f.). ¿Qué son las energías renovables? | Naciones Unidas.

[47] Paola, P. C. N., & Tadeo, O. V. J. (2011). Química verde: un nuevo reto.

[48] Zaini, H. M., Roslan, J., Saallah, S., Munsu, E., Sulaiman, N. S., & Pindi, W. (2022). Banana peels as a bioactive ingredient and its potential application in the food industry. Journal Of Functional Foods.

[49] Setyawan, H. Y., Sukardi, S., & Puriwangi, C. A. (2021). Phytochemicals properties of avocado seed: A review. *IOP Conference Series Earth And Environmental Science*.

[50] Oboh, G., & Ademosun, A. O. (2011). Characterization of the antioxidant properties of phenolic extracts from some citrus peels. Journal Of Food Science And Technology.

[51] Virender K. Sharma; Ria A. Yngard; Yekaterina Lin (2009). Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities.

[52] Singh, Karishma; Naidoo, Yougasphree; Mocktar, Chunderika; Baiinath, Himansu (2018). Biosynthesis of silver nanoparticles using Plumbago auriculata leaf and calyx extracts and evaluation of ther antimicrobial activities.

[53] A. Wasilewska; U. Klekotka; M. Zambrzycka; G. Zambrowski; I. Święcicka; B. Kalska- Szostko (2022). Physico-chemical properties and antimicrobial activity of silver nanoparticles fabricated by green synthesis.

[54] Ansam, Wadia Alshameri; Mohammad, Owais; Ishrat, Altaf; Saba, Farheen (2022). Rumex nervosus mediated green synthesis of silver nanoparticles and evaluation of its in vitro antibacterial, and cytotoxic activity.

[55] Shivali, Singla; Abhishek, Jana; Reena, Thakur; Chinu, Kumari; Sachin, Goyal; Joohee, Pradhan (2022). Green synthesis of silver, nanoparticles using Oxalis griffithii extract and assessing their antimicrobial activity.

[56] Nabi, Ghulam; Raza, Waseem; Tahir, M. B. (2019). Green Synthesis of TiO2 Nanoparticle Using Cinnamon Powder Extract and the Study of Optical Properties.

[57] Abisharani, J.M.; Devikala, S.; Kumar, R. Dinesh; Arthanareeswari, M.; Kamaraj, P. (2019). Green synthesis of TiO2 Nanoparticles using Cucurbita pepo seeds extract.

[58] S. Muniandy, S., Mohd Kaus, N. H., Jiang, Z.-T., Altarawneh, M., & Lee, H. L. (2017). Green synthesis of mesoporous anatase TiO2 nanoparticles and their photocatalytic activities.

[59] Pugazhendhi, Shanmugam (2022). Green route synthesis of alpinia calcarata functionalized gold nanoparticles for nonlinear optical applications.

[60] Castillo-López, D.N., Pal, (2014). Green synthesis of Au nanoparticles using potato extract: stability and growth mechanism.

[61] M. Sivakavinesan; M. Vanaja; Rashid Lateef; Hisham A. Alhadlaq; Raja Mohan; G. Annadurai; Maqusood Ahamed (2022). Citrus limetta Risso peel mediated green synthesis of gold nanoparticles and its antioxidant and catalytic activity.

[62] Zeba A; N.B. Singh; Shubhra K; Ajey S; Nimisha A; Niharika; Ravi K. (2022). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Vernonia cinerea leaf extract and evaluation as nano-nutrient on the growth and development of tomato seedling.

[63] Biresaw, S. S., & Taneja, P. (2022). Copper nanoparticles green synthesis and characterization as anticancer potential in breast cancer cells (MCF7) derived from Prunus nepalensis phytochemicals. Materials Today: Proceedings.

[64] Mali, S. C., Dhaka, A., Githala, C. K., & Trivedi, R. (2020). Green synthesis of copper nanoparticles using Celastrus paniculatus Willd. leaf extract and their photocatalytic and antifungal properties. Biotechnology Report.

[65] Rajesh, K., Ajitha, B., Reddy, Y. A. K., Suneetha, Y., & Reddy, P. S. (2018). Assisted green synthesis of copper nanoparticles using Syzygium aromaticum bud extract: Physical, optical and antimicrobial properties. Optik.

[66] Caracterización de catalizadores (1.a ed., Vol. 2). (2014). Martha Leticia Hernández Pichardo, Luis Cedeño Caero.

[67] Venkatesham, M., Ayodhya, D., Madhusudhan, A., Kumari, A. S., Veerabhadram, G., & Mangatayaru, K. G. (2013). A Novel Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Gum Karaya: Characterization, Antimicrobial and Catalytic Activity Studies. Journal Of Cluster Science.

[68] Liu, H., Yang, L., Ma, H., Qi, Z., & Liu, J. (2011). Molecular sensitivity of DNA–Ag– PATP hybrid on optical activity for ultratrace mercury analysis. Chemical Communications.

[69] Renganathan, S., Fatma, S., & P, K. (2017). Green synthesis of copper nanoparticle from passiflora foetida leaf extract and its antibacterial activity. Asian Journal Of Pharmaceutical And Clinical Research.

[70] Arunachalam, L. R. (2013). Green Synthetic Route For The Size Controlled Synthesis Of Biocompatible gold Nanoparticles Using Aqueous Extract Of Garlic (Allium Sativum). Advanced Materials Letters.

[71] Liaqat, N., Jahan, N., Khalil-Ur-Rahman, N., Anwar, T., & Qureshi, H. (2022). Green synthesized silver nanoparticles: Optimization, characterization, antimicrobial activity, and cytotoxicity study by hemolysis assay. Frontiers In Chemistry.

[72] Saleh, M. M. A., Ali, T. M. M., & Ali, R. M. Q. (2023). Synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles using Moringa Oleifera leaves Extract. Mağallat Ğāmi'at 'adan Li-l-'ulūm Al-ṭabīyyat Wa-al-taṭbīqiyyat.