



Síntesis verde de nanopartículas de plata mediante interacción de la radiación ultravioleta y visible

Chávez Jácome, David Israel

Departamento de Ciencias de la Vida y de la Agricultura

Carrera de Ingeniería en Biotecnología

Trabajo de titulación, previo a la obtención del título de Ingeniero en Biotecnología

Angulo Paredes, Yolanda del Rocio, PhD.

24 de marzo de 2021

Hoja de resultados de la herramienta urkund



Document Information

Analyzed document	Tesis Chávez David v4 - plagio.docx (D99350557)
Submitted	3/23/2021 3:13:00 PM
Submitted by	Angulo Paredes Yolanda Del Rocio
Submitter email	yragulo@espe.edu.ec
Similarity	2%
Analysis address	yragulo.espe@analysis.arkund.com

Sources included in the report

SA	Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE / Villarroel Natalia_Proyecto de titulación.docx Document Villarroel Natalia_Proyecto de titulación.docx (D78691431) Submitted by: yragulo@espe.edu.ec Receiver: yragulo.espe@analysis.arkund.com		1
W	URL: http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/52618/Lopez%20Tellez_tripa_2013_ ... Fetched: 2/6/2021 4:36:22 AM		3
W	URL: https://repositorio.espe.edu.ec/bitstream/21000/12797/1/T-ESPE-053784.pdf Fetched: 1/9/2020 11:04:17 PM		1
SA	Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE / TESIS ULTIMA.docx Document TESIS ULTIMA.docx (D25467486) Submitted by: alismadrid90@hotmail.com Receiver: bfnaranjo.espe@analysis.arkund.com		4
SA	142c4c1cf622848f74f170953e01f68d9b4b19f2.html Document 142c4c1cf622848f74f170953e01f68d9b4b19f2.html (D92443447)		1



Generado y validado digitalmente por:
YOLANDA DEL
ROCIO ANGULO
PAREDES



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA Y DE LA AGRICULTURA
CARRERA DE INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA

Certificación

Certifico que el trabajo de titulación, denominado **“Síntesis verde de nanopartículas de plata mediante interacción de la radiación ultravioleta y visible”** fue realizado por el señor **Chávez Jácome, David Israel** el cual ha sido revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 6 de abril del 2021



Firmado electrónicamente por:
YOLANDA DEL
ROCIO ANGULO
PAREDES

Angulo Paredes, Yolanda del Rocio

C.C.: 1715032718



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA Y DE LA AGRICULTURA
CARRERA DE INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA

Responsabilidad de autoría

Yo, **Chávez Jácome, David Israel**, con cédula de ciudadanía n° 1722625207, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **“Síntesis verde de nanopartículas de plata mediante interacción de la radiación ultravioleta y visible”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Sangolquí, 6 de abril del 2021

.....
Chávez Jácome, David Israel

C.C.: 1722625207



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA Y DE LA AGRICULTURA
CARRERA DE INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA

Autorización de publicación

Yo **Chávez Jácome, David Israel**, con cédula de ciudadanía n° 1722625207, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **“Síntesis verde de nanopartículas de plata mediante interacción de la radiación ultravioleta y visible”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Sangolquí, 6 de abril del 2021

.....
Chávez Jácome, David Israel

C.C.: 1722625207

Dedicatoria

*La más grande aspiración del humano es el descubrimiento,
de aquello que más tememos, lo desconocido,
de aquello que nos ha encantado, lo que vemos,
de aquello que nos ha esperanzado, lo que queremos.*

La ciencia como parte de nuestro ser nos ha permitido aclarar el panorama verdadero.

*Por este motivo la siguiente investigación está dedicada a toda persona cuyo camino se encuentra
nublado en el descubrimiento del conocimiento, para que lo use para el avance del mismo.*

*Y sin dejar de lado, esta investigación la dedico a mi familia, mi novia, mis amigos y mentores, su
continuo apoyo moral, emocional, financiero y académico hicieron posible este estudio.*

David Israel Chávez Jácome

Agradecimientos

A todas las personas que con una palabra de aliento no permitieron que me derrumbara.

Primeramente, quiero agradecer a mi tutora Yolanda Angulo, por darme la oportunidad de investigar a su lado, por nunca aceptar un trabajo mal hecho y por su guía en mi formación como un gran profesional. Su espíritu perfeccionista me acompañará el resto de mi vida.

Un agradecimiento especial a Blanca Naranjo por su guía, confianza y constante enseñanza en las aulas de clase y al inicio de esta investigación, construyo la piedra angular para el desarrollo este estudio.

Un agradecimiento al CENCINAT y mis compañeros de investigación, sin su guía y constante apoyo me permitieron avanzar en momentos de duda. Un especial agradecimiento a Carina Stael, más que mi superior mi amiga, que me dio la bienvenida a la investigación.

Por siempre agradecido con mis padres, Virginia y Félix, amor incondicional y apoyo total durante toda mi vida, han forjado una persona de bien, por siempre estarán en mi corazón. A mi novia Irmay, que en los momentos más oscuros de mi vida siempre tu luz me guía hacia un mejor mañana.

Finalmente, siempre estaré agradecido con la Universidad de las Fuerzas Armadas, por forjarme profesionalmente, y en especial a todos mis amigos y compañeros de aula que hicieron de la Biotecnología una forma de vida más que una carrera. Alison, María Cristina y Alejandra amigas que me han hecho alegre mi vida universitaria.

Desde el fondo de mi corazón doy gracias a todas las personas que en este camino se han cruzado conmigo y han aportado con todo el cariño una parte de su vida sin ningún motivo.

Índice de contenido

Hoja de resultados de la herramienta urkund.....	2
Certificación	3
Responsabilidad de autoría.....	4
Autorización de publicación	5
Dedicatoria.....	6
Agradecimientos.....	7
Índice de contenido	8
Índice de tablas.....	11
Índice de figuras.....	12
Listado de abreviaturas	15
Resumen	16
Abstract.....	17
Capítulo 1: Introducción	18
Formulación del Problema.....	18
Justificación del Problema	19
Objetivos de la Investigación	21
<i>Objetivo General</i>	21
<i>Objetivos Específicos</i>	21
Hipótesis	21
Capítulo 2: Marco Teórico	22
Nanopartículas	22
<i>Aplicaciones Potenciales</i>	22
Métodos de Obtención de Nanopartículas Metálicas	24
<i>Método Coloidal: Óxido-Reducción</i>	24

<i>Reducción Fotoquímica</i>	26
<i>Interacción de la Luz en Nanoestructuras</i>	26
<i>Técnicas de caracterización de nanopartículas</i>	27
Materia Prima	32
<i>Flor de Jamaica (Hibiscus sabdariffa)</i>	32
<i>Composición Química de la Flor de Jamaica</i>	33
<i>Utilidades</i>	36
Capítulo 3: Materiales y Métodos	37
Procesamiento y obtención de los extractos vegetales	37
Síntesis de Nanopartículas de Plata Utilizando Extracto Vegetal como Agente Reductor ..	38
Caracterización de Nanopartículas de Plata	41
<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	41
<i>Dispersión Dinámica de Luz (DLS)</i>	42
<i>SEM modo Transmisión (STEM)</i>	42
<i>Pruebas Electroquímicas del Extracto y las Nanopartículas</i>	42
Análisis Teórico	43
<i>Variables de Respuesta</i>	43
<i>Factores Controlables</i>	43
<i>Factores no Controlables</i>	44
<i>Error Aleatorio y Experimental</i>	44
Análisis Estadístico	44
Capítulo 4: Resultados y Discusión	46
Evaluación del Extracto Vegetal a Diferentes pHs	46
Síntesis Preliminar de Nanopartículas de Plata Utilizando Extracto Vegetal – A Diferentes pHs y Oscuridad	50

Síntesis de Nanopartículas de Plata Utilizando Extracto Vegetal – Irradiación UV-Vis	56
Estabilidad de Nanopartículas de Plata Utilizando Extracto Vegetal	78
Tamaño de Nanopartículas de Plata Utilizando Extracto Vegetal - Estabilidad	93
Formas de Nanopartículas de Plata Utilizando Extracto Vegetal	118
Voltamperometría Cíclica de Nanopartículas de Plata y del Extracto Vegetal	120
Capítulo 5: Conclusiones	122
Capítulo 6: Recomendaciones	124
Capítulo 7: Bibliografía	125

Índice de tablas

Tabla 1 Diseño experimental 3x5, para la síntesis de nanopartículas de plata con Hibiscus sabdarifa en síntesis física y química.	44
Tabla 2 Diseño factorial 3x5. Síntesis de AgNPs con FdJ, misma intensidad lumínica.	64
Tabla 3 ANOVA factorial 3x5. Síntesis de AgNPs con FdJ bajo, misma intensidad lumínica.	66
Tabla 4 Diseño factorial 3x5. Síntesis de AgNPs con FdJ, diferente intensidad lumínica.	74
Tabla 5 ANOVA factorial 3x5. Síntesis de AgNPs con FdJ, diferente intensidad lumínica.	75
Tabla 6 Medias y desviación estándar del diámetro de AgNPs.	110

Índice de figuras

Figura 1 Principales métodos de obtención de nanopartículas metálicas.	23
Figura 2 Método de óxido-reducción a) Solución del disolvente. b) Adición de los reactivos. c) Proceso Redox.....	25
Figura 3 Espectro electromagnético.	28
Figura 4 Dispersión dinámica de la luz (DLS). a) Esquema de las partes del equipo y b) ejemplo de un registro de intensidad de luz dispersada por una muestra.....	29
Figura 5 Esquema de a) STEM (izquierda) comparado con b) TEM convencional (derecha).	30
Figura 6 Diagramas de perturbación (izquierda) y patrones de respuesta típica obtenida de tales perturbaciones (derecha).....	31
Figura 7 Flor de Jamaica (Hibiscus sabdariffa), pétalos a la izquierda y semillas a la derecha.....	32
Figura 8 Algunos componentes de Hibiscus sabdariffa.	34
Figura 9 Transformaciones moleculares en función del pH para cianidina.	35
Figura 10 Diagrama de proceso de obtención de extractos vegetales a partir de Hibiscus sabdariffa.	38
Figura 11 Espectros de absorbancia UV-Vis de las diferentes irradiaciones utilizadas.	39
Figura 12 Diagrama de proceso de síntesis de nanopartículas de plata con interacción de la radiación UV-Vis.	41
Figura 13 Flor de Jamaica a diferentes pHs.	46
Figura 14 Extractos de Hibiscus Sabdariffa a diferentes pHs.....	49
Figura 15 AgNPs con FdJ, síntesis preliminar a diferentes pHs.....	51
Figura 16 Síntesis de AgNPs con FdJ, síntesis preliminar a diferentes pHs.	55
Figura 17 Síntesis de AgNPs con FdJ a pH 6, sin intensidad lumínica.	56
Figura 18 Síntesis de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, misma intensidad lumínica. pH 6 y 3 mM.	58
Figura 19 Síntesis de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, misma intensidad lumínica. pH 6 y 5 mM.	60
Figura 20 Síntesis de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, misma intensidad lumínica. pH 6 y 7 mM.	62
Figura 21 Gráfica de medias marginales estimadas. Síntesis de AgNPs con FdJ bajo una misma intensidad lumínica.	67

Figura 22 Síntesis de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, diferente intensidad lumínica. pH 6 y 3 mM.	68
Figura 23 Síntesis de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, diferente intensidad lumínica. pH 6 y 5 mM.	70
Figura 24 Síntesis de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, diferente intensidad lumínica. pH 6 y 7 mM.	72
Figura 25 Grafica de medias marginales estimadas. Síntesis de AgNPs con FdJ bajo diferente intensidad lumínica.	76
Figura 26 Estabilidad de AgNPs con FdJ a pH 6, sin intensidad lumínica.....	78
Figura 27 Estabilidad de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, misma intensidad lumínica. pH 6 y 3 mM.	80
Figura 28 Estabilidad de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, misma intensidad lumínica. pH 6 y 5 mM.	82
Figura 29 Estabilidad de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, misma intensidad lumínica. pH 6 y 7 mM.	84
Figura 30 Estabilidad de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, diferente intensidad lumínica. pH 6 y 3 mM.	86
Figura 31 Estabilidad de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, diferente intensidad lumínica. pH 6 y 5 mM.	88
Figura 32 Estabilidad de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, diferente intensidad lumínica. pH 6 y 7 mM.	90
Figura 33 Distribución de tamaños de AgNPs con FdJ a pH 6, sin intensidad lumínica.....	93
Figura 34 Distribución de tamaños de AgNPs con FdJ en estabilidad, misma intensidad lumínica. pH 6 y 3 mM.....	97
Figura 35 Distribución de tamaños de AgNPs con FdJ en estabilidad, misma intensidad lumínica. pH 6 y 5 mM.....	102
Figura 36 Distribución de tamaños de AgNPs con FdJ en estabilidad, misma intensidad lumínica. pH 6 y 7 mM.....	106
Figura 37 Comparación de distribución de tamaños de AgNPs con FdJ a 32 días. pH 6 y 3 mM. ..	112
Figura 38 Comparación de distribución de tamaños de AgNPs con FdJ a 32 días. pH 6 y 5 mM. ..	114
Figura 39 Comparación de distribución de tamaños de AgNPs con FdJ a 32 días. pH 6 y 7 mM. ..	116

Figura 40 Distribución de las formas de AgNPs con FdJ. Todos los tratamientos.	118
Figura 41 Voltamperograma del extracto de FdJ y AgNPs sintetizados bajo irradiación UV-Vis....	120

Listado de abreviaturas

(AFM)	Microscopía de Fuerza Atómica
(AgNO ₃)	Nitrato de Plata
(AgNPs)	Nanopartículas de Plata
(CV)	Voltamperometría Cíclica
(DLS)	Dispersión Dinámica de Luz
(FdJ)	Flor de Jamaica
(IPL)	Pulsos de Luz Intensa
(IR)	Infrarrojo
(NaOH)	Hidróxido de Sodio
(SEM)	Microscopio Electrónico de Barrido
(STEM)	SEM modo Transmisión
(TEM)	Microscopio Electrónico de Transmisión
(TiO ₂)	Dióxido de Titanio
(UV-Vis)	Ultravioleta-Visible
(XRD)	Difracción de Rayos X
(ZnO)	Óxido de Zinc

Resumen

Debido a la necesidad inherente de encontrar métodos menos contaminantes en el desarrollo de nanopartículas, en el presente estudio se realizó síntesis fotoquímica de nanopartículas de plata con extracto vegetal, empleando como agente reductor el extracto de Flor de Jamaica (*Hibiscus sabdariffa*), mediante el control del pH y la irradiación de luz solar y longitudes de onda primaria (azul, verde y roja). Se determinó que a pH 6 no existe síntesis química de nanopartículas, por lo que se evaluó a tres diferentes concentraciones del precursor (3 mM, 5 mM y 7 mM), irradiándolas hasta obtener una síntesis de nanopartículas. Para la caracterización se empleó principalmente la técnica de espectroscopia UV-Vis, donde el mejor tratamiento ($p < 0.01$) se desarrolló bajo luz azul, seguido de luz solar; adicionalmente se comprobó la estabilidad de las nanopartículas hasta 32 días. Se obtuvo tamaños de partículas de ~ 20 nm, siendo las más pequeñas a concentraciones bajas de AgNO_3 (3 mM). Analizando las formas de las nanopartículas, se encontró que la forma cúbica con $\sim 40\%$, es mayoritario con respecto a las otras formas observadas en estudios sin irradiación de luz donde la forma común es esférica. Finalmente, el análisis electroquímico nos mostró que no existió diferencia en su potencial REDOX entre las AgNPs irradiadas y su control (síntesis en oscuridad), donde se formó redujo Ag^+ a Ag_0 con ligera presencia de óxidos, lo que nos sugiere que estas AgNPs son resistentes a la radiación solar.

Palabras Clave:

- **NANOPARTICULAS DE PLATA**
- **FLOR DE JAMAICA**
- **IRRADIACIÓN UV-VIS**
- **LUZ SOLAR**
- **LED**

Abstract

Given to the inherent need to find fewer polluting methods in the development of nanoparticles, in the present study, photochemical synthesis of silver nanoparticles with plant extract was performed, using as reducing agent the extract of Jamaica flower (*Hibiscus sabdariffa*), by controlling the pH and irradiation of sunlight and primary wavelengths (blue, green and red). It was determined that at pH 6 there is no chemical synthesis of nanoparticles, so it was evaluated at three different concentrations of the precursor (3 mM, 5 mM and 7 mM), irradiating them until obtaining a synthesis of nanoparticles. For the characterization, the UV-Vis spectroscopy technique was mainly use, where the best treatment ($p < 0.01$) was develop under blue light, followed by sunlight; additionally, the stability of the nanoparticles was tested up to 32 days. Particle sizes of ~20 nm were obtain, being the smallest at low concentrations of AgNO_3 (3 mM). Analyzing the shapes of the nanoparticles, it was found that the cubic shape with ~40 %, is the majority with respect to the other shapes observed in studies without light irradiation where the common shape is spherical. Finally, the electrochemical analysis showed that there was no difference in their REDOX potential between the irradiated AgNPs and their control (dark synthesis), where Ag^+ reduced to Ag_0 with slight presence of oxides, suggesting that these AgNPs are resistant to solar radiation.

Keywords:

- SILVER NANOPARTICLES
- JAMAICA FLOWER
- UV-VIS IRRADIATION
- SUNLIGHT
- LED

Capítulo 1: Introducción

Formulación del Problema

Desde la antigüedad para el ser humano el desarrollo de la tecnología ha estado íntimamente relacionado con su necesidad de controlar su entorno y los fenómenos naturales, con el objetivo de mejorar su calidad de vida. Con esto, la ciencia de los materiales adquiere especial atención, debido a que el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y la aplicación de nuevos materiales, han adquirido cada vez más relevancia en las últimas dos décadas, en especial los que se encuentran a escala nanométrica, debido a que estos nanomateriales modifican sus propiedades fisicoquímicas, y ofrecen diferentes ventajas en su aplicación (Téllez et al., 2013). Como lo menciona Téllez et al. (2013) “para el caso de nanopartículas metálicas, resultan altamente interesantes para investigadores de todo el mundo, por las propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y químicas”. Dejando en evidencia que la investigación puede utilizarlas de múltiples maneras.

La búsqueda de alternativas en la fabricación de nanopartículas adquiere importancia debido a que estas exhiben diferentes características al ser sintetizadas bajo condiciones químicas como son las concentraciones de las sales, el cambio de pH para liberar los iones metálicos, el uso de agentes surfactantes (Cháme, 2013); físicas que en este caso utilizan temperatura, presión, diferentes tipos de radiación como: Ultravioleta-Visible (UV-Vis), pulsos de láser, microondas (Zanella, 2012) y físico-químicas que utiliza la combinación de las condiciones antes mencionadas.

Por otro lado, la síntesis verde se plantea como una alternativa amigable con el medioambiente en la producción de material nanoparticulado, siendo que se utiliza el poder reductor de los compuestos de las plantas para reducir los metales, formando las nanopartículas, evitando el uso de materiales tóxicos: solventes y surfactantes (Gómez, 2018). Además de

conferirle actividad antioxidante, anticancerígena y cardioprotectora propias de algunas plantas (Salinas et al., 2012).

En esta investigación se propone el uso de un proceso físico para la síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs), así como el uso de agente reductor natural. Este proceso consiste en utilizar el extracto de Flor de Jamaica (*Hibiscus sabdariffa*) como agente reductor del nitrato de plata y realizar el proceso de síntesis mediante el uso de la radiación solar (UV-Vis) o la radiación de sus longitudes de onda primarios (azul, verde y rojo), sin ninguna alteración química en el proceso, y analizar que espectro electromagnético posee el menor tiempo de síntesis de AgNPs. Entre sus posibles aplicaciones se considera la medicina preventiva como quimio-preventivos, bactericidas y fungicidas en diferentes tipos de excipientes en cosmetología.

Justificación del Problema

En el campo de la nanotecnología el desarrollo de nuevos materiales a escala nanométrica ha generado una amplia gama de nuevos conocimientos, esto debido a que sus propiedades físicas son muy distintas a las observadas en sólidos de tamaño normal que presentan una misma composición química, esto ha abierto un campo muy amplio para estudiar sus potenciales aplicaciones (Grande, 2007).

Según Gómez (2018), la síntesis de nanopartículas se clasifica de acuerdo a su procedencia en origen natural e incidental, siendo la última la más común debido a su producción industrial, sin embargo, muchos de los efectos adversos implicados en la síntesis de nanopartículas han sido asociados con la toxicidad de los métodos físicos y químicos que se utilizan, debido a la presencia de sustancias tóxicas absorbidas en la superficie de la nanopartícula. Los métodos biológicos se presentan como una alternativa eco-amigable para la síntesis de nanopartículas debido a que

utilizan microorganismos, enzimas, hongos y extractos de plantas, por tanto, la denominada “síntesis verde” se ha convertido en una importante solución a estos problemas.

En los últimos años los extractos vegetales, en especial las flores, han tenido un uso potencial en el área de investigación humana, como la farmacología y la medicina alternativa, esto debido a que posee componentes como vitaminas, ácidos polifenólicos, flavonoides y antocianinas que poseen una potente actividad antioxidante, contribuyendo en las propiedades diuréticas, antifebriles, en la disminución del colesterol y la hipertensión, y potenciales acciones anticancerígenas y cardioprotectivas (Cid & Guerrero, 2012). Debido a que estos compuestos no son muy estables se puede usar el desarrollo de la química de las antocianos para reducir su degradación, seleccionando adecuadamente pigmentos y procesos dirigidos a la aplicación que se desea desarrollar.

Evaluaciones recientes revelan que en los últimos años ha existido un desarrollo exponencial de productos y aplicaciones que utilizan nanomateriales, teniendo un aproximado de 1300 productos comerciales registrados hasta el año 2010 cuyo contenido son nanomateriales, por lo que, se espera que con el desarrollo de nuevos conocimientos esta cantidad incremente en gran medida y genere nuevas aplicaciones (Madrid, 2017). Debido a que muchos de los métodos de síntesis de nanopartículas emplean disparadores químicos, como el cambio de pH, y el uso de aditivos estabilizantes para proteger las nanopartículas y evitar su contaminación, estos son difíciles de remover o causan la acumulación de compuestos tóxicos (Zanella, 2012); muchas industrias buscan el empleo de síntesis verde, debido a que los metabolitos vegetales propios de las plantas como azúcares, terpenoides, polifenoles, alcaloides, ácidos fenólicos y proteínas participan de la reducción de iones metálicos para la síntesis de nanopartículas, además de brindar apoyo al momento de su estabilización (Makarov et al., 2014).

Objetivos de la Investigación

Objetivo General

Sintetizar nanopartículas de plata mediante interacción de la radiación ultravioleta y visible.

Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de plata modificando pH, concentraciones del agente reductor (extracto vegetal) y su precursor (Nitrato de Plata).
- Caracterizar fisicoquímicamente las nanopartículas de plata y seleccionar las nanopartículas sin interacción química.
- Evaluar las nanopartículas seleccionadas, en presencia/ausencia de radiación solar y longitudes de onda primarias (roja, azul y verde).

Hipótesis

La utilización de radiación solar y longitudes de ondas primarias (roja, azul y verde) constituyen una alternativa eficiente a la síntesis química por pH elevado para la “síntesis verde” de nanopartículas de plata en presencia de extracto de plantas vegetales, las cuales pueden ser aplicadas como material de potenciación para la fabricación de nanomateriales.

Capítulo 2: Marco Teórico

Nanopartículas

La constante necesidad por encontrar materiales que nos brinden las propiedades adecuadas para generar ciertas aplicaciones, de la mano de nuevas tecnologías han potenciado que la fabricación de nanopartículas crezca significativamente en diversas áreas como la industrial, biomedicinas, física óptica y electrónica (Ruano, 2013). Una nanopartícula es una partícula con un tamaño entre 1 a 100 nm (Cháme, 2013), las cuales presentan excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas; entre las más relevantes se encuentran los cuántum dots (puntos cuánticos o transistores de un solo electrón) o nanopartículas de metales nobles como oro, platino, paladio y plata, que es de especial interés para este estudio (Díaz del Castillo, 2012).

Aplicaciones Potenciales

Según Díaz del Castillo (2012), el desarrollo de la nanotecnología va en incremento, ya que se ha generado más de 3.000 nuevos productos en tan solo una década, teniendo muchos más que aún se encuentran en investigación alrededor del mundo. Por ejemplo, en el ámbito médico, existen dispositivos anticonceptivos, instrumental quirúrgico y prótesis óseas recubiertas o integradas con AgNPs que evitan el crecimiento bacteriano (Abou et al., 2010); en el campo de la agricultura, las AgNPs se usan para la conservación de frutos, ya que además de su actividad antibacteriana presentan un efecto fungistático que retarda el crecimiento de hongos fitopatógenos (Allafchian et al., 2016).

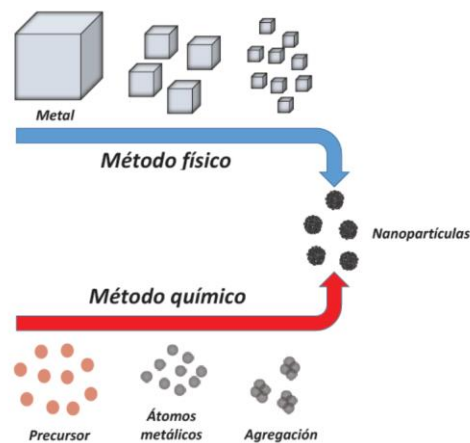
Un sector en constante desarrollo es la dermofarmacia, encargada principalmente de mejorar los cosméticos ya existentes e introducir productos más innovadores en el mercado. Haciendo que la nanotecnología, se centre en la posibilidad de alcanzar capas más profundas de la piel aumentando la eficacia y estabilidad del principio activo, lo que produce grandes ventajas a la

hora de fabricar cosméticos, como son: maximizar el tiempo de los ingredientes activos sobre la piel, evitar incompatibilidades entre moléculas o activos, entre otros; además, cabe resaltar que existen en el mercado muchos productos de este tipo, tales como: fotoprotectores con nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) y de óxido de zinc (ZnO), tratamientos antiedad, con Vitamina C encapsulada en liposomas, tratamiento de las glándulas sebáceas, despigmentantes, etc. (Blázquez, 2018). Por este motivo el uso de las NPs en la dermofarmacia, se presenta como un campo atractivo para futuros productos cosmetológicos.

Existen dos métodos principales para la obtención de nanopartículas metálicas (Figura 1): “top-down” denominados como métodos físicos, consisten en la subdivisión de materiales a volúmenes más pequeños; y “bottom-up” denominados como métodos químicos, se basan en la síntesis de nanopartículas con la intervención de precursores moleculares (Cháme, 2013).

Figura 1

Principales métodos de obtención de nanopartículas metálicas.



Tomado de *Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications* (p.1180), por Toshima & Yonezawa, 1998, *New Journal of Chemistry*.

Métodos de Obtención de Nanopartículas Metálicas

Entre los métodos de síntesis top-down más representativos tenemos: a) evaporación térmica, se basa en el uso de vapor condensado en una cámara de vacío para deposición del material particulado, b) depósito químico en fase de vapor, consiste en la descomposición de compuestos volátiles y su formación en una superficie sólida, c) preparación de clústeres gaseosos, utiliza los vapores metálicos, generados por pulsos láser, para depositarlos en un sustrato, d) implantación de iones, utiliza corrientes eléctricas para implantar iones sobre un sólido, e) molienda, mediante el uso de molinos de alta eficiencia se obtiene materiales a escala nanométrica (Zanella, 2012); mientras que para los métodos bottom-up podemos mencionar: a) método coloidal, que se consiste en disolver un precursor, un reductor y un estabilizante en una fase dispersante, dentro de este método encontramos el proceso de óxido reducción, b) Sol-Gel, es un proceso en el cual las partículas coloidales en la etapa "Sol" crecerán en una red de polímeros etapa "Gel" (Cháme, 2013), c) reducción fotoquímica y radioquímica, se basa en la generación de reductores fuertes por medio de exposición de altas energías al sistema químico, d) síntesis solvotermal, abarca las técnicas en que un precursor metálico disuelto es calentado para lograr las respectivas reacciones (Zanella, 2012). En el presente proyecto se utilizará dos tipos de síntesis, una bajo condiciones químicas (método coloidal, óxido-reducción) y una con condiciones físicas (reducción fotoquímica, interacción de la luz).

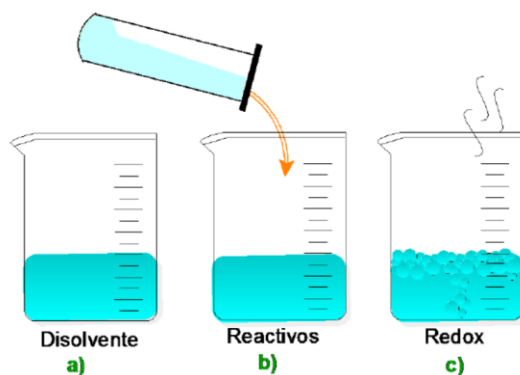
Método Coloidal: Óxido-Reducción

Este método se basa en la pérdida de electrones de un átomo y su transferencia (ganancia) a otro átomo, este proceso se denomina reacción de óxido-reducción (redox), donde uno o más electrones son transferidos desde el agente reductor hasta el agente oxidante (Cháme, 2013).

Según Hernando et al. (2005), la síntesis de nanopartículas bajo este método se fundamenta en la precipitación de un núcleo compuesto por algunos átomos metálicos, seguido de su crecimiento, que una vez controlado, permite generar nanopartículas con una distribución de tamaño monodisperso; el procedimiento se lleva a cabo mediante el uso de sales en solución que contienen un metal específico, los cuales liberan iones metálicos, mediante su descomposición a un pH adecuado del medio líquido, dichos iones se unirán formando nanopartículas (en el rango de los nanómetros), solo si el crecimiento de las partículas es bloqueado cuando son pequeñas. Este método por lo general no requiere mucho tiempo, dependiendo más del tipo de reactivo, la cantidad y el disolvente que se esté utilizando, que junto provocan la oxidación o reducción casi instantánea de reactivos (Figura 2).

Figura 2

Método de óxido-reducción a) Solución del disolvente. b) Adición de los reactivos. c) Proceso Redox

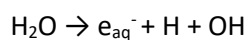


Tomado de *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas* (p.46), por Cháme, 2013, Centro de Investigaciones en Óptica.

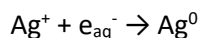
Reducción Fotoquímica

La reducción fotoquímica, conocida como fotólisis, se caracteriza por energías menores a 60 eV, a diferencia de la radiólisis que utiliza energías entre 103-104 eV, debido a los efectos de la luz sobre la síntesis de nanopartículas se produce una ausencia de impurezas, a diferencia de cuando se usan reductores químicos, permitiendo producir nanopartículas de alta pureza bajo condiciones de baja temperatura y en estado sólido (Zanella, 2012).

Según Zanella (2012), las partículas de metales nobles bajo fotólisis se obtienen a partir de solventes orgánicos, alcohol o agua, estas últimas forman las siguientes especies bajo la acción de la luz:



En las reacciones de AgNP, el electrón solvatado reacciona con la plata reduciéndola:



Interacción de la Luz en Nanoestructuras

La interacción que produce la luz en nanoestructuras, como son las nanopartículas, es un campo relativamente nuevo de estudio, que se centra principalmente en las características de síntesis y de composición que presentan estas nanoestructuras al ser expuestas a la luz. Como menciona Nazeef et al. (2019), las características significativas de la luz visible como su compatibilidad ecológica, su naturaleza económica, disponibilidad universal, no toxicidad y simplicidad operativa la hacen un tipo de síntesis sostenible, debido a que activan pequeñas moléculas orgánicas que generan radicales libres a través de una ruta de transferencia de electrones única para sintetizar el producto deseable. Por tanto, este tipo catálisis foto-reductora inducida por luz visible muestra una ruta fácil y eficiente en el campo de la química verde sintética.

Entre los diversos métodos de síntesis existentes con luz, la escalabilidad inherentemente alta del proceso de sinterización con Pulsos de Luz Intensa (IPL) ha generado gran interés, donde su primera demostración fue en la síntesis de nanomateriales en sustratos poliméricos, y desde entonces se ha reportado numerosos estudios sobre la reforma estructural y la modificación química de nanomateriales metálicos, basados en carbono y semiconductores utilizando IPL; esto debido a que IPL utiliza pulsos de luz visible de alta energía que sintetizan nanoestructuras en segundos (Hwang & Malhotra, 2018). En otras investigaciones como la reportada por Bansal & Malhotra (2016), en la sinterización IPS de nanopartículas metálicas (Cu, Ag, Ni) y no metálicas (CIGS, CdTe, CdS) la luz visible producida con una lámpara de xenón es absorbida y convertida en calor por nanopartículas depositadas en un sustrato, resultando en la densificación de las nanopartículas. Mientras que Hwang et al. (2020), menciona que IPL puede reducir las sales metálicas disueltas en agentes reductores de fase líquida para sintetizar in situ y fusionar nanopartículas en películas metálicas y realizar la deshidroxilación de hidróxidos metálicos en películas nanopartículas de óxido metálico amorfo, además, IPL ha demostrado la capacidad de sintetizar nanopartículas metálicas como el níquel en condiciones ambientales sin causar oxidación. Como podemos observar, la interacción de las nanoestructuras con métodos de síntesis que implican el uso de luz ha conferido características interesantes y nuevas, así el estudio de este tipo de interacción adquiere una gran importancia por las posibles aplicaciones a descubrir.

Técnicas de caracterización de nanopartículas

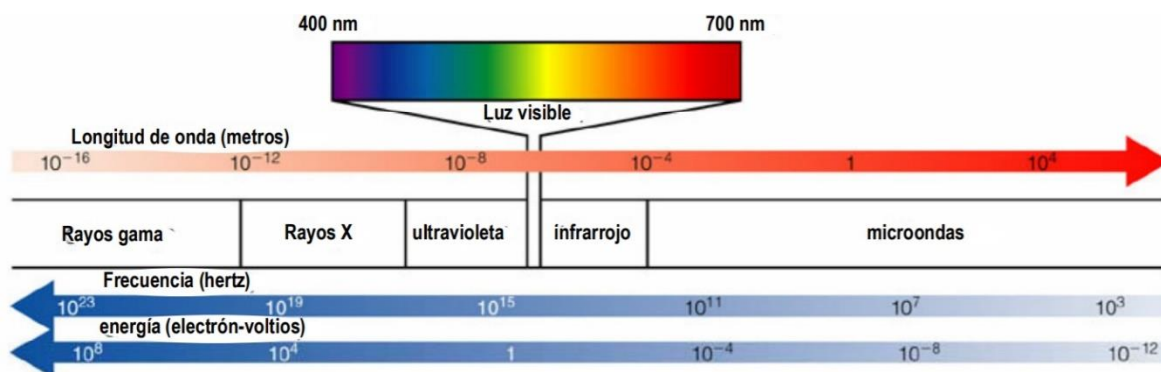
Una vez que las nanopartículas son sintetizadas, el siguiente paso es la caracterización, esto se puede llevar a cabo mediante diversas técnicas, en este proyecto se centrará el uso de Espectroscopia UV-Vis, Dispersión Dinámica de Luz (DLS), Microscopía Electrónica mediante

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) modo transmisión (STEM) y mediante potencial de óxido-reducción con Voltamperometría Cíclica (CV).

Espectroscopia UV-Vis. Una de las principales técnicas para la caracterización de nanopartículas es la espectroscopia UV-Vis, utilizada principalmente para la identificación de grupos funcionales en las moléculas, puede usarse para determinar que contiene una sustancia y en qué cantidad; por lo que se puede determinar de forma cuantitativa compuestos orgánicos altamente conjugados y compuestos presentes en soluciones de iones de metales de transición (Alonso, 2016).

Figura 3

Espectro electromagnético.



Tomado de *Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas* (p.2), por Abril et al., 2010, Campus Universitario de Rabanales. Departamento de Bioquímica y Biología Molecular.

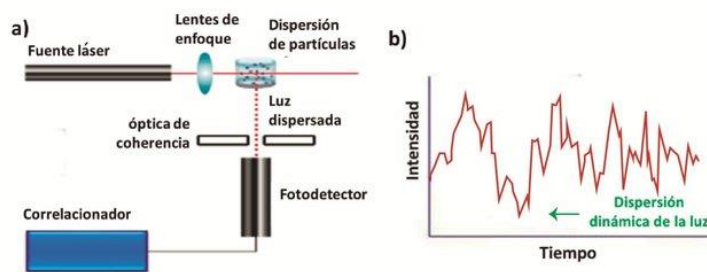
El fundamento de la espectroscopia se basa, de manera general, en la capacidad de absorber y emitir radiaciones de ciertas moléculas, encontrando aquellas radiaciones compuestas por el espectro UV cercano (195-400 nm), visible (400-780 nm) y parte de la infrarroja (IR) (Abril et al., 2010), como se observa en la Figura 3; donde las longitudes de onda radiantes que puede

absorber una molécula y su eficiencia de absorción depende de varios parámetros, como: su estructura atómica, pH en solución, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica, entre otras, convirtiéndose en una técnica muy valiosa para la caracterización y determinación de biomoléculas (Haiss et al., 2007).

Dispersión Dinámica de Luz (DLS). Conocida también como espectroscopia de correlación de fotones, es una técnica físico-química que se usa principalmente para la determinación de la distribución de tamaños de partículas. Esta técnica usa el principio del movimiento browniano para detectar las variaciones constantes que se dan en la posición de las partículas, es así, que si una partícula es pequeña tendrá un movimiento acelerado, mientras que las partículas más grandes tendrán movimientos más lentos, todo esto se verá reflejado en la “vibración” de las partículas presentes en la muestra (Figura 4), además esta técnica puede ser usada para la evaluación de las interacciones macromoleculares y la detección de agregados en solución (Cuadros et al., 2014).

Figura 4

Dispersión dinámica de la luz (DLS). a) Esquema de las partes del equipo y b) ejemplo de un registro de intensidad de luz dispersada por una muestra.

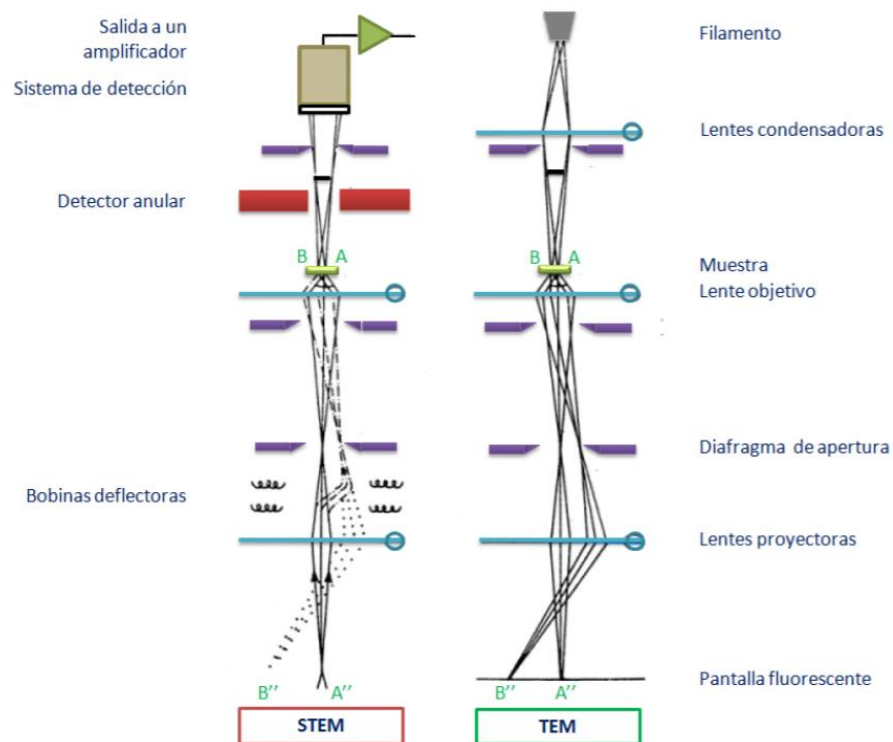


Tomado de *Caracterización estructural de liposomas y su interacción con moléculas anfifílicas de interés farmacológico* (p.2), por Giudice, 2016, Universidad Nacional de Córdoba.

Microscopía Electrónica. Las técnicas de microscopía electrónica se basan en la irradiación mediante un haz de electrones a una muestra objetivo, siendo su principal uso la caracterización morfológica y su alto poder de resolución, sus equipos pueden alcanzar la escala sub-ángstrom, lo que ha permitido la caracterización y observación de un amplio rango de muestras, que van desde material inerte a tejidos biológicos (Ruano, 2013).

Figura 5

Esquema de a) STEM (izquierda) comparado con b) TEM convencional (derecha).



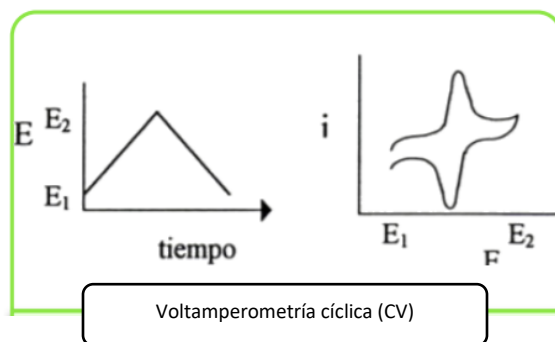
Tomado de *Fabricación de nanopartículas metálicas por métodos físicos con tamaño, composición química y estructura controlados. Nanopartículas de Co, Au, Ag, aleación Ag-Au y Ag-Au-Pd, y Ag @ Au* (p.29), por Ruano, 2013, Universidad Autónoma de Madrid.

El TEM se compone principalmente de un sistema de iluminación: cañón de electrones y lentes condensadores, lente objetivo, sistemas de aumento: compuesto por múltiples lentes, portamuestras y el sistema donde se visualiza la imagen, contando con hasta tres lentes electromagnéticos que permiten variar la intensidad de corriente (Figura 5b); el SEM modo transmisión (STEM) es una técnica similar al TEM a la cual se le acopla un sistema de barrido (Figura 5a), lo que permite el haz de electrones focalizado pueda barrer la muestra, esto nos permite la formación de distintas imágenes como en el análisis SEM, dándonos una resolución espacial, además de darnos la ventaja de poder situar la sonda en áreas reducidas de la muestra (Ruano, 2013).

Voltamperometría. Dentro de las técnicas electroanalíticas utilizadas para estudiar mecanismos de reacción química, la voltamperometría cíclica (CV) nos permite obtener información rápida del comportamiento redox de los componentes en las reacciones químicas y obtener información de los parámetros termodinámicos, la técnica se basa en una señal de tipo triangular, con un n número de ciclos, que utiliza un electrodo estacionario, estático y sin agitación (Baeza & García, 2011).

Figura 6

Diagramas de perturbación (izquierda) y patrones de respuesta típica obtenida de tales perturbaciones (derecha).



Tomado de *Principios de electroquímica analítica*, por Baeza & García, 2011, Universidad Nacional Autónoma de México.

Materia Prima

Para la síntesis de AgNPs se utilizará dos compuestos el nitrato de plata y como agente reductor el extracto natural de la flor *Hibiscus sabdariffa* (Flor Jamaica).

Flor de Jamaica (Hibiscus sabdariffa)

Hibiscus sabdariffa denominada de aquí en adelante con su nombre común Flor de Jamaica, es una planta anual nativa de África, perteneciente a la familia de las Malváceas, es un arbusto que llega a tener una altura medir 2 m. Su flor tiene pétalos carnosos, con una corola y cáliz de color blanquecino, en su forma madura toma un color rojo con 4-5 pétalos y desarrolla largas espinas que protegen la flor y el tallo (Caro et al., 2012). En diferentes regiones es conocida como rosa de Jamaica, flor de dardo, rosa de Jericó, té rojo, rosella, flor de jamaica, flor roja (Cárdenas, 2015).

Figura 7

Flor de Jamaica (Hibiscus sabdariffa), pétalos a la izquierda y semillas a la derecha.



(Fotografía tomada por Chávez D.)

Se da principalmente en regiones con climas tropicales y subtropicales de la India, Tailandia, Senegal, Estados Unidos, Panamá y México. El cultivo de la Flor de Jamaica no se ha difundido en nuestro medio y solamente se lo siembra en ciertas áreas de la Costa y Amazonía donde existen pequeñas áreas de producción en las provincias de El Oro, Napo, Morona Santiago y Pastaza (Cárdenas, 2015).

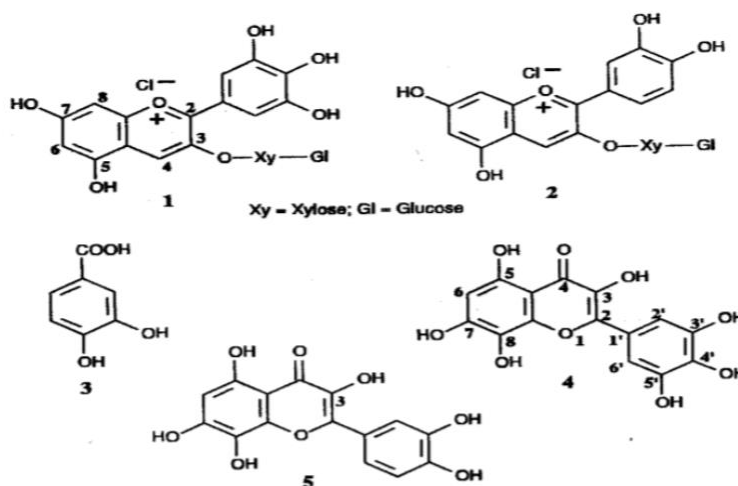
Composición Química de la Flor de Jamaica

Estudios fitoquímicos de Flor de Jamaica revelan, en su composición, ciertas sustancias naturales presentes en las plantas y en gran parte de sus aceites vegetales, como son, fitosteroles, flavonoides, saponinas y otros glucósidos, además de carbohidratos, ácido ascórbico y una mezcla de ácido cítrico y málico (Marín & Mejía, 2012). En el estudio presentado por Tsaia et al. (2002), identifica diferentes compuestos fenólicos en *H. sabdariffa* y los divide en cuatro clases: hidroxicinamatos como equivalentes de ácido cafeico; antocianinas como delphinidina; flavon-3-ol como equivalentes de catequina; flavonoles como equivalentes de rutina e hidroxibenzoatos como equivalentes de ácido gálico. *H. sabdariffa* contiene dos pigmentos coloridos, los flavonoles: la hibiscina y la gosipitina, que se usan como base natural de jarabes y licores coloridos. Se han identificado los pigmentos extraídos de las flores, como la hibiscina, gosipitina, quercetina,

mirecetina, hibiscetina, hibiscetrina y sabdaritrina; por otra parte, los principales pigmentos de esta planta son las antocianinas: la cianidina-3-glucósido y la delfinidina-3-glucósido, que tienen propiedades antioxidantes y que no presentan actividad tóxica ni mutagénica; además, se ha demostrado que los compuestos fenólicos, como el ácido protocatecuico, aislado de las flores de esta planta, tienen fuertes propiedades antioxidantes, mientras que el ácido *Hibiscus* protocatecuico manifiesta una elevada actividad inhibitoria sobre ciertas enzimas pancreáticas (Marín & Mejía, 2012).

Figura 8

Algunos componentes de Hibiscus sabdariffa.



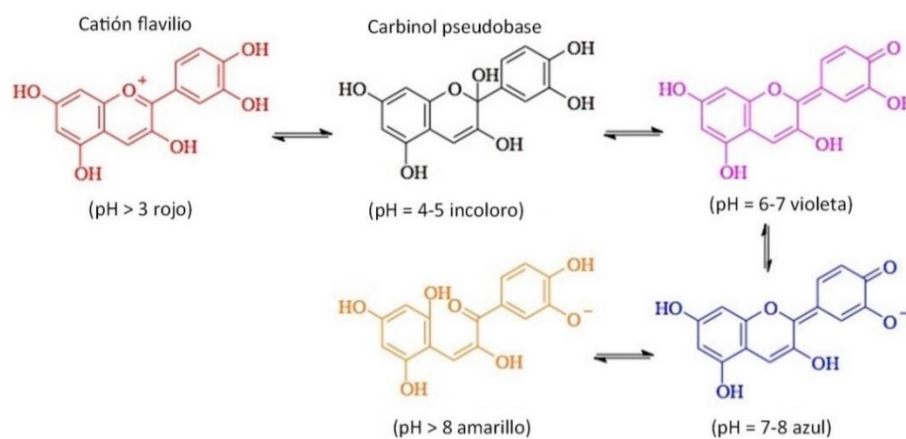
Nota. El gráfico muestra los siguientes compuestos principales en *H. sabdariffa*: 1. Delfinidina-3-glucósido, 2. Cianidina-3-glucósido, 3. Ácido *Hibiscus* protocatecuico, 4. Hibiscetina, 5. Gosipitina.

Tomado de *A review of chemical constituents and pharmacological properties of Hibiscus sabdariffa L.* (p.43), por Owoade et al., 2019, International Journal of Current Research in Biosciences and Plant Biology.

Según Achir et al. (2018), en los pétalos de *Hibiscus sabdariffa* se encuentran dos principales antocianinas, cianidina y delphinidina, glicosidados con un disacárido la sambubiosa, formada de 2-O- β -DXilopiranosil- β -D-glucopiranososa. La delphinidin-3-O-sambubiósido (Del 3-O-Sb) reporta un máximo de absorción a 524 nm y la cianidina-3-O-sambubiósido (Cya 3-O-Sb) a 516 nm, que en conjunto se observa un máximo de absorción a 520 nm, ya que constituyen los componentes mayoritarios del extracto y que son responsables del color rojo debido al catión flavilio que posee la molécula. Por otra parte, Achir et al. (2018), menciona que al variar el pH hay un desplazamiento batocrómico (Figura 9) hacia mayores absorbancias debido a la formación de una base quinoidal, caracterizada por dos máximos de absorción a 420 y 560 nm, la cual brinda un color azul-violeta a la solución y se encuentra en equilibrio con la forma cis-chalcona que presenta un máximo de absorbancia a 360 nm.

Figura 9

Transformaciones moleculares en función del pH para cianidina.



Tomado de *Homemade pH Indicator – DIY Experiments*, por Power, 2012, mylespower.

Por otra parte, encontramos otros compuestos en el espectro de absorción UV, como son: Ácido protocatecuico, el cual presenta máximos de absorbancia a 305 nm según Yang et al. (2014), esto se coteja también con el trabajo de Aydin & Özer (2004), donde caracterizan el compuesto a picos cercanos a 300 nm. Ácido clorogénico, presenta un máximo de absorbancia a 325 nm en el trabajo de Achir et al. (2018). Flavonoles, que presentan máximos de absorción de 280 y 365 nm, que según Aydin & Özer (2004) corresponden a los compuestos hibiscetina, gosipetina y sabdaritrina.

Utilidades

H. sabdarifa presenta una diversa cantidad de usos, entre los que tenemos: colorantes en textilerías, soportes para cosméticos, perfumes, medicinas, alimentos, artesanías e incluso como planta ornamental. Su semilla es usada comúnmente como alimento y para obtener aceite comestible. Los pétalos se usan para la obtención de: jaleas, mermeladas, gelatinas, jarabes, colorantes, té y bebidas refrescante, etc., además de aditivo natural, que en conjunto con otras plantas medicinales o preparados alimenticios mejoran el aspecto y sabor de los mismos. Sus desperdicios pueden ser usados como abono orgánico (Marín & Mejía, 2012), la fibra se utiliza en la elaboración de cordones, sustituyendo al cáñamo o al yute. En la parte medicinal, se ha demostrado que estimula la acción del hígado y los riñones, facilitando la absorción de ciertos minerales, disminuye la presión arterial, tiene acción diurética, antiséptica, analgésica, antiinflamatoria, antimicrobiana, etc. Además, de su alto contenido en vitaminas A y C, posee una gran cantidad de minerales, ácido cítrico y málico; que junto a sus antioxidantes la convierten en un alimento muy sano (Cárdenas, 2015; Marín & Mejía, 2012).

Capítulo 3: Materiales y Métodos

Procesamiento y obtención de los extractos vegetales

En esta investigación se eligió la planta Flor de Jamaica (FdJ) para la obtención del extracto (agente reductor), las flores fueron compradas en el Mercado Municipal La Merced, ubicada en la ciudad del Puyo, provincia de Pastaza. Se eligieron flores sanas y libres de cualquier material contaminante. Las muestras fueron sometidas a un proceso de secado en estufa para desecación al vacío marca P-Selecta a 40 °C y 0.06 mPa evitando la contaminación. Al material vegetal seco se comprobó la ausencia de humedad apretando con las manos y posteriormente, se pulverizó en un molino marca Scienware Bell hasta obtener un polvo muy fino.

El material vegetal pulverizado se colocó en un Erlenmeyer de vidrio de 1000 mL de capacidad, el proceso de maceración se realizó usando un solvente polar: Metanol-Ácido clorhídrico [1N], en proporción 9:1, sellando el Erlenmeyer con Parafilm, para que no se evapore el solvente y se agitó mediante un Agitador Orbital Digital SHO-2D WISD durante 24 horas, la muestra se filtró con papel filtro Whatman N°2 (125 mm), se repitió el proceso hasta agotamiento del pigmento.

La muestra filtrada se concentró en un rotavapor marca Buchi R-210, a presión de 25 mbar, temperatura de 40 °C y a 140 rpm hasta la obtención de cristales sólidos del extracto y recuperación del solvente. El extracto se almacenó en frascos color ámbar bien sellados en un desecador a temperatura ambiente.

Figura 10

Diagrama de proceso de obtención de extractos vegetales a partir de *Hibiscus sabdariffa*.

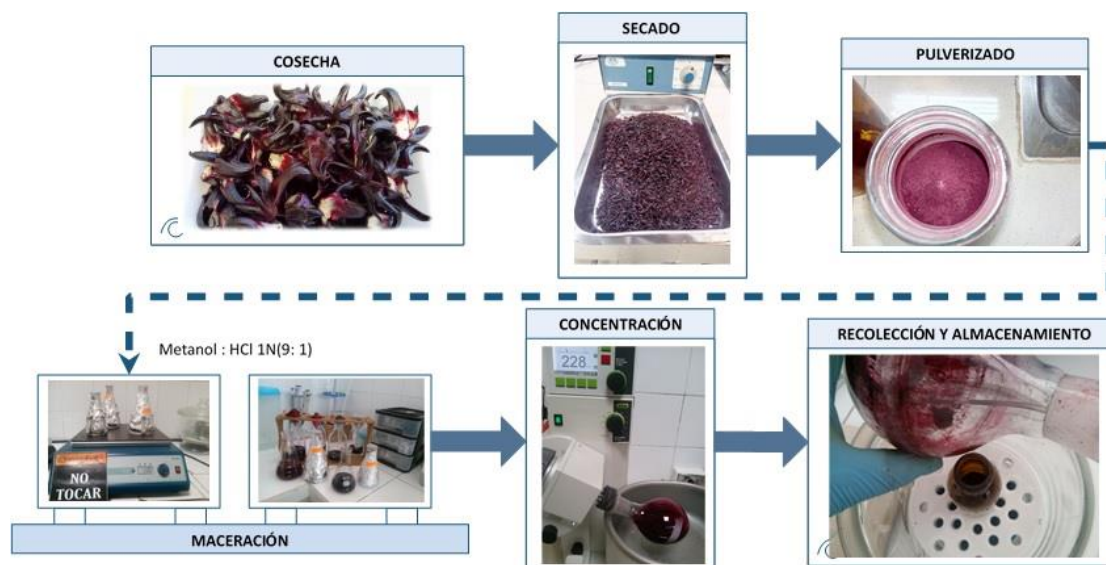


Diagrama realizado por Chávez D.

Síntesis de Nanopartículas de Plata Utilizando Extracto Vegetal como Agente Reductor

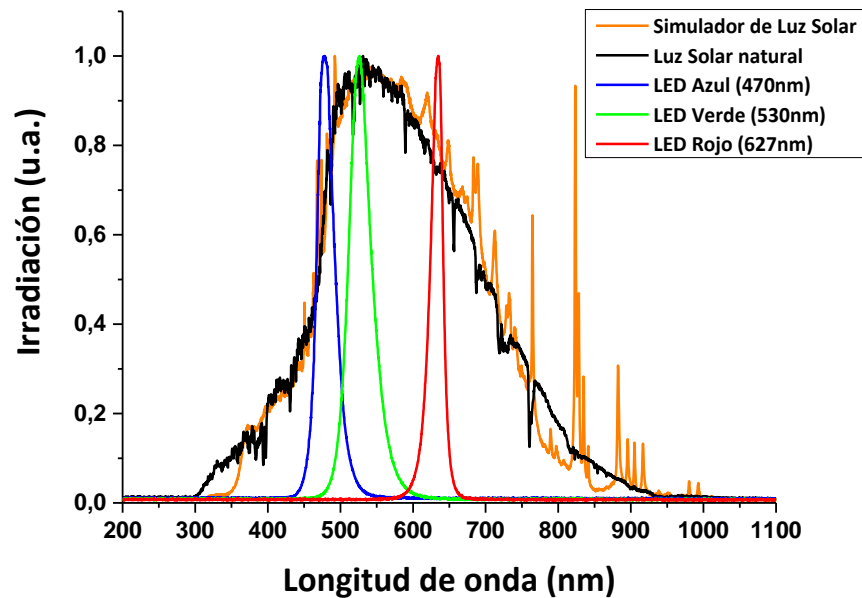
Para la síntesis de AgNPs, se utilizó dos métodos de preparación: 1) óxido-reducción de acuerdo con lo descrito por Kumar et al. (2016), y 2) por interacción de la radiación UV-Vis como lo describe Nazeef et al. (2019). Se preparó 20 mL de solución de nitrato de plata (AgNO_3) 5 mM, añadiendo el extracto vegetal (100 mg suspendidos en 1 mL de agua destilada tipo 2), a diferentes pHs (original, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8). El pH se reguló usando hidróxido de sodio (NaOH) 1N y un pH-metro SevenEasy marca METTLER TOLEDO. Las muestras obtenidas se dejaron en incubación a temperatura ambiente y en oscuridad por 8 horas.

A continuación, las AgNPs fueron sintetizadas a pH 6 con 3 concentraciones de AgNO_3 (3mM, 5mM y 7mM), y al mismo tiempo fueron irradiadas con luz UV-Vis (Simulador Solar marca PV MEASUREMENTS) y con LEDs (rojo, azul y verde) generados por el equipo Potenciostato marca

Metrohm Autolab con el programa Nova 1.1) con igual potencia óptica ($\sim 2400 \text{ cd/m}^2$) y con potencia diferencial para el caso de los LEDs, tomando en cuenta la potencia que genera el espectro solar en cada longitud de onda visible bajo el siguiente análisis:

Figura 11

Espectros de absorbanza UV-Vis de las diferentes irradiaciones utilizadas.



Nota: El gráfico muestra los espectros de absorbanza generados por la luz natural del sol (negro), el simulador solar (naranja), LED azul (azul) generado a 470 nm, LED verde (verde) generado a 530 nm y LED rojo (rojo) generado a 627 nm.

En la Figura 11 podemos apreciar que el espectro de luz natural del sol se parece bastante a la generada por el simulador solar, excepto por la parte inicial que va hasta 350 nm. Debido a que la energía que emite el sol está en forma de radiación de onda corta, que abarca la región UV, Vis e IR cercano (200-3000 nm); siendo que la radiación UV se genera por radiaciones de onda inferiores al azul y violeta, estas se componen de ondas ascendentes que van desde el UV-C (100-280 nm),

UV-B (280-320 nm) y UV-A (320-400 nm), por otra parte, la radiación solar en la atmósfera terrestre reduce toda la radiación UV-C y parte de la UV-B y UV-A, haciendo que solo el 5% de la radiación UV-B y el 95% de la UV-A llegue a la superficie de la tierra (Benavides, 2010). La presencia de estas bandas de UV se ha registrado desde los años 1980 por la contaminación ambiental que se tiene en la actualidad, provocando con esto el denominado calentamiento global (Shick et al., 1996). Por lo que, podemos decir que la luz natural medida abarca la región parte del UV-B y la región UV-A, mientras que el simulador solar no generada nada de la región UV-B y parte de la UV-A.

Tomando como referencia el espectro solar y la del simulador se procedió a variar la potencia de emisión de las longitudes de onda primaria (azul, verde y rojo), en función del área bajo la curva de cada espectro de emisión para cada LED, por lo que se realizó la atenuación de la intensidad lumínica para el LED azul ($\sim 172.05 \text{ cd/m}^2$), LED verde ($\sim 297.93 \text{ cd/m}^2$) y LED rojo ($\sim 139.55 \text{ cd/m}^2$).

Se comparó para el análisis de estas síntesis con grupos control, sintetizados en condiciones de oscuridad. La temperatura utilizada se controló con ventiladores y se registró con un termómetro de mercurio (22-24 °C), además de que la solución estuvo en agitación constante mediante agitadores magnéticos pequeños a 1250 rpm.

El tiempo de irradiación varió según la potencia utilizada y la concentración del AgNO_3 en cada ensayo, de la siguiente manera: para los tratamientos con misma potencia óptica se utilizó un tiempo de irradiación de 48 horas a 3 mM, 24 horas a 5 mM y 6 horas a 7 mM; mientras que para los tratamientos con potencia diferencial se utilizó 96 horas de irradiación para las 3 concentraciones.

Figura 12

Diagrama de proceso de síntesis de nanopartículas de plata con interacción de la radiación UV-Vis.

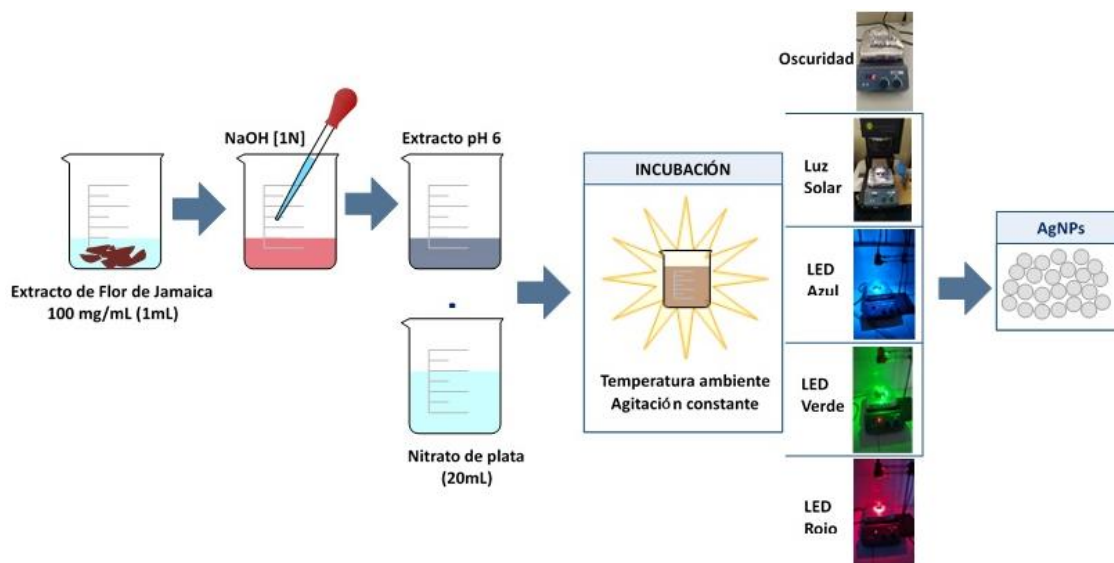


Diagrama realizado por Chávez D.

Caracterización de Nanopartículas de Plata

Espectroscopia UV-Vis

Los espectros de absorción (200-800 nm) de los extractos y las AgNPs se obtuvieron a través de un espectrofotómetro UV-Vis MARCA ANALYTIK-JENA SPECORD S-600, para lo cual, las muestras fueron diluidas usando agua destilada en una celda de cuarzo, utilizando como blanco el agua destilada para leer las muestras en el equipo.

Siguiendo lo recomendado por Stael et al. (2018), las soluciones de AgNPs se analizaron mediante diluciones sobre una longitud de onda de 420 nm. Para ello, en la celda se vertieron 300 uL de solución de AgNPs en 3 mL de agua destilada y 25 uL de extracto a pH 6 en agua destilada.

Estabilidad de nanopartículas. Como se recomienda en el estudio realizado por Arroyo (2018), la estabilidad de las AgNPs fue monitoreadas mediante la caracterización del pico de absorbancia de plata, el cual se midió por espectroscopia UV-Vis en los picos cercanos a ~ 420 nm y cuya distribución de tamaño fue observada a través de un mes con mediciones exponenciales.

Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

Para la obtención de las distribuciones de tamaño de las AgNPs monodispersas en la solución, se utilizó el equipo Dynamic Light Scattering/Particle Size Analyser (DLS) marca HORIBA LB-50. Al momento del análisis de las soluciones se fijaron condiciones de operación en el software, como es el índice de refracción para Ag con medio dispersante agua. Para las mediciones se utilizó una celda de cuarzo limpia, donde se vertieron 300 μ L de solución de AgNPs en 3 mL de agua destilada.

SEM modo Transmisión (STEM)

A partir de una alícuota de 1 mL de las soluciones de AgNPs sintetizadas, las cuales fueron homogeneizadas contantemente, se procedió a cargar cada muestra en una rejilla F/C de cobre con aproximadamente 10 μ L de solución, las cuales se colocaron para observación en SEM, marca TESCAN MIRA 3, las mediciones se realizaron en modo STEM campo claro a una distancia de trabajo aproximada de 5 mm, tensión de 30 kV, con un detector Bright Field (TE-BF). Se tomaron 5 imágenes de cada muestra, correspondiente a diferentes lugares de la rejilla.

Pruebas Electroquímicas del Extracto y las Nanopartículas

Para la determinación de la capacidad redox se escogió los extractos de FdJ a pH original y pH 6; y las muestras de AgNPs con AgNO_3 5 mM, para cotejar con los datos obtenidos por microscopía. Para esto se utilizó el equipo Potenciostato marca Metrohm Autolab, con el programa NOVA 1.1, manipulando las condiciones de operación para los ensayos de CV.

Protocolo de limpieza: Se procedió a lavar el sistema (vaso contenedor de muestra, electrodos de referencia, de grafito, de platino, y agitador magnético) con detergente al 1% y abundante agua destilada. El electrodo de grafito, el de platino y el agitador magnético juntos en el vaso contenedor se sumergieron en una solución de agua regia al 30% en un ultrasonicador horizontal de baño Cole-Parmer por 15 minutos, para después lavarlos con agua destilada. Al electrodo de referencia calomet Ag/AgCl se lo limpio de manera manual con una solución KCl 0.1 M.

Caracterización: Se utilizó como medio dispersante KCl 0.1 M, el cual se midió como blanco verificando que el sistema del potenciostato esté limpio para los ensayos. Se utilizó el programa Nova 1.1, donde se modificaron las condiciones de operación, para CV: 6 cruces de parada, con un rango de -1.2 a 1.2 eV, a una velocidad de 5 eV/s. Con estos parámetros se procedió a realizar las mediciones de las muestras, evaluándolos a diferentes concentraciones hasta que se observó los cambios en los voltamperogramas y antes de que los picos se saturaran por la muestra.

Análisis Teórico

Variables de Respuesta

Entre las variables de respuesta encontradas tenemos: área de los picos de absorción en la síntesis de AgNPs obtenidos por espectroscopia UV-vis; tamaño de las AgNPs obtenidas en DLS y STEM; forma de las AgNPs observadas en STEM y los voltamperogramas del extracto y AgNPs evaluando la oxido-reducción.

Factores Controlables

En la síntesis de AgNPs: concentración del extracto, pH del extracto, concentración de AgNO₃ y cantidad de agua evaporada en el proceso de irradiación.

Por equipos: temperatura de la solución, agitación de la muestra, luminancia irradiada a la solución, tiempo exposición de la muestra y distancia de exposición.

Factores no Controlables

En la síntesis de AgNPs: cantidad de plata que se reduce cuando reacciona con el extracto.

En equipos: exactitud de las pipetas, homogeneidad de las muestras en la rejilla al momento de fijarlas para la visualización en STEM.

Error Aleatorio y Experimental

Los errores que se presentan en el desarrollo del trabajo de investigación pueden deberse a, errores aleatorios: fallas en la calibración en los equipos; errores experimentales: debido a fallas del operador al momento de pipetear, fijar parámetros de agitación y errores al momento de adicionar agua para completar la evaporación que se da en la síntesis.

Análisis Estadístico

Para poder establecer las diferencias que existe entre la síntesis con química (en oscuridad) y física (luz solar y LEDs), se utilizó dos diseños multifactoriales (3x5), el primero para comparar la síntesis a una misma intensidad lumínica y la segunda con la intensidad lumínica variable en función a los picos de absorbancia en todo el espectro de luz solar; considerando tres niveles de concentración de AgNO_3 (3 mM, 5 mM y 7 mM) y cinco niveles de irradiación (luz solar, LEDs: rojo, azul y verde) donde se incluye el control (oscuridad). El diseño se organizará siguiendo un orden estándar como se muestra en la Tabla 1:

Tabla 1

Diseño experimental 3x5, para la síntesis de nanopartículas de plata con Hibiscus sabdarifa en síntesis física y química.

[AgNO ₃] (mM)	Síntesis Química		Síntesis Física		
	Oscuridad	Luz solar	LED azul	LED verde	LED rojo
3	O3	SL3	B3	G3	R3
5	O5	SL5	B5	G5	R5
7	O7	SL7	B7	G7	R7

Nota. Esta tabla muestra el diseño experimental usado para la síntesis y análisis de AgNPs del presente proyecto, este mismo diseño debe ser usado para la síntesis con luminancia alterada.

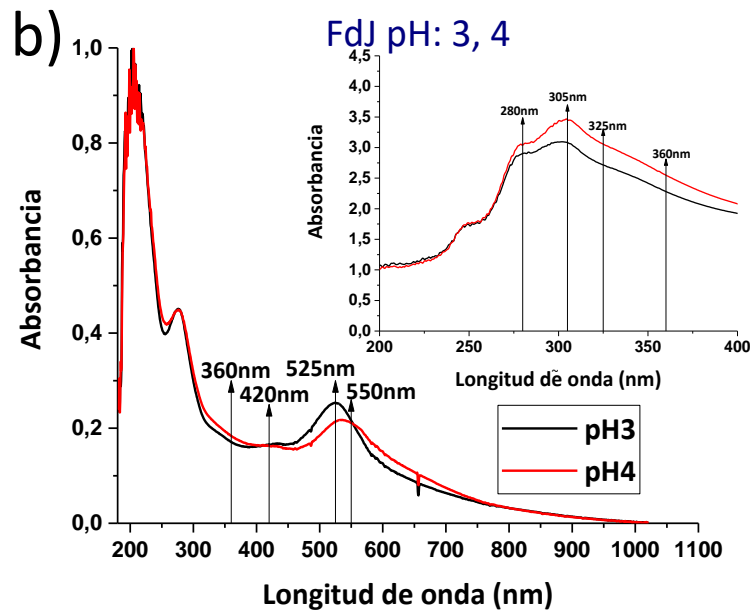
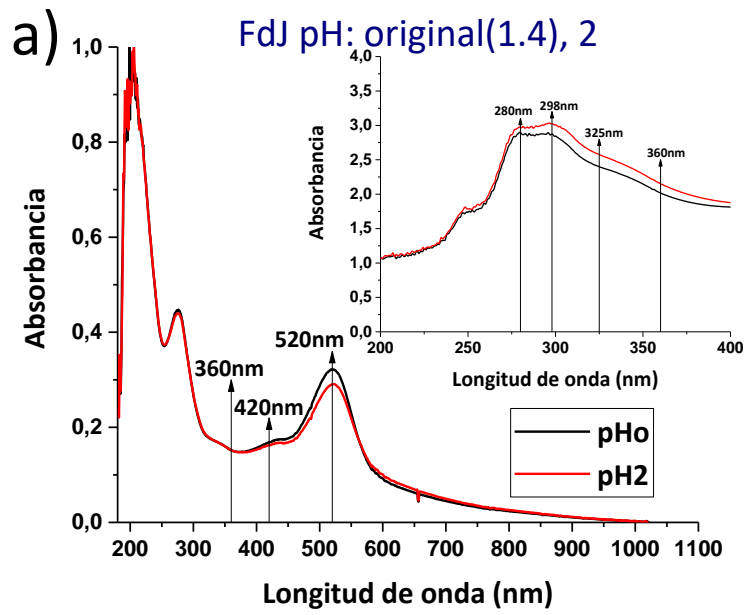
El análisis se realizó utilizando el programa estadístico SPSS, mediante un ANOVA de los datos del área bajo la curva de los picos de síntesis de nanopartículas, con el objetivo de determinar si existió influencia de los métodos de síntesis física.

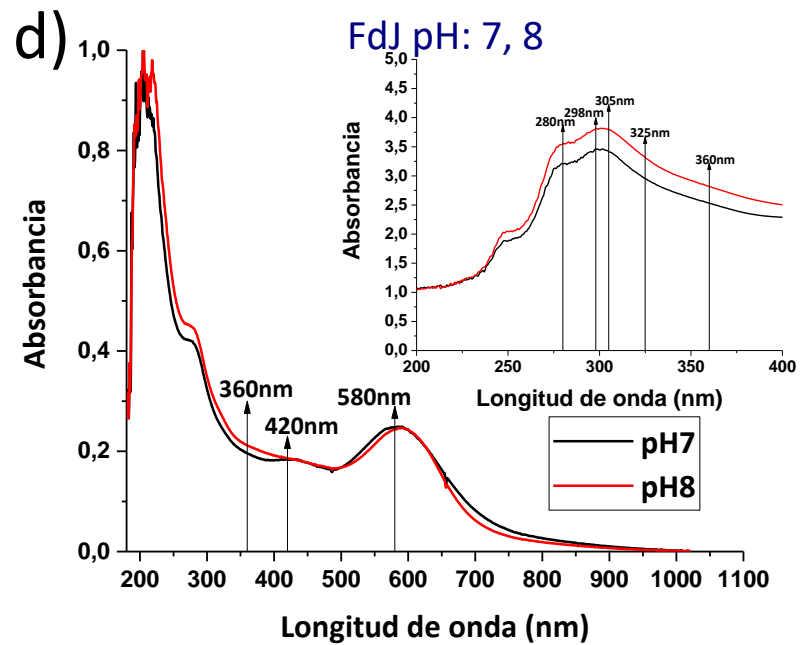
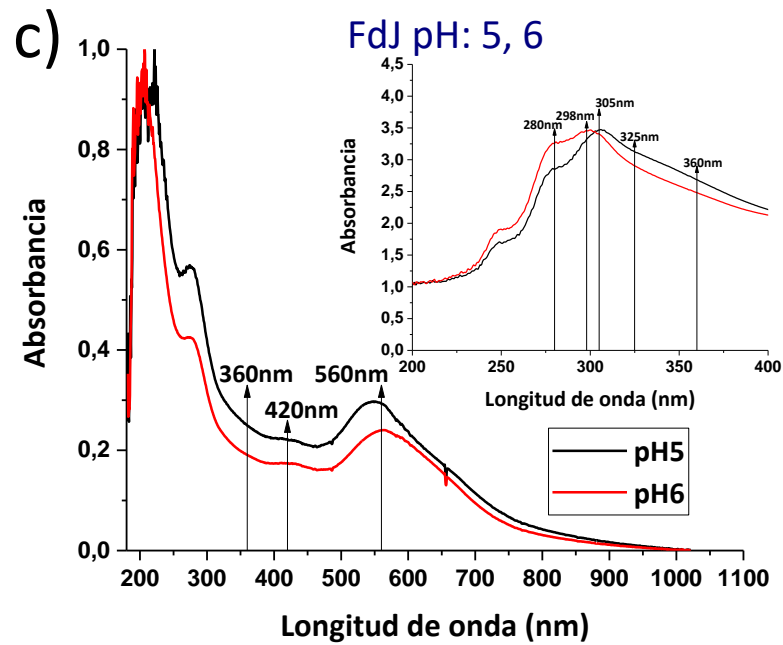
Capítulo 4: Resultados y Discusión

Evaluación del Extracto Vegetal a Diferentes pHs

Figura 13

Flor de Jamaica a diferentes pHs.



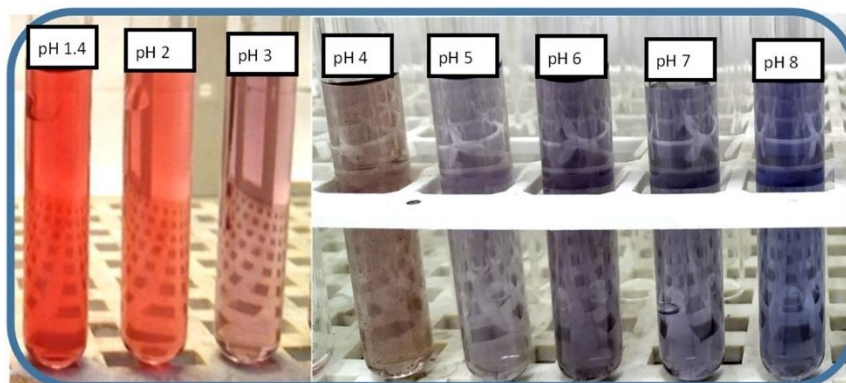


Nota: Espectros de absorción de la FdJ a diferentes pHs. Dentro de las gráficas se tiene el espectro en la región UV del extracto a su pH correspondiente.

Podemos observar en estos espectros cambios significativos en las bandas de absorción de los extractos, tanto en la región UV como en la región Vis, de los constituyentes encontrados en *Hibiscus sabdariffa*, son de principal interés los flavonoides cuyo método más usual para su análisis preliminar es la absorción UV-Vis; como reporta Colina (2016) (citando a Lock, 2016) menciona que los espectros de los flavonoides son determinados usualmente en solución acuosa utilizando los máximos de absorción reportados en los rangos 240-285 nm (Banda II) y 300-550 nm (Banda I), donde los valores de absorción de banda para las antocianinas son: Banda II 270-280 nm y Banda I 465-560 nm. Por otro lado, se observa que una de las bandas que no se modifica para los pHs analizados en el espectro UV es aquella que se presenta a 280 nm eso nos puede indicar que esa banda corresponde al anillo A de las antocianinas, el cual no sufre cambios; por otra en la parte en la región Vis observamos que a medida que el pH aumenta en el extracto la banda cercana a 520 nm (Figura 13a) sufre un desplazamiento batocrómico hacia mayores longitudes de onda 525 nm, 550 nm (Figura 13b), 560 nm (Figura 13c) y 580 nm (Figura 13d). Esto se evidencia en el cambio de color en el extracto de FdJ, como se observa en la Figura 14, lo cual corresponde a lo planteado teóricamente.

Figura 14

Extractos de Hibiscus Sabdariffa a diferentes pHs.



Nota: Extracto de FdJ a diferentes pHs. Diluciones usadas para medición en espectrofotómetro UV-Vis. (Fotografía tomada por Chávez D.)

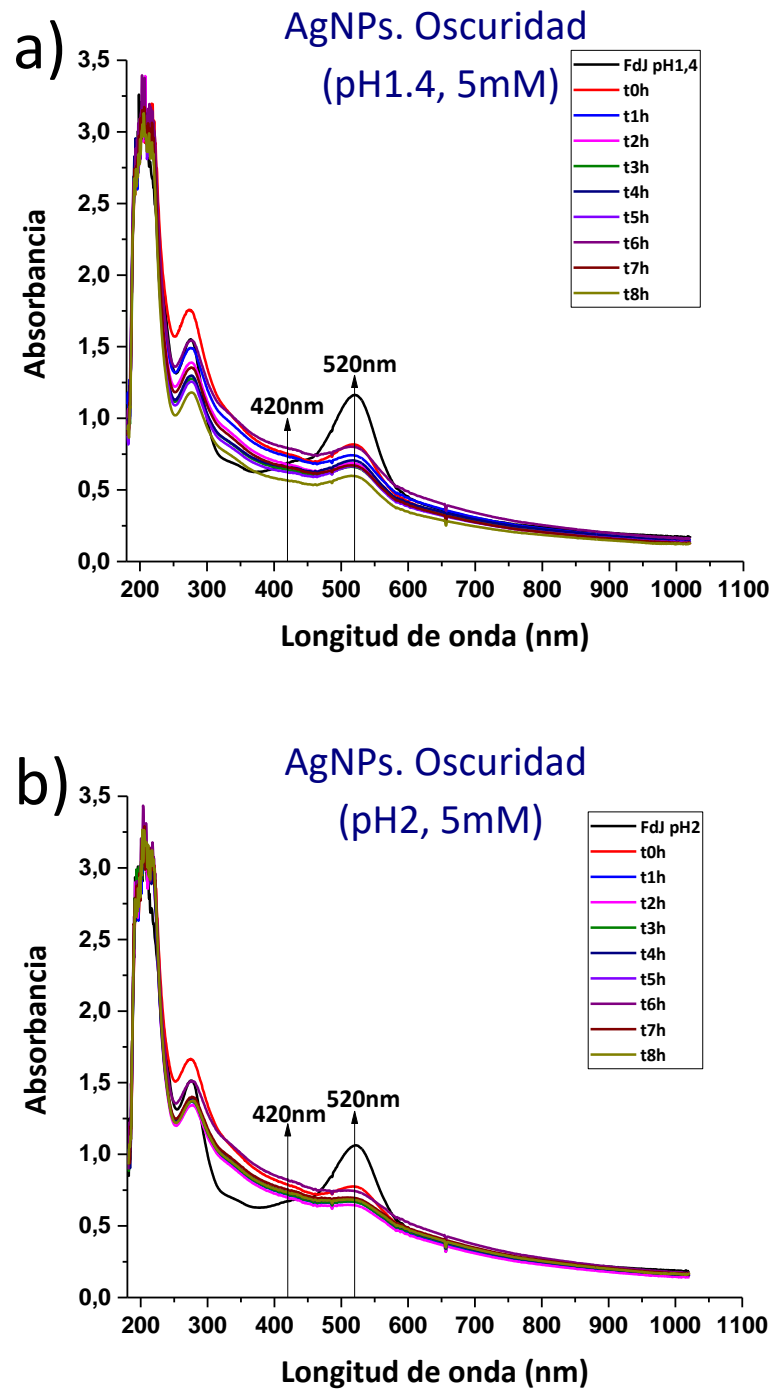
Adicionalmente podemos observar en los espectros de absorción de la Figura 13 que los compuestos: ácido protocatecuico, ácido clorogénico y flavonoles como hibiscetina, gosipetina y sabdaritrina no sufren gran cambio a medida que aumenta el pH, esto se debe a que los compuestos mayoritarios corresponden a las antocianinas antes mencionadas, cianidina y delphinidina.

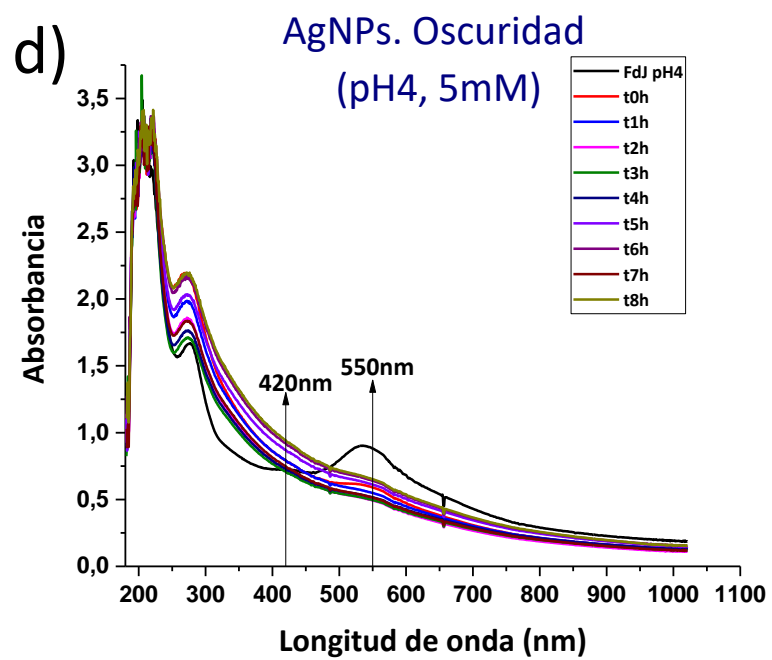
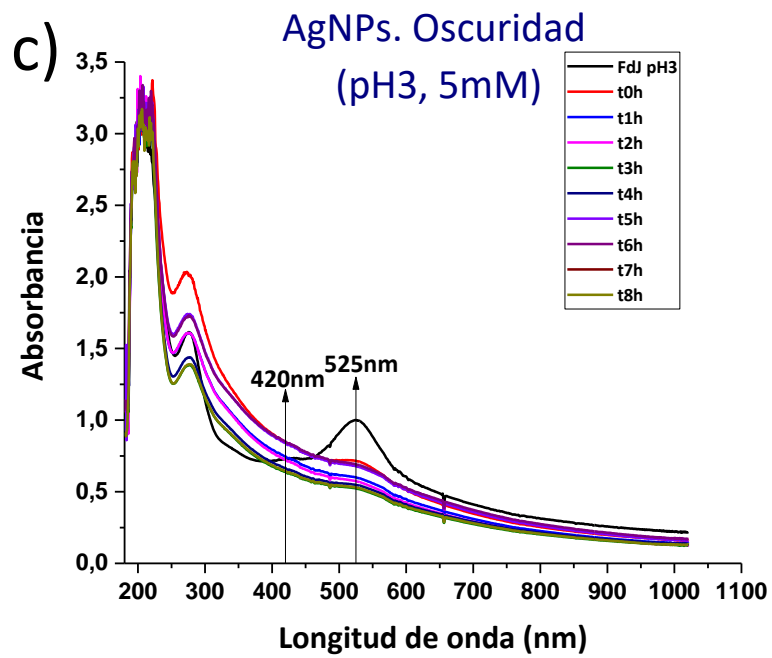
Síntesis Preliminar de Nanopartículas de Plata Utilizando Extracto Vegetal – A Diferentes pHs y Oscuridad

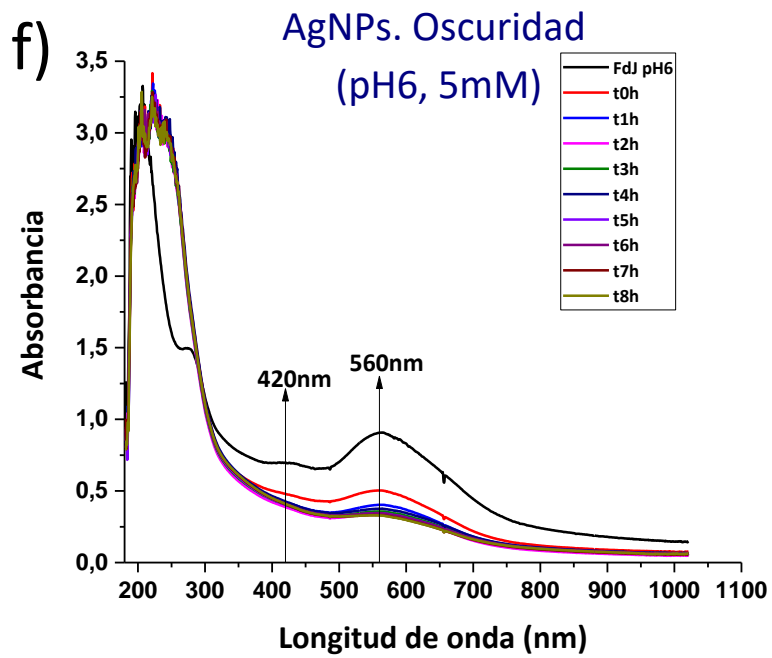
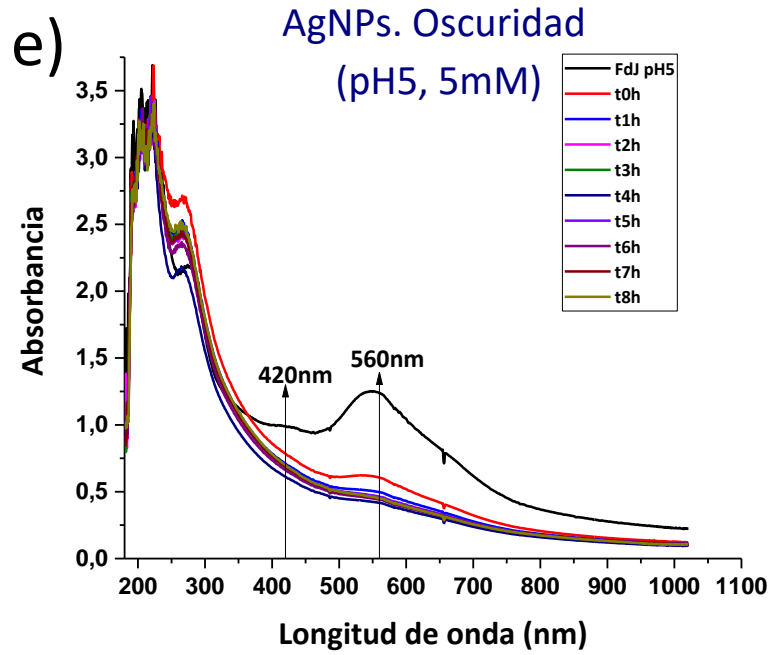
Debido a que el objetivo de la presente investigación busca sintetizar AgNPs mediante condiciones físicas como son la irradiación UV-Vis, es necesario encontrar las condiciones en las cuales no existe formación de AgNPs en condiciones de oscuridad, para utilizarlo como control negativo en la síntesis.

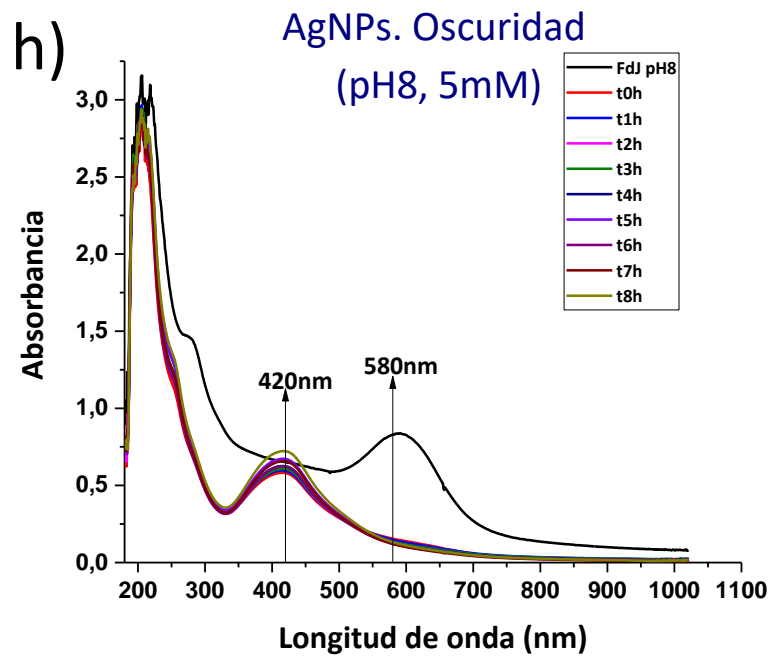
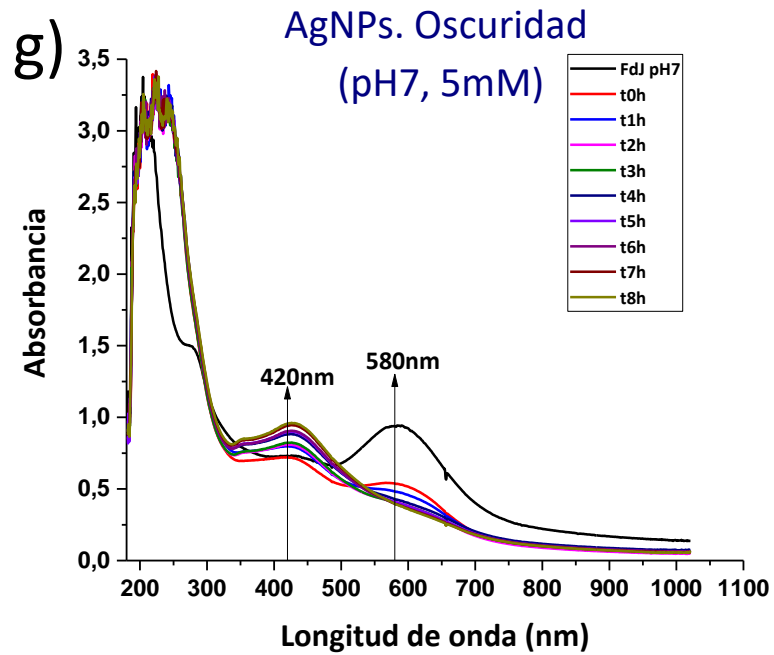
Figura 15

AgNPs con FdJ, síntesis preliminar a diferentes pHs.







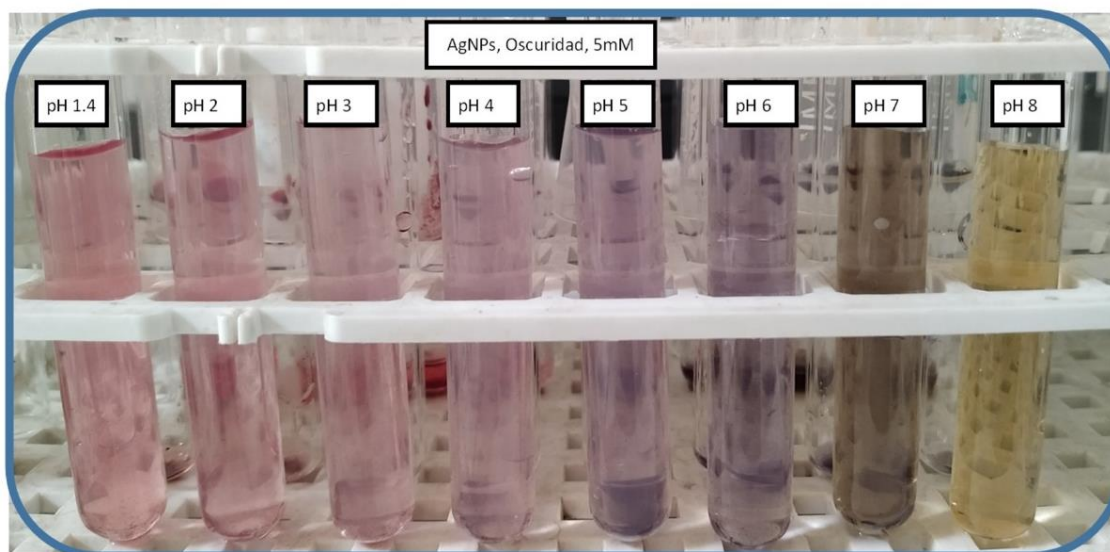


Nota: Espectros de absorción de las AgNPs, sintetizados en oscuridad a diferentes pHs, y con una concentración de AgNO_3 de 5 mM.

Los espectros de la Figura 15 muestran bandas cercanas a 420 nm en todos los pHs, banda que es característica de las AgNPs, como en el estudio realizado por Stael et al. (2018), podemos apreciar que no existe un crecimiento significativo de las AgNPs hasta el pH 7 (Figura 15g) y pH 8 (Figura 15h), donde se aprecia un crecimiento de la banda característica a través de las 8 horas de observación. Otra forma de evidenciar la formación de las AgNPs con diferente pH es con la observación a nivel óptico, como se muestra en la Figura 16 que dependiendo del pH las AgNPs cambio de color de un rosado pálido a un marrón amarillento (Kamal & Nath, 2016).

Figura 16

Síntesis de AgNPs con FdJ, síntesis preliminar a diferentes pHs.



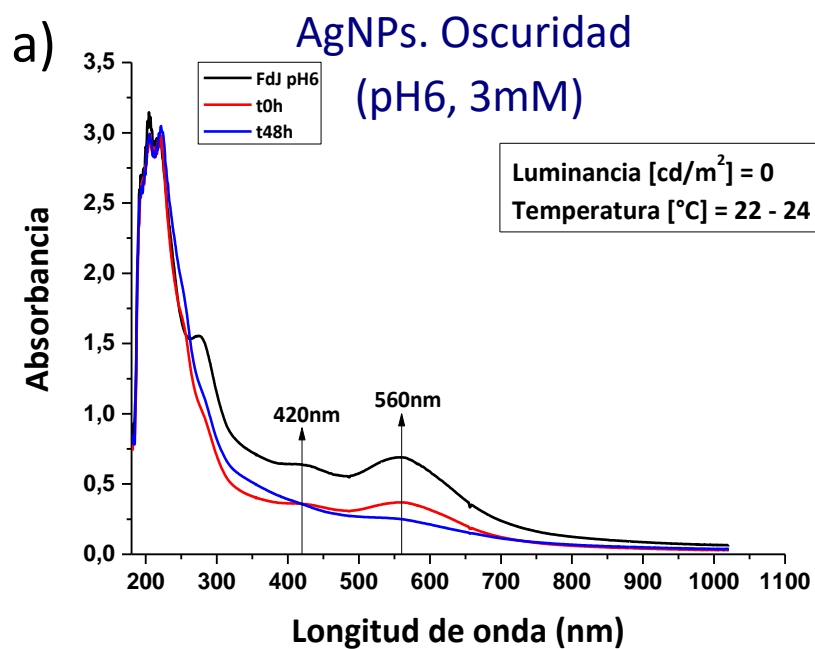
Nota: Síntesis de AgNPs a diferentes pHs del extracto de FdJ; diluidos para medición en espectrofotómetro UV-Vis. (Fotografía tomada por Chávez D.)

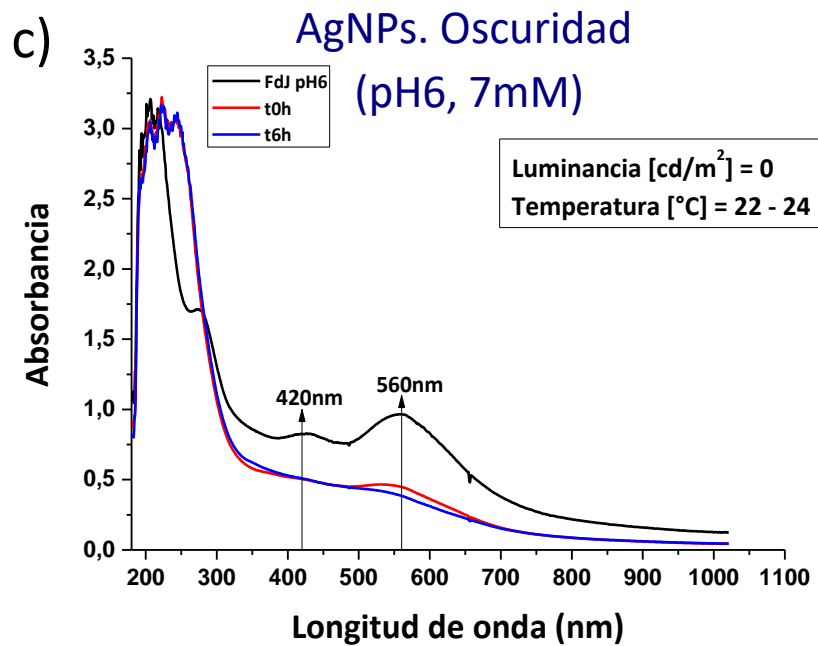
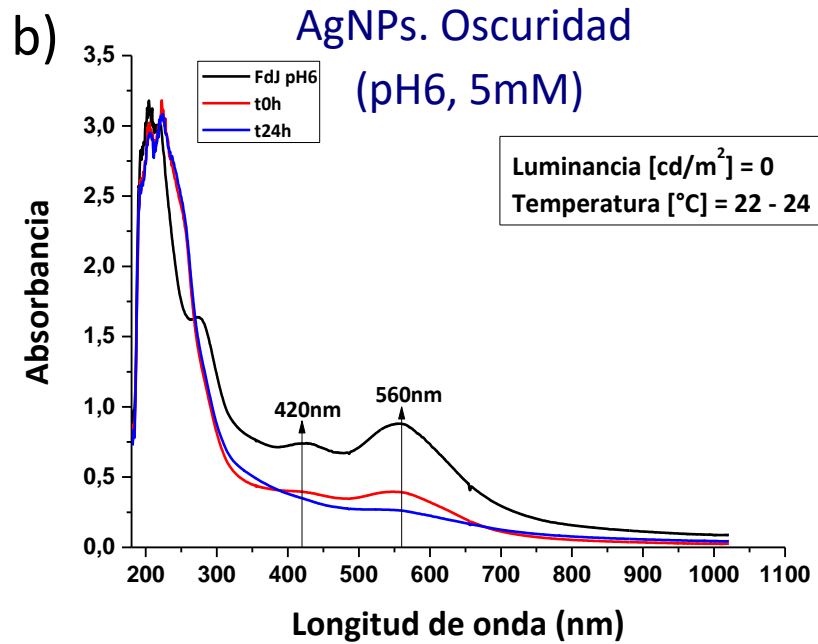
Con estos análisis, se procede a tomar como referencia la síntesis de AgNPs a pH 6, ya que antes de este pH no existe síntesis aparente. El mismo que se usará para demostrar el efecto físico de la irradiación UV-Vis sobre la síntesis química de AgNPs con FdJ.

Síntesis de Nanopartículas de Plata Utilizando Extracto Vegetal – Irradiación UV-Vis

Figura 17

Síntesis de AgNPs con FdJ a pH 6, sin intensidad lumínica.

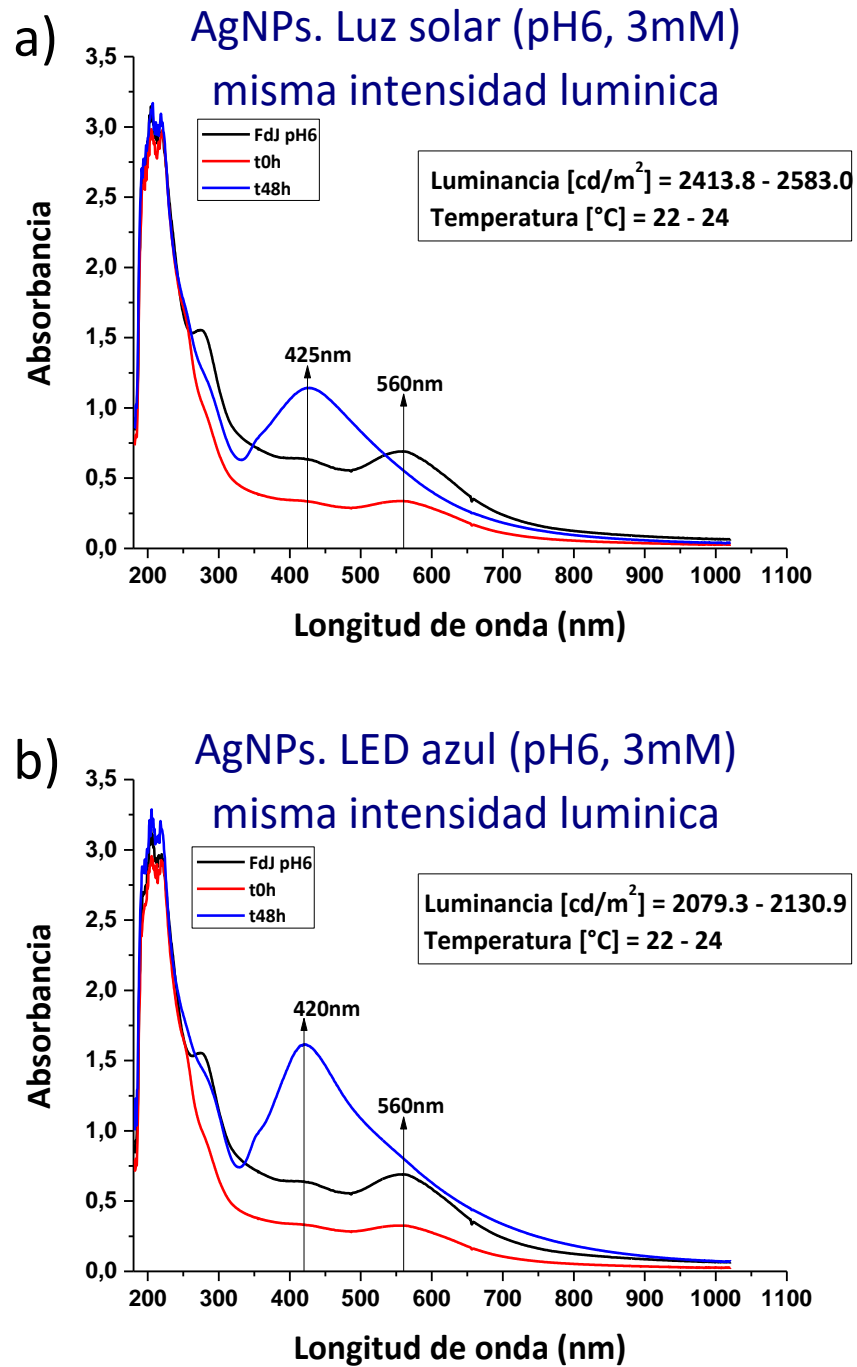


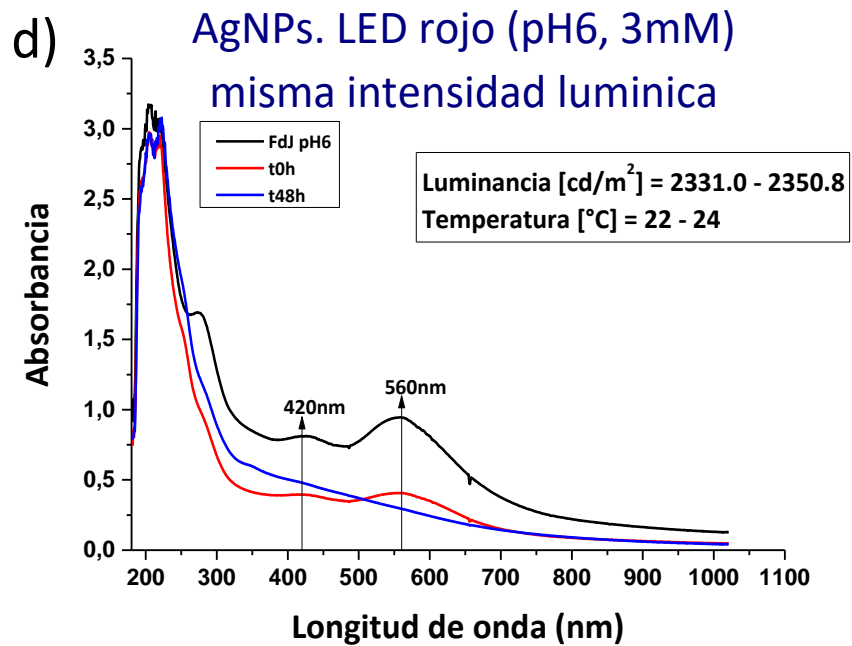
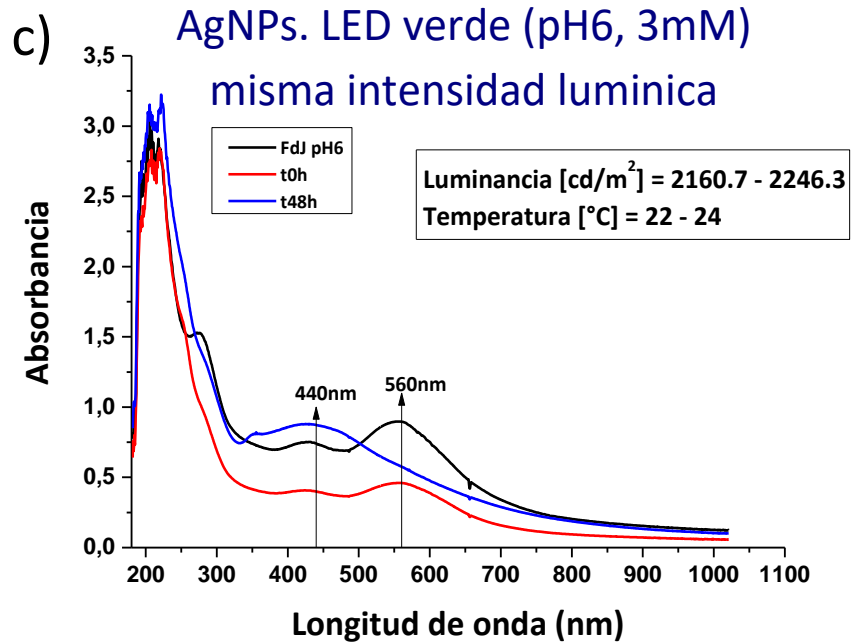


Nota: Espectros de absorción de las AgNPs, sintetizados a pH 6, con concentraciones de AgNO_3 de 3 mM, 5 mM y 7 mM, sin intensidad lumínica de irradiación UV-Vis.

Figura 18

Síntesis de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, misma intensidad lumínica. pH 6 y 3 mM.

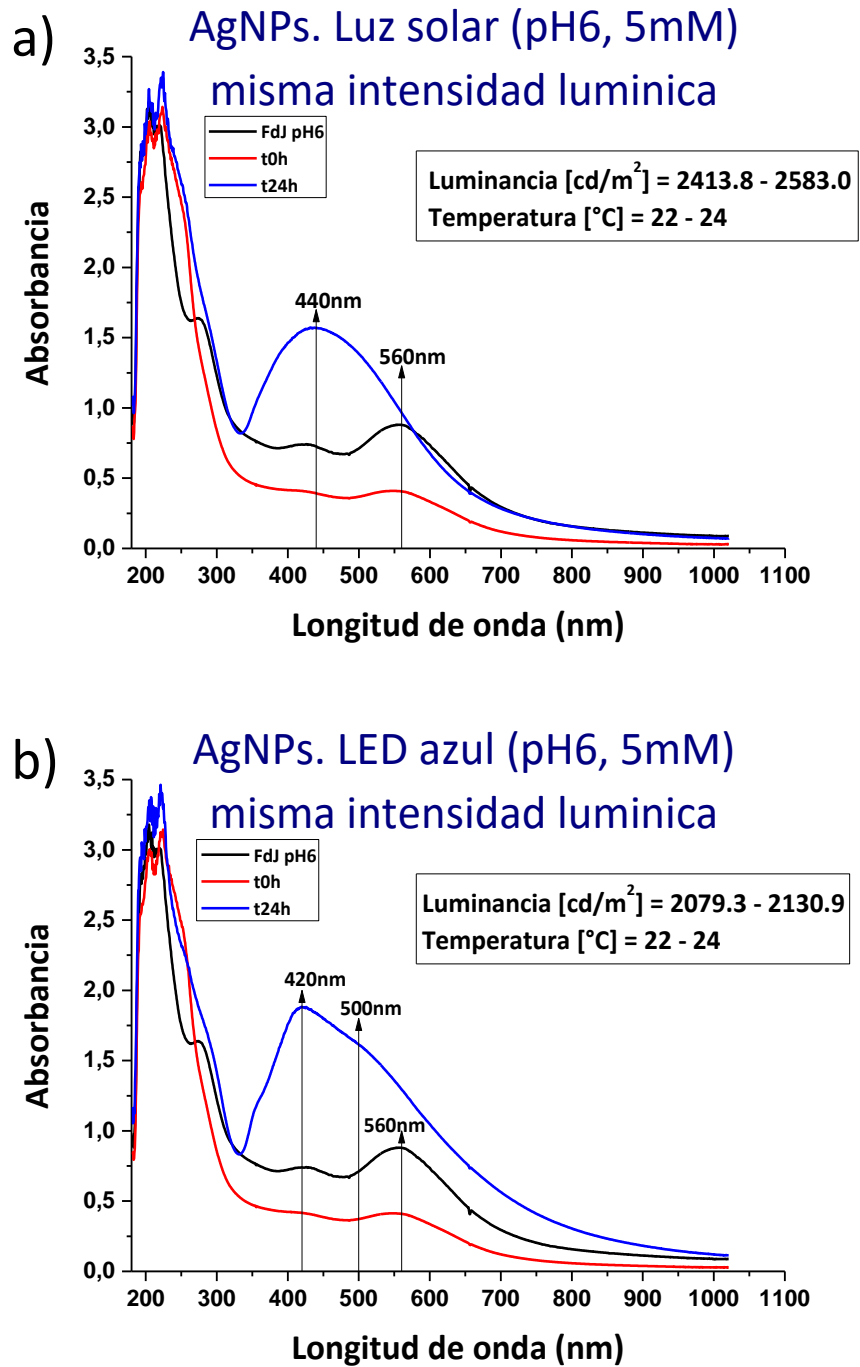


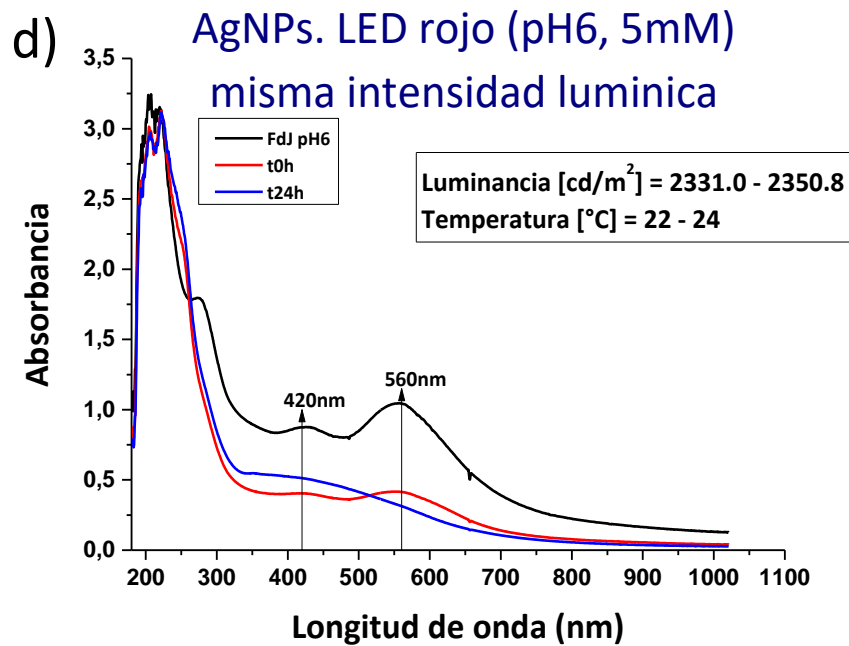
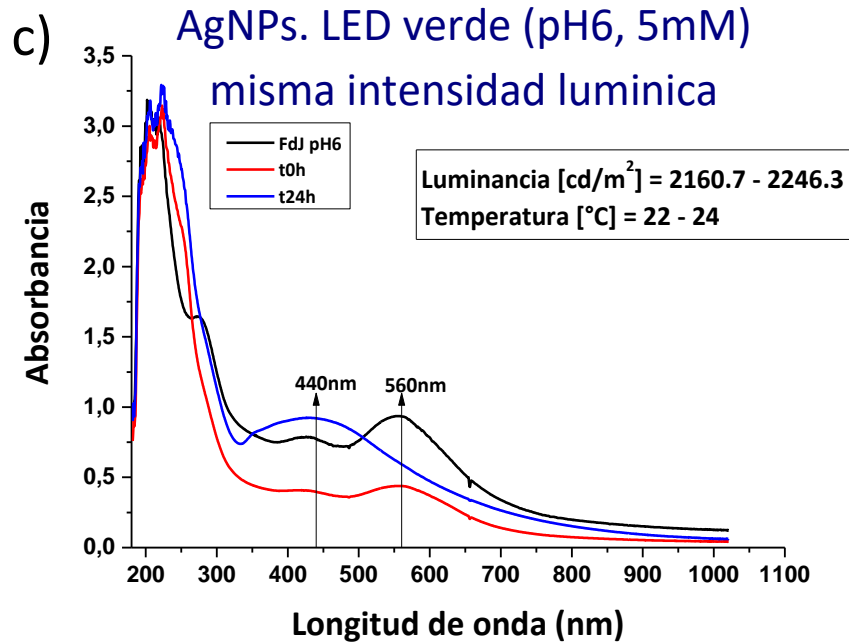


Nota: Espectros de absorción de las AgNPs, sintetizados a pH 6, con una concentración de AgNO_3 de 3 mM, y a una misma intensidad luminica de irradiación UV-Vis.

Figura 19

Síntesis de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, misma intensidad lumínica. pH 6 y 5 mM.

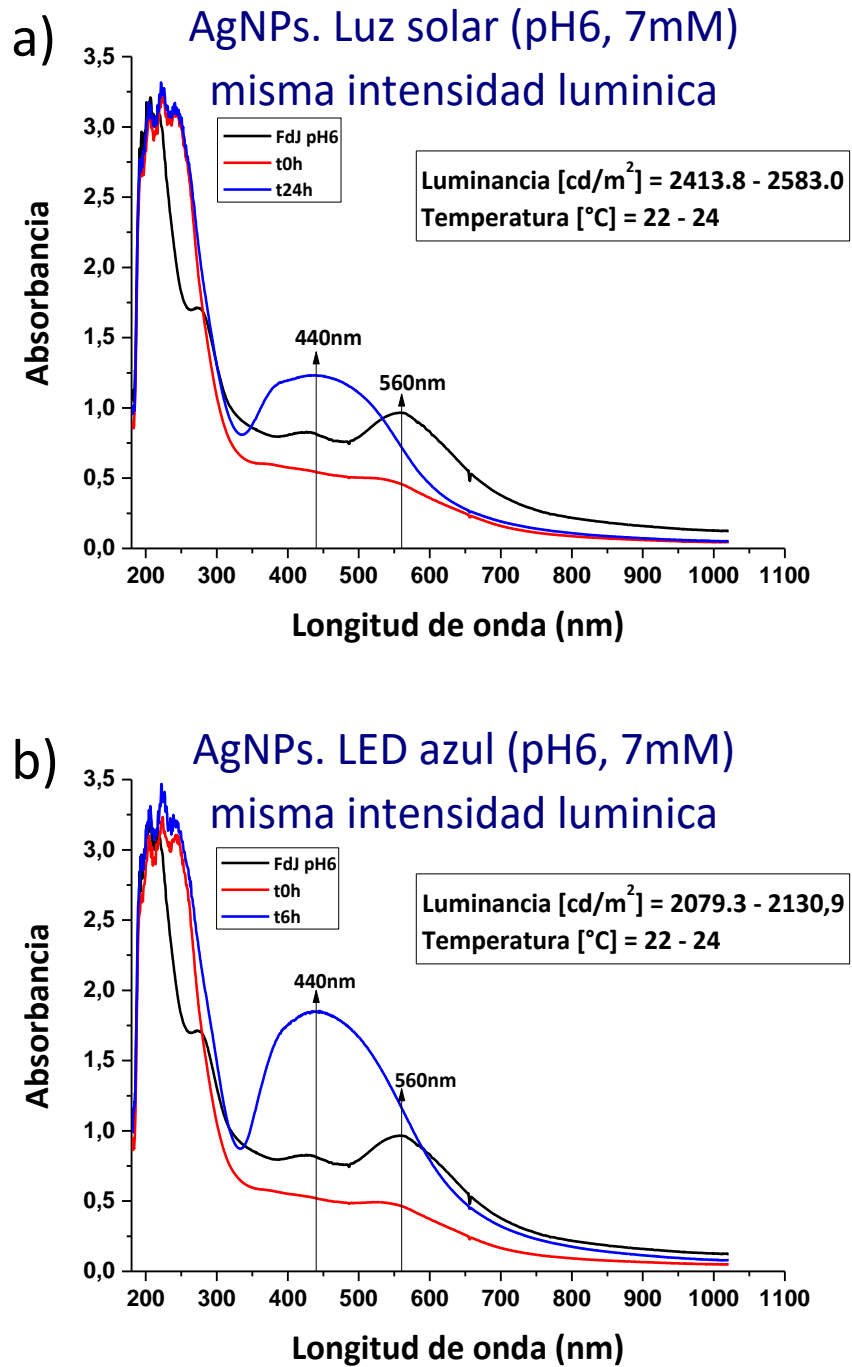


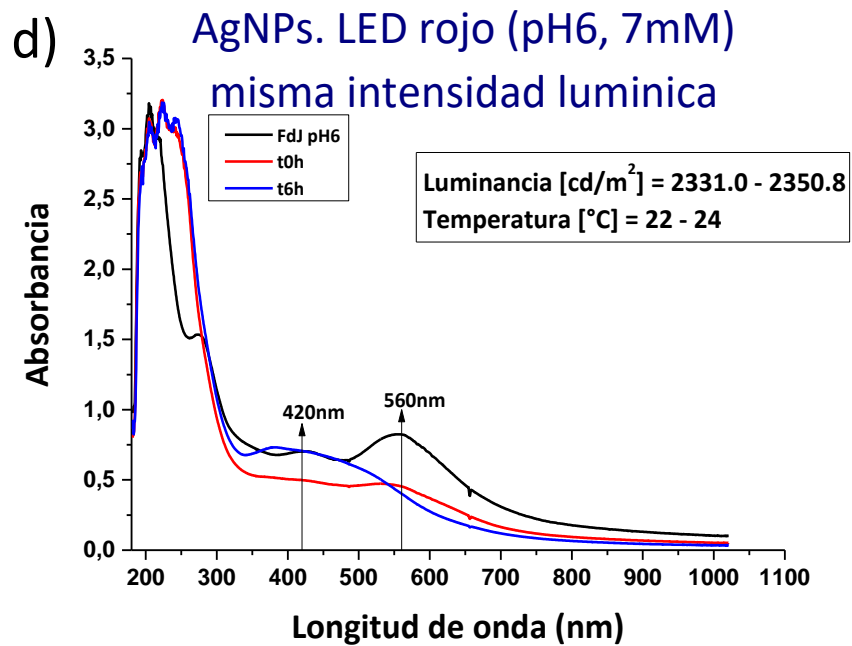
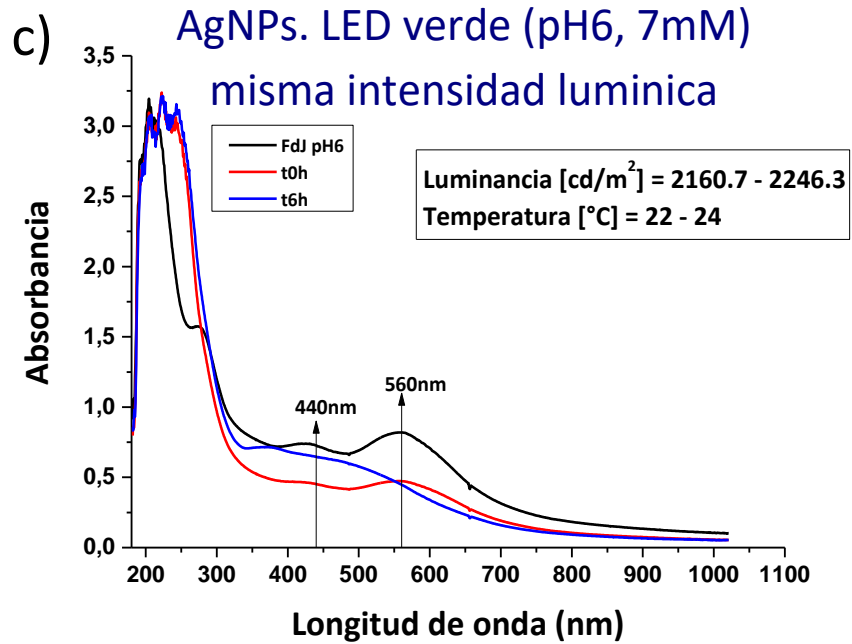


Nota: Espectros de absorción de las AgNPs, sintetizados a pH 5, con una concentración de AgNO_3 de 3 mM, y a una misma intensidad luminica de irradiación UV-Vis.

Figura 20

Síntesis de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, misma intensidad lumínica. pH 6 y 7 mM.





Nota: Espectros de absorción de las AgNPs, sintetizados a pH 6, con una concentración de AgNO_3 de 7 mM, y a una misma intensidad luminica de irradiación UV-Vis.

Los análisis muestran que en las tres concentraciones de AgNO_3 la síntesis de AgNPs bajo luz solar y LED azul presentan una mejor formación de las bandas características, ya que encontramos máximos de absorción que van desde 420 a 500 nm. Estudios han demostrado que mediante el análisis de los espectros absorción se tiene que a longitudes de onda que van desde 350 a 690 nm, definen el tamaño de partícula y la resonancia dipolo/multipolar (Bhaduri et al., 2013). Para respaldar la afirmación anterior se realizó una recopilación de datos del área correspondiente a la región visible desde 329 a 1021 nm (**Tabla 2**), además el análisis estadístico muestra los supuestos de equivalencia de grupos y normalidad, de acuerdo con la prueba de Shapiro-Wilk para las variables de concentración de AgNO_3 (Estadísticos entre 0.877 y 0.929; $p > 0.05$) y las variables de irradiación UV-Vis (Estadísticos entre 0.850 y 0.954; $p > 0.05$).

Tabla 2

Diseño factorial 3x5. Síntesis de AgNPs con FdJ, misma intensidad lumínica.

[AgNO ₃] (mM)	Área bajo la curva de 329 a 1021 nm				
	Oscuridad	Luz solar	LED azul	LED verde	LED rojo
3	118,426225	428,5707	410,0735	292,26365	139,61925
	125,978	277,594575	398,973475	213,332275	158,448575
5	101,3909	318,082825	527,64485	344,439675	181,0946
	130,120025	423,68265	563,6232	288,603075	151,142075
7	241,85105	389,9677	456,70285	260,262925	218,7409
	176,667475	330,979825	498,54225	211,320675	197,7424

Nota: Esta tabla muestra el área bajo la curva de los espectros de absorción de las AgNPs, sintetizados a pH 6, a tres concentraciones de AgNO₃ de 3 mM, 5 mM y 7 mM, y a una misma intensidad lumínica de irradiación UV-Vis.

Realizando el test ANOVA para los datos anteriormente presentados en el programa SPSS Statistics 25, obtenemos que se puede identificar diferencias en la variable dependiente (área bajo la curva, característica de la síntesis de AgNPs) de acuerdo con la irradiación ($F = 55.732$; $p < 0.01$). Mientras que para la concentración de AgNO₃, no existe diferencias en la variable dependiente ($F = 3.346$; $p > 0.05$) y con la interacción entre concentración de AgNO₃ y la irradiación ($F = 1.833$; $p > 0.05$) ver Tabla 3. De acuerdo con lo anterior se acepta que la utilización de radiación solar y longitudes de onda primaria (roja, azul y verde), a una misma intensidad lumínica, constituyen una alternativa eficiente a la síntesis química por pH elevado para la “síntesis verde” de nanopartículas de plata en presencia de extracto de plantas vegetales.

Tabla 3

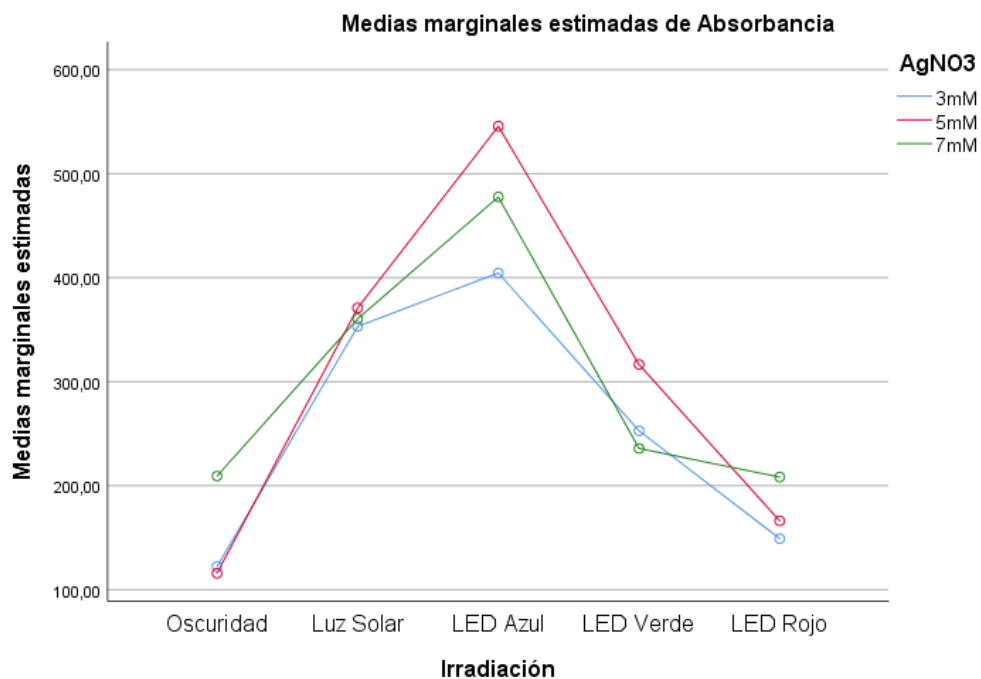
ANOVA factorial 3x5. Síntesis de AgNPs con FdJ, misma intensidad lumínica.

Origen	Tipo III de suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	481725,262	4	34408,947	17,449	0,000
Intersección	2451525,155	1	2451525,155	1243,166	0,000
AgNO₃	13195,157	2	6597,579	3,346	0,063
Irradiación	439616,290	4	109904,073	55,732	0,000
AgNO₃ * Irradiación	28913,815	8	3614,227	1,833	0,148
Error	29580,013	15	1972,001		
Total	2962830,431	30			
Total corregido	511305,276	29			

Nota: Esta tabla muestra los datos obtenidos en el programa SPSS del análisis de ANOVA factorial para los datos del área bajo la curva de los espectros de absorción de las AgNPs, sintetizados a pH 6, a tres concentraciones de AgNO₃ de 3 mM, 5 mM y 7 mM, y a una misma intensidad lumínica de irradiación UV-Vis.

Figura 21

Gráfica de medias marginales estimadas. Síntesis de AgNPs con FdJ bajo una misma intensidad lumínica.

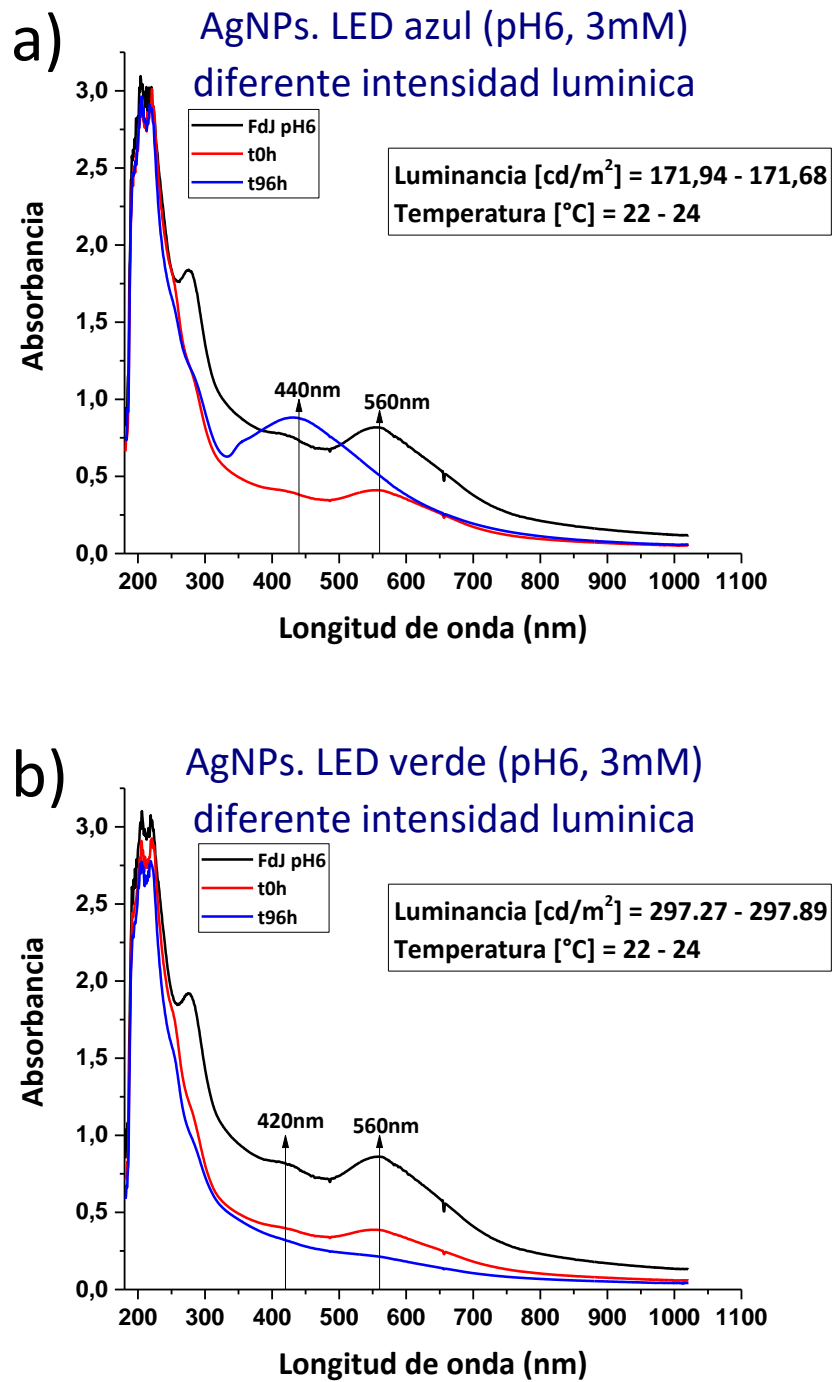


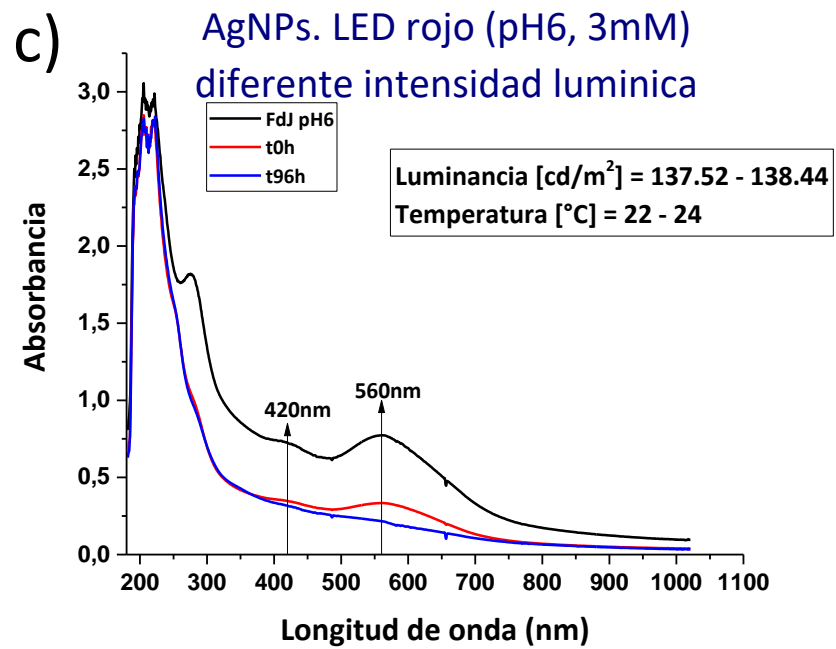
Nota: Gráfica obtenida en el programa SPSS. En el eje horizontal se muestran las variables de irradiación a una misma intensidad lumínica, y el control a oscuridad, el eje vertical muestra las medias marginales estimadas de los datos, donde se analiza para las tres concentraciones de AgNO_3 : 3 mM (azul), 5 mM (rojo) y 7 mM (verde).

Estos análisis muestran que el mejor tratamiento para la síntesis de AgNPs son las irradiaciones bajo LED azul, seguida de luz solar y LED verde; mientras que la síntesis de control en oscuridad es equiparable a la síntesis bajo LED roja.

Figura 22

Síntesis de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, diferente intensidad luminica. pH 6 y 3 mM.

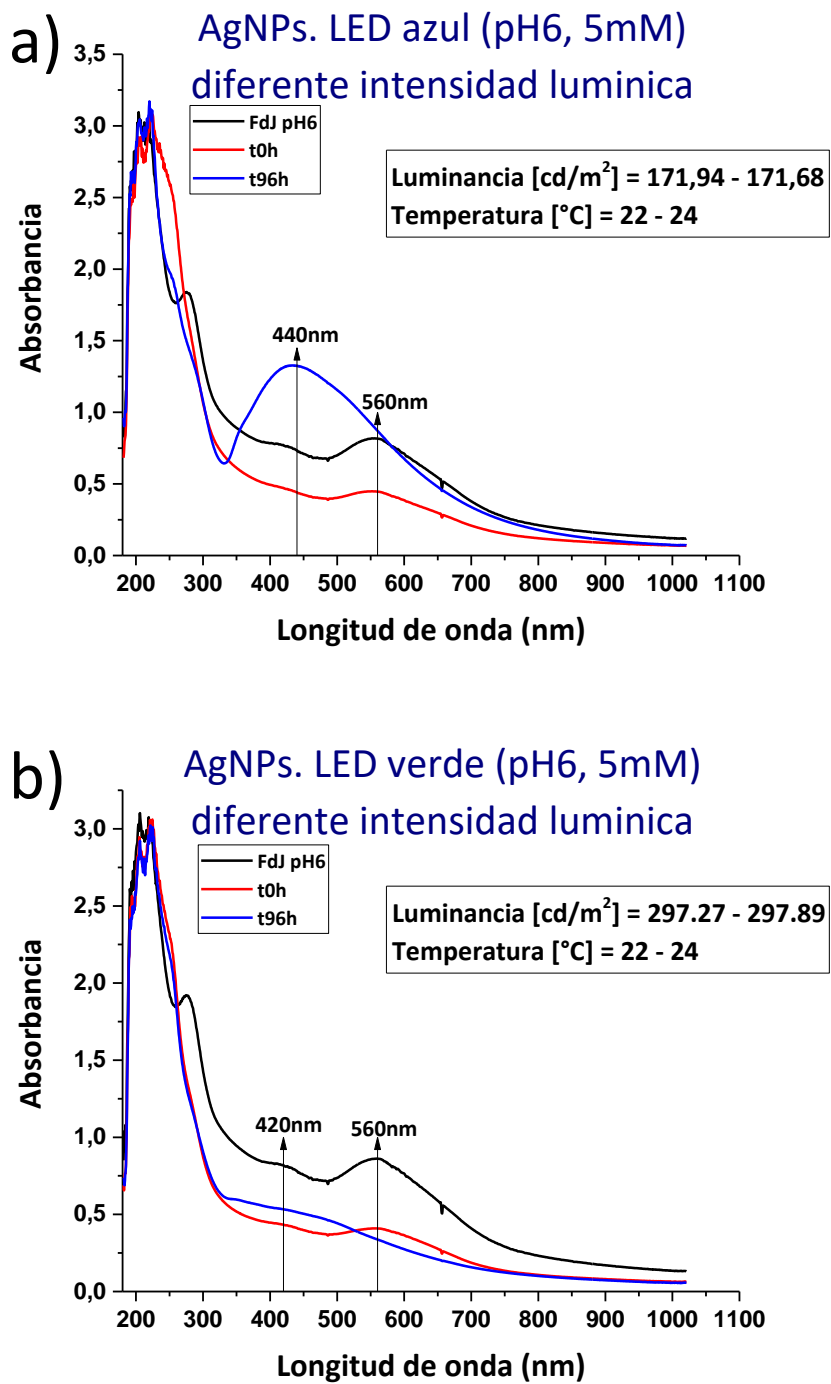


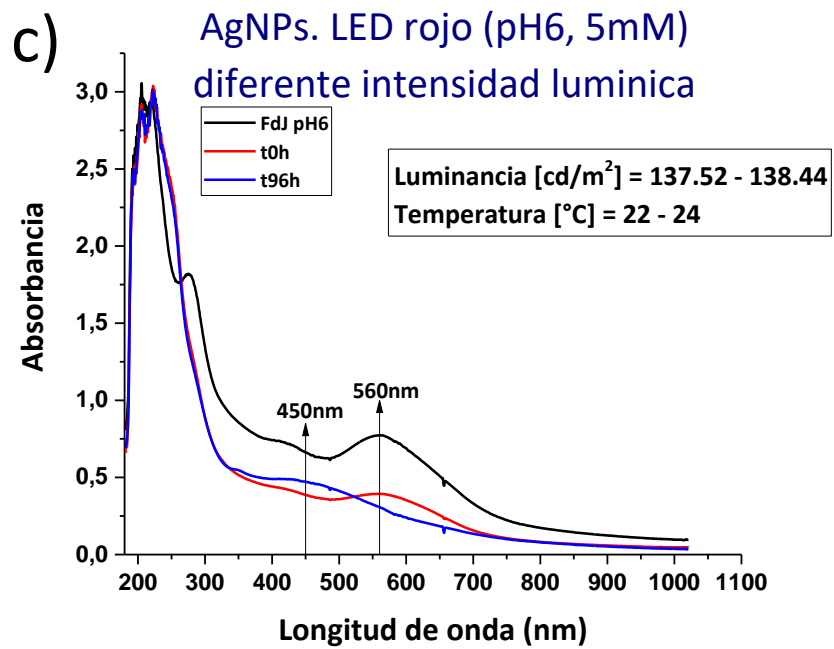


Nota: Espectros de absorción de las AgNPs, sintetizados a pH 6, con una concentración de AgNO_3 de 3 mM, y a diferente intensidad lumínica de irradiación UV-Vis.

Figura 23

Síntesis de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, diferente intensidad luminica. pH 6 y 5 mM.

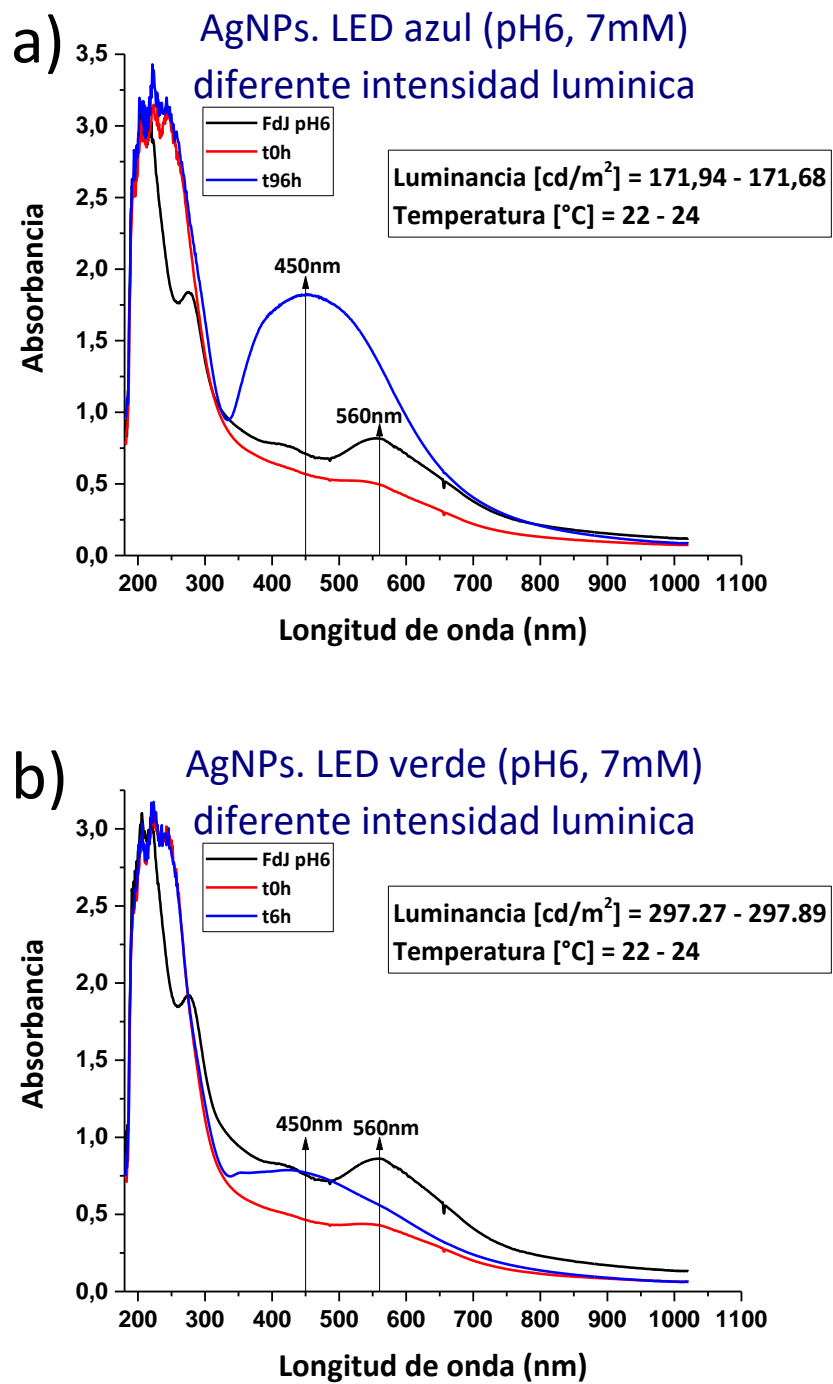


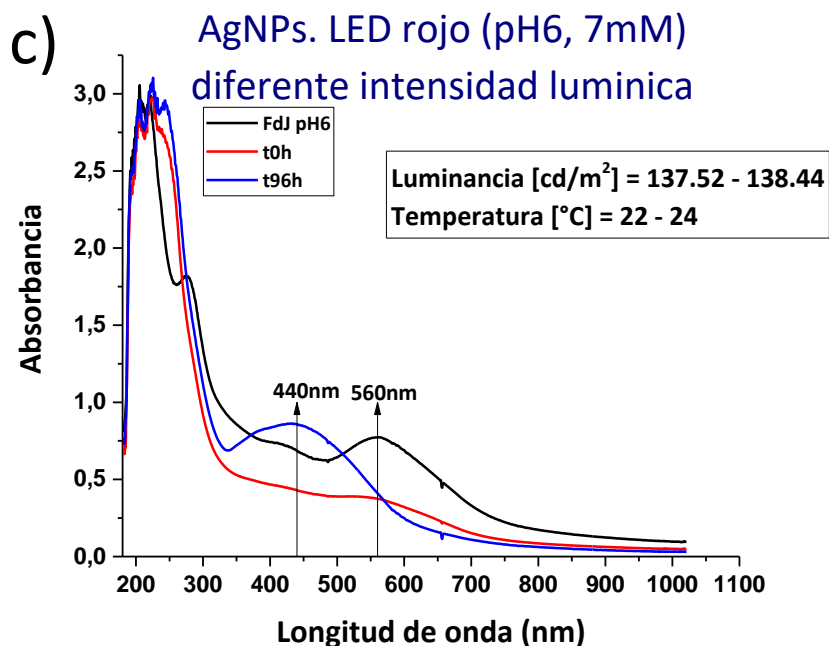


Nota: Espectros de absorción de las AgNPs, sintetizados a pH 6, con una concentración de AgNO₃ de 5 mM, y a diferente intensidad luminica de irradiación UV-Vis.

Figura 24

Síntesis de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, diferente intensidad luminica. pH 6 y 7 mM.





Nota: Espectros de absorción de las AgNPs, sintetizados a pH 6, con una concentración de AgNO_3 de 7 mM, y a diferente intensidad lumínica de irradiación UV-Vis.

De la misma forma que en el ensayo de síntesis de AgNPs con FdJ a una misma intensidad lumínica, el ensayo a diferente intensidad lumínica busca encontrar el efecto de las condiciones físicas (irradiación UV-Vis) y las condiciones químicas de las concentraciones de AgNO_3 a 3 mM (Figura 22), 5 mM (Figura 23) y 7 mM (Figura 24) y se utilizó la oscuridad como control para la síntesis. Con un tiempo de síntesis máximo de 96 horas para todos los tratamientos.

Es así que podemos apreciar que bajo las tres concentraciones de AgNO_3 , con luminancia alterada, la síntesis de AgNPs bajo LED azul presenta una mejor formación de las bandas características, ya que encontramos máximos de absorción que van desde 420 a 450 nm. Para respaldar la afirmación anterior se realizó una recopilación de datos del área correspondiente a la región visible desde 329 a 1021 nm (**Tabla 2**), donde se utilizó adicionalmente los datos anteriores

de oscuridad y luz solar para el análisis; además el análisis estadístico muestra los supuestos de equivalencia de grupos y normalidad, de acuerdo con la prueba de Shapiro-Wilk para las variables de concentración de AgNO_3 (Estadísticos entre 0.796 a 0.889; $p > 0.01$) y las variables de irradiación UV-Vis (Estadísticos entre 0.845 a 0.946; $p > 0.05$).

Tabla 4

Diseño factorial 3x5. Síntesis de AgNPs con FdJ, diferente intensidad lumínica.

[AgNO ₃] (mM)	Área bajo la curva de 329 a 1021 nm				
	Oscuridad	Luz solar	LED azul	LED verde	LED rojo
3	118,426225	428,5707	237,67145	134,78865	140,399575
	125,978	277,594575	249,333275	114,089375	111,49995
5	101,3909	318,082825	375,766825	155,747825	163,4818
	130,120025	423,68265	384,193175	155,747825	156,51565
7	241,85105	389,9677	578,48045	339,92095	238,8604
	176,667475	330,979825	534,654075	260,489675	216,145875

Nota: Esta tabla muestra el área bajo la curva de los espectros de absorción de las AgNPs, sintetizados a pH 6, a tres concentraciones de AgNO_3 de 3 mM, 5 mM y 7 mM, y a diferente lumínica de irradiación UV-Vis.

Realizando el test ANOVA para los datos anteriormente presentados (ver Tabla 5), en el programa SPSS Statistics 25, obtenemos que se puede identificar diferencias en la variable dependiente (área bajo la curva, característica de la síntesis de AgNPs) de acuerdo con la concentración de AgNO_3 ($F = 27.901$; $p < 0.01$), la irradiación ($F = 44.733$; $p < 0.01$) y con la interacción entre concentración de AgNO_3 y la irradiación ($F = 4.073$; $p < 0.01$). De acuerdo con lo

anterior se acepta que la utilización de radiación solar y longitudes de onda primaria (roja, azul y verde), además de las diferentes concentraciones de AgNO_3 , a diferente intensidad lumínica, constituyen una alternativa eficiente a la síntesis química por pH elevado para la “síntesis verde” de nanopartículas de plata en presencia de extracto de plantas vegetales.

Tabla 5

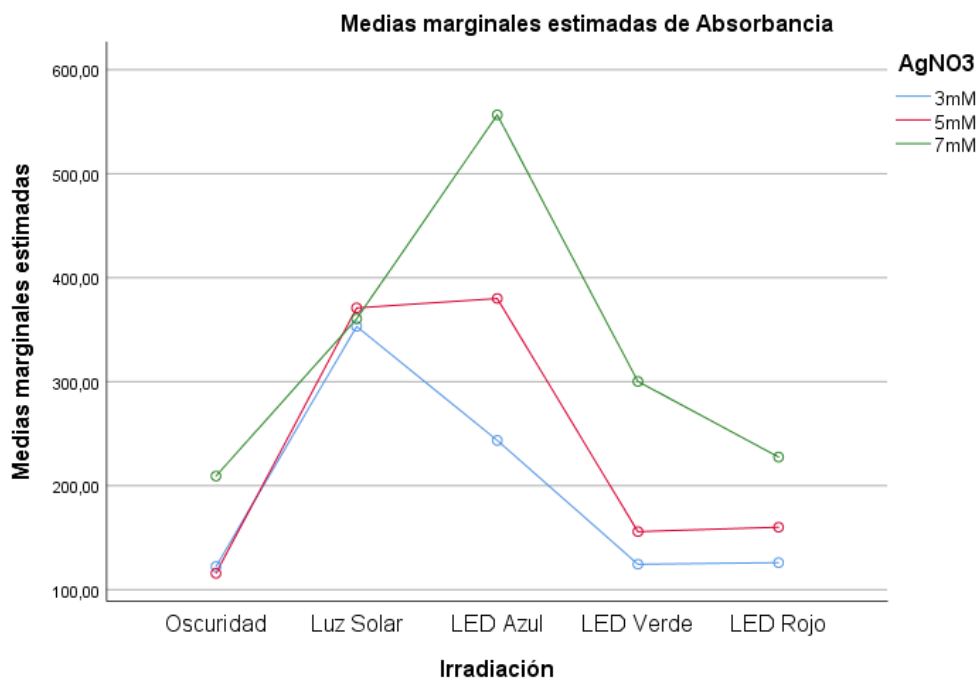
ANOVA factorial 3x5. Síntesis de AgNPs con FdJ, diferente intensidad lumínica.

Origen	Tipo III de suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	470672,040	14	33619,431	19,094	0,000
Intersección	1930960,806	1	1930960,806	1096,697	0,000
AgNO3	98252,477	2	49126,238	27,901	0,000
Irradiación	315049,780	4	78762,445	44,733	0,000
AgNO3 * Irradiación	57369,783	8	7171,223	4,073	0,009
Error	26410,589	15	1760,706		
Total	2428043,435	30			
Total corregido	497082,629	29			

Nota: Esta tabla muestra los datos obtenidos en el programa SPSS del análisis de ANOVA factorial para los datos del área bajo la curva de los espectros de absorción de las AgNPs, sintetizados a pH 6, a tres concentraciones de AgNO_3 de 3 mM, 5 mM y 7 mM, y a diferente intensidad lumínica de irradiación UV-Vis.

Figura 25

Gráfica de medias marginales estimadas. Síntesis de AgNPs con FdJ bajo diferente intensidad lumínica.



Nota: Gráfica obtenida en el programa SPSS. En el eje horizontal se muestran las variables de irradiación a diferente intensidad lumínica, y el control a oscuridad, el eje vertical muestra las medias marginales estimadas de los datos, donde se analiza para las tres concentraciones de AgNO_3 : 3 mM (azul), 5 mM (rojo) y 7 mM (verde).

En el gráfico de medias marginales estimadas podemos observar que el mejor tratamiento para la síntesis de AgNPs son la irradiación bajo LED azul, seguida de luz solar y LED verde; mientras que la síntesis de control en oscuridad es equiparable a la síntesis bajo LED roja; de la misma forma podemos observar que la utilización de una concentración de 7 mM de AgNO_3 causa un mejor efecto en la síntesis, como lo vemos en el tratamiento con LED azul.

Analizando los resultados tanto para la síntesis de AgNPs con una misma intensidad lumínica, como con la atenuada, observamos que el mejor tratamiento sigue siendo la longitud de onda azul, esto es similar a lo encontrado por Srikar et al. (2016), donde utiliza un tubo envuelto papel celofán de diferentes colores (violeta, verde, amarillo y rojo) para realizar la síntesis de AgNPs bajo luz natural del sol, donde encuentra que el mejor tratamiento para la síntesis lo provee el color violeta (380 – 450 nm), la cual revelo una mayor absorbancia con respecto a los demás colores. Esto se debe a que la longitud de onda azul está más cercana a la radiación UV cercano que provee una mayor energía (6.2 a 3.1 eV), los cuales excita los electrones π y los de no unión n; mientras que la región Vis tiene una energía menor a la UV (3.1 a 1.65 eV), donde se localizaría la longitud de onda verde; y finalmente la longitud de onda roja estaría más cerca a la radiación IR cercano que provee muy poca energía (1.65 a 0.5 eV) (García, 2016). A pesar de este resultado, no se descarta la utilización de las otras longitudes de onda, aunque el tiempo de exposición en las mismas deba ser más extenso a la usada con luz azul.

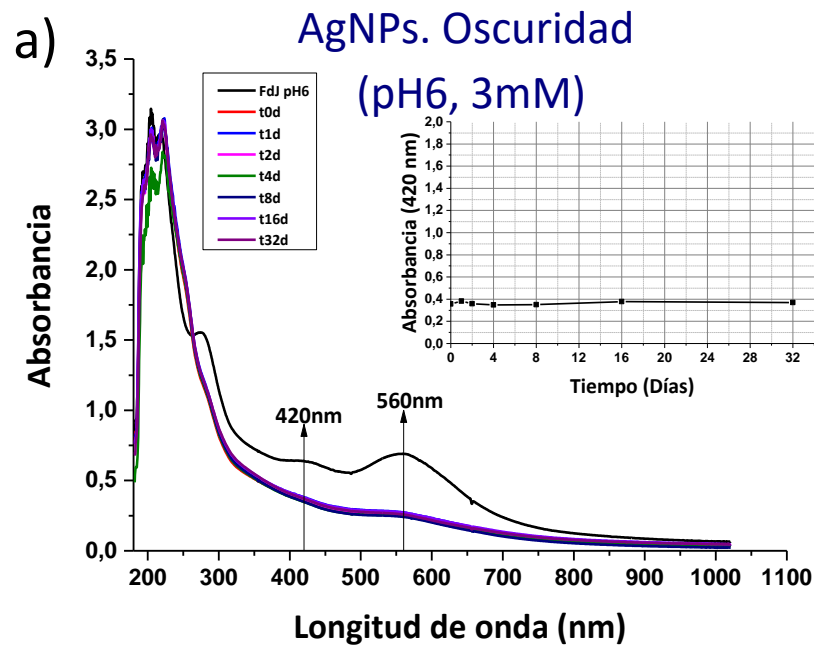
Por otra parte, también podemos apreciar que la concentración de AgNO_3 tiene influencia en la síntesis de AgNPs cuando se utiliza diferente intensidad lumínica (Tabla 5), mientras que no hay una diferencia significativa cuando se utiliza una misma intensidad lumínica (Tabla 3), como ya observamos el impulso químico es importante en la formación de AgNPs, debido a esto podemos apreciar que a mayor concentración de AgNO_3 , existe una formación más rápida y con mayor cantidad de AgNPs, como lo vemos en la síntesis a misma intensidad lumínica, en las cuales el pico máximo es desarrollado a 6 horas (Figura 20), sin embargo, como en el estudio realizado por Vijay et al. (2016), donde analiza la concentración de AgNO_3 en la síntesis de AgNPs con extracto de *P. longifolia* encuentra de igual forma que a aumentar la concentración de AgNO_3 la banda de absorbancia característica aumenta, lo que indica que la síntesis de AgNPs incrementa al aumentar

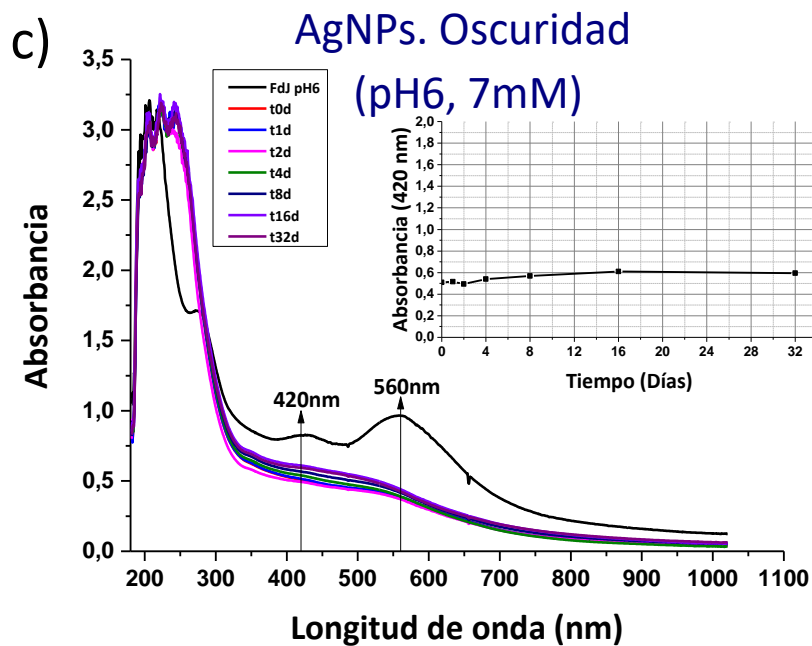
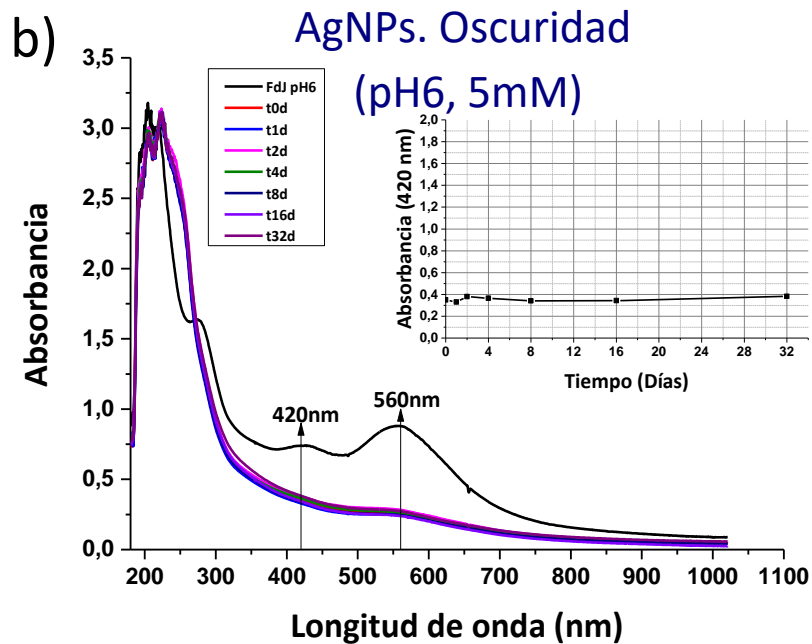
la concentración de los iones metálicos, pero también observó que a concentraciones de 5 mM y 6 mM después de un tiempo la intensidad de la banda disminuye y aumentaba su amplitud.

Estabilidad de Nanopartículas de Plata Utilizando Extracto Vegetal

Figura 26

Estabilidad de AgNPs con FdJ a pH 6, sin intensidad lumínica.

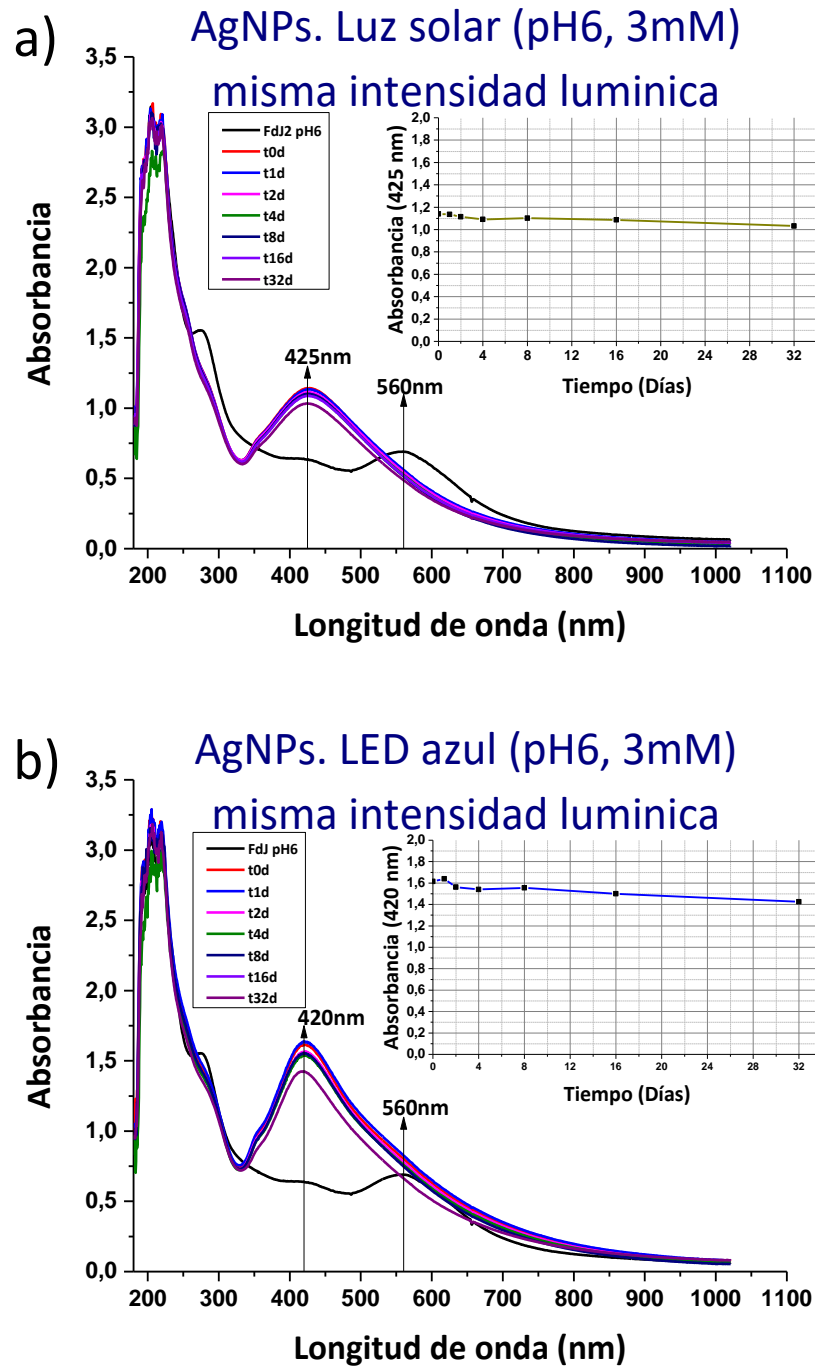


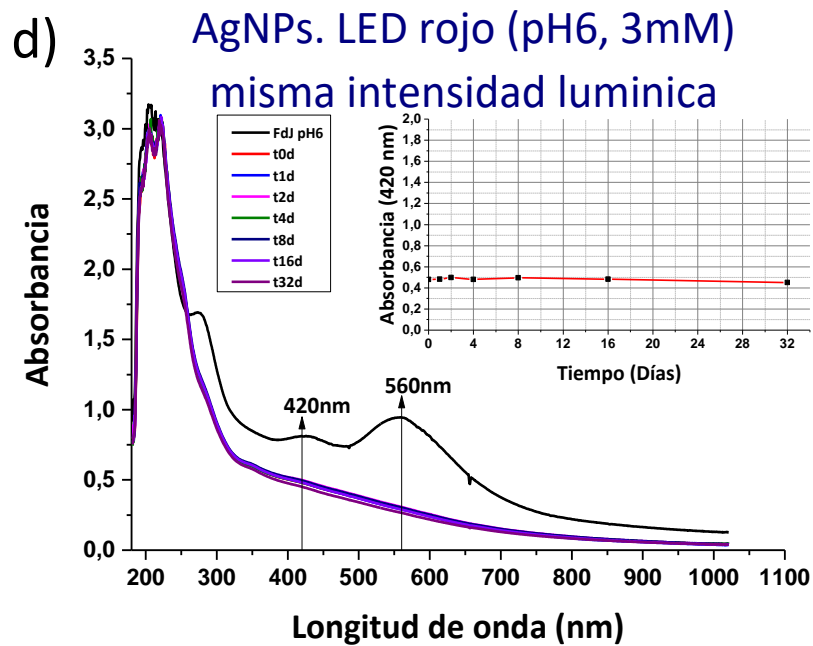
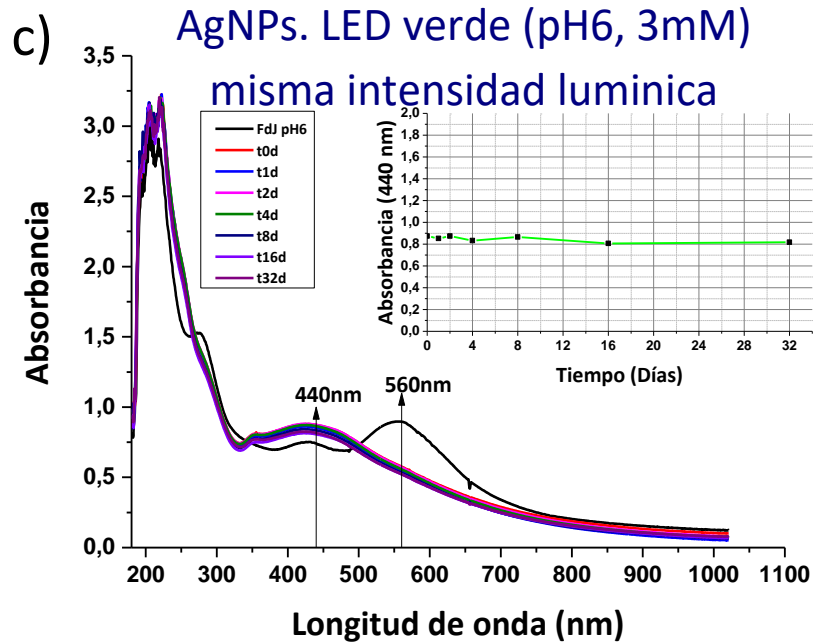


Nota: Espectros de absorción de la estabilidad de las AgNPs, sintetizados a pH 6, con concentraciones de AgNO_3 de 3 mM, 5 mM y 7 mM, sin intensidad lumínica de irradiación UV-Vis. Dentro de las gráficas se tiene la curva de estabilidad para las absorbancias.

Figura 27

Estabilidad de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, misma intensidad lumínica. pH 6 y 3 mM.



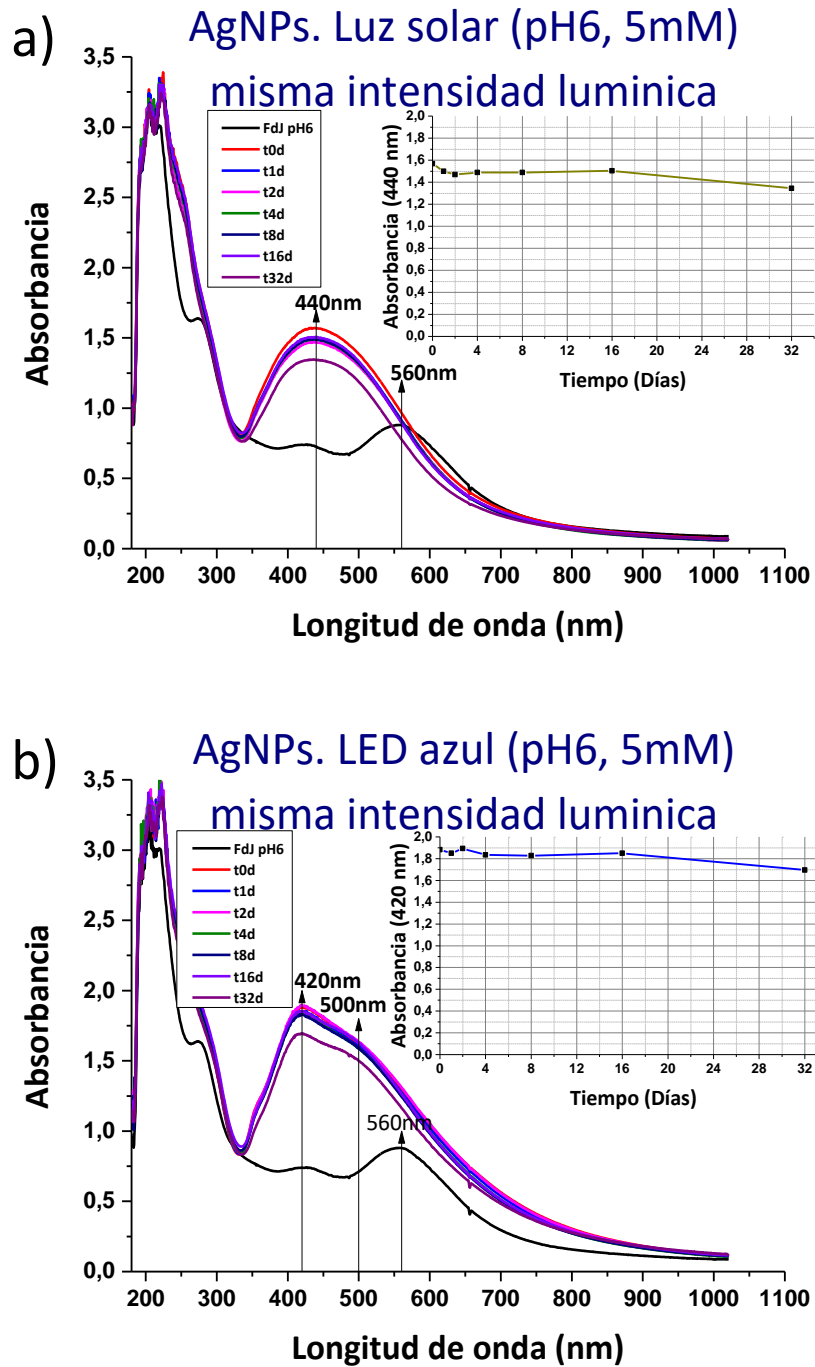


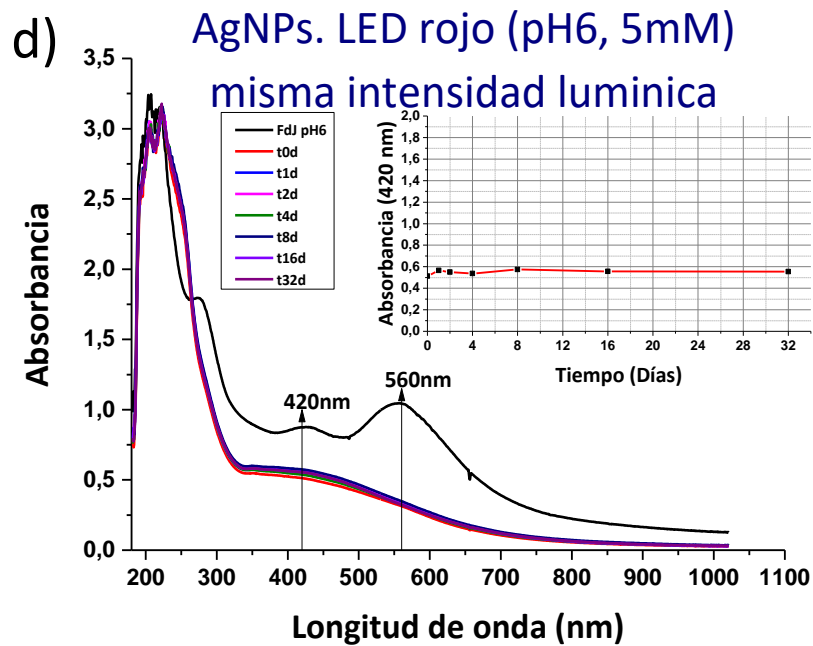
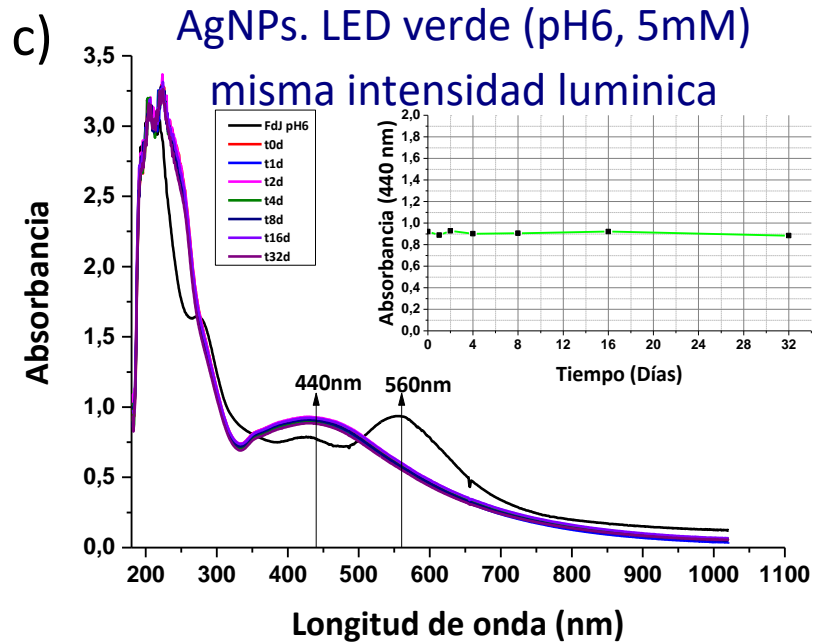
Nota: Espectros de absorción de la estabilidad de las AgNPs, sintetizados a pH 6, con una concentración de AgNO_3 de 3 mM, y a una misma intensidad luminica de irradiación UV-Vis.

Dentro de las gráficas se tiene la curva de estabilidad para las absorbancias.

Figura 28

Estabilidad de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, misma intensidad lumínica. pH 6 y 5 mM.



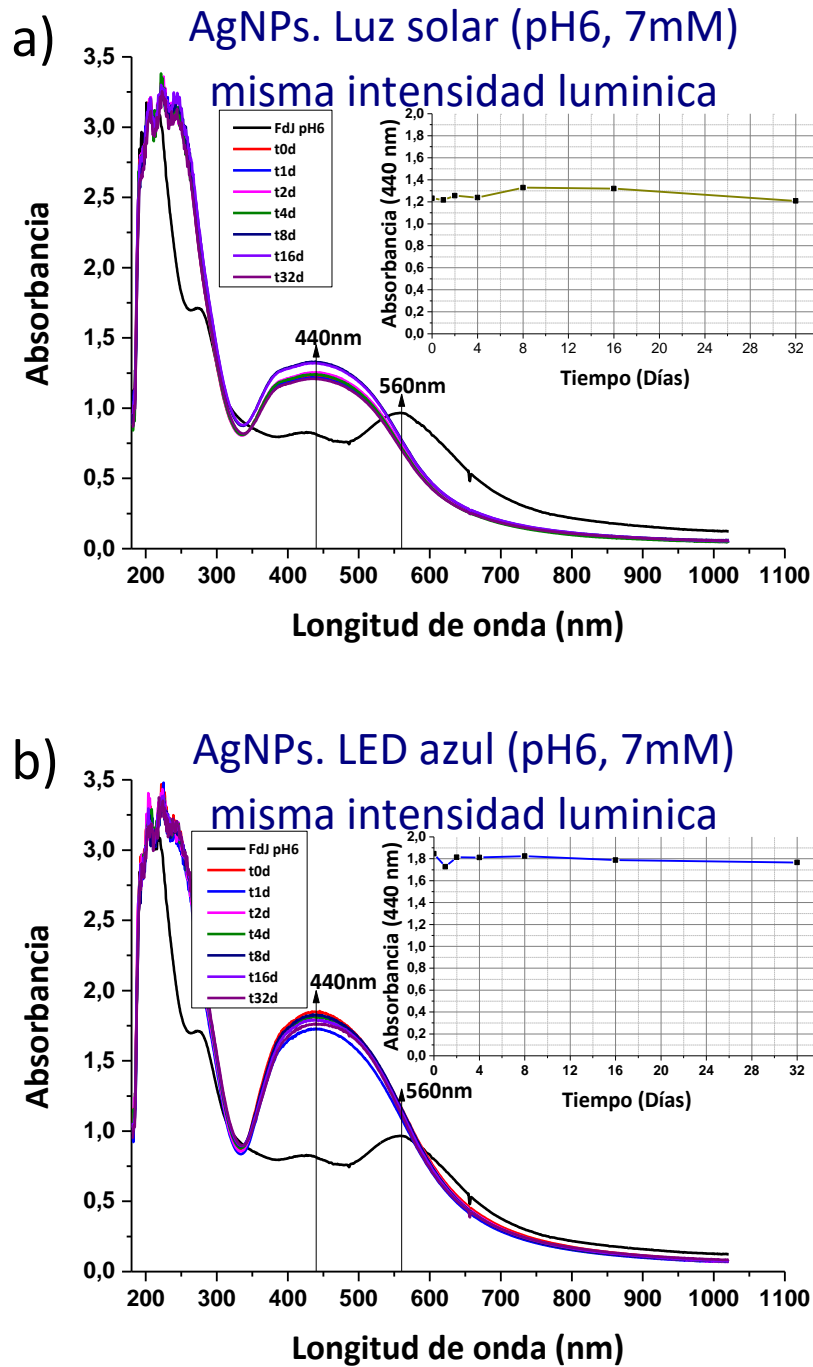


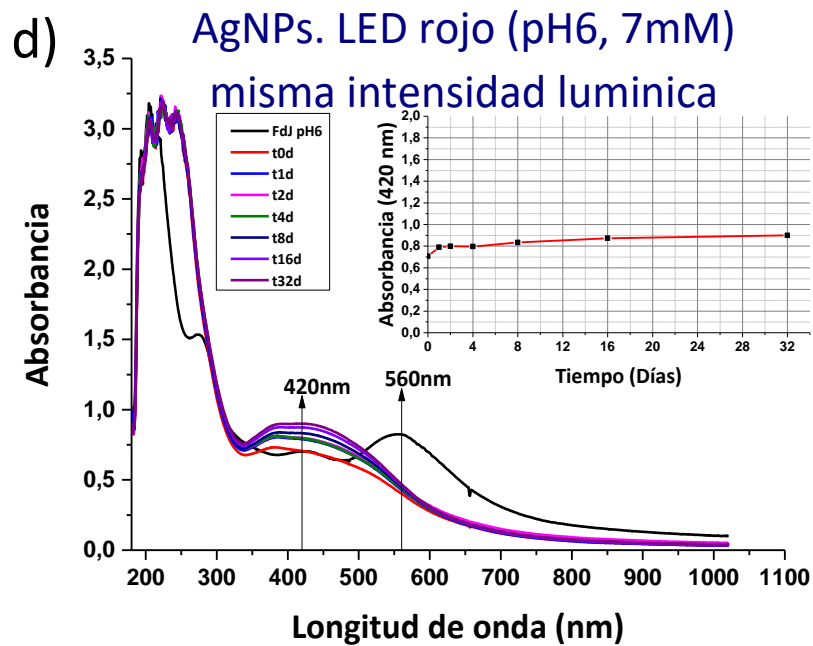
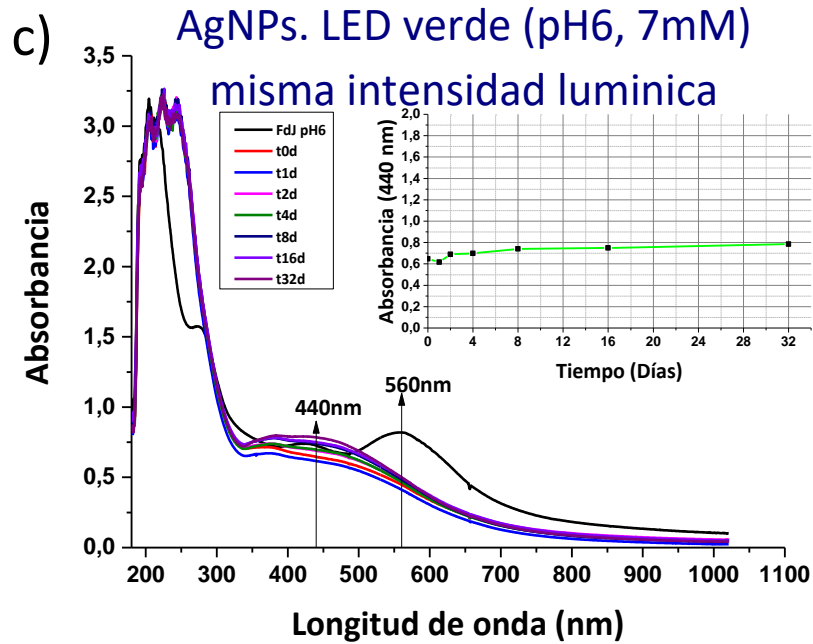
Nota: Espectros de absorción de la estabilidad de las AgNPs, sintetizados a pH 6, con una concentración de AgNO_3 de 5 mM, y a una misma intensidad lumínica de irradiación UV-Vis.

Dentro de las gráficas se tiene la curva de estabilidad para las absorbancias.

Figura 29

Estabilidad de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, misma intensidad lumínica. pH 6 y 7 mM.



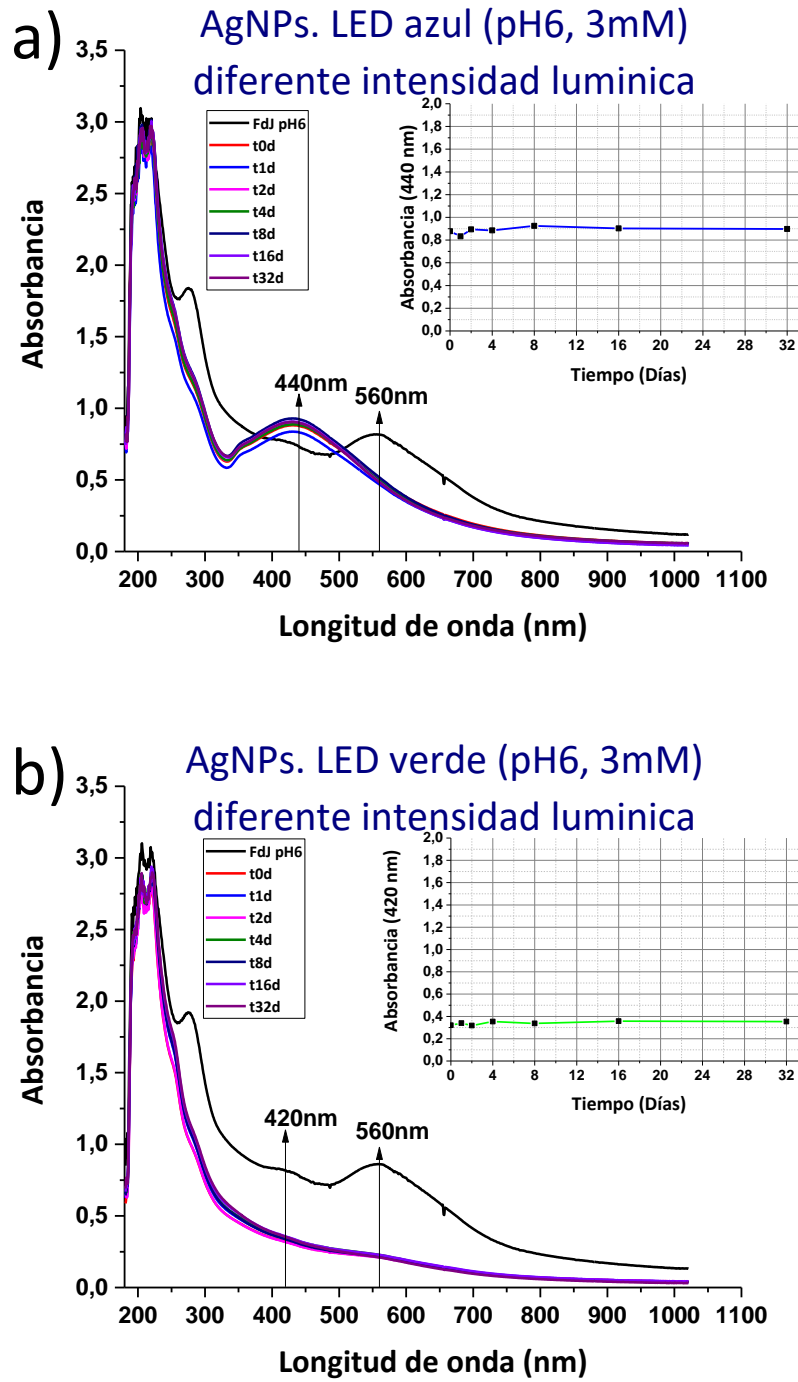


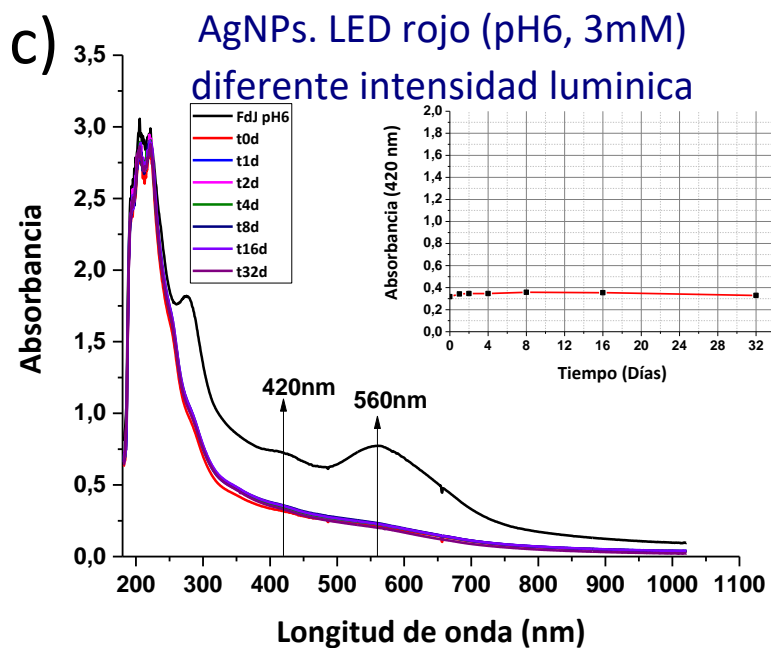
Nota: Espectros de absorción de la estabilidad de las AgNPs, sintetizados a pH 6, con una concentración de AgNO_3 de 7 mM, y a una misma intensidad luminica de irradiación UV-Vis.

Dentro de las gráficas se tiene la curva de estabilidad para las absorbancias.

Figura 30

Estabilidad de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, diferente intensidad lumínica. pH 6 y 3 mM.

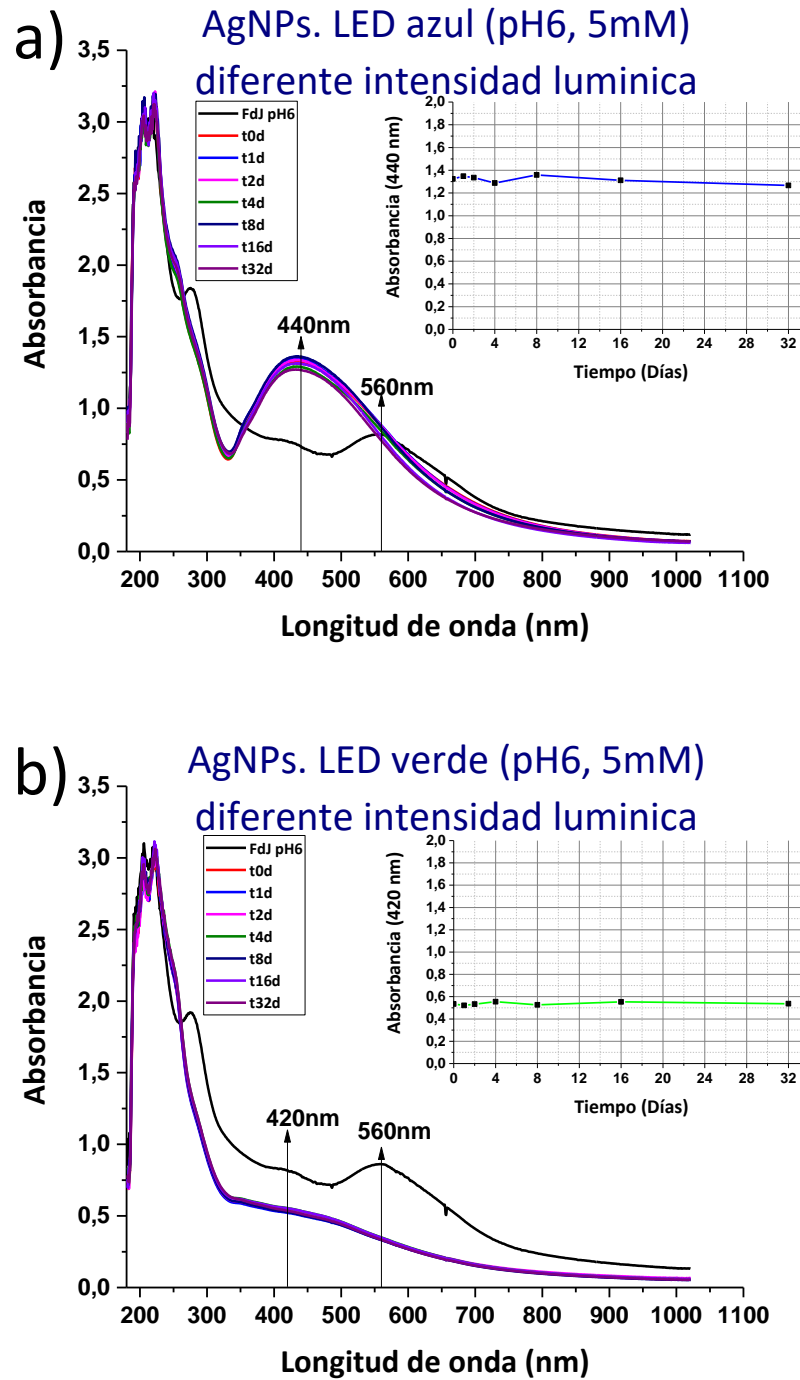


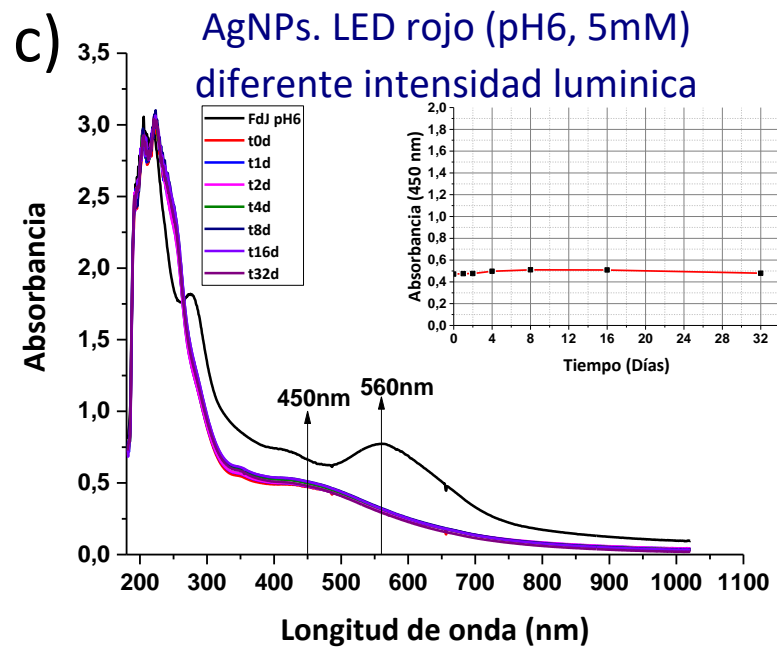


Nota: Espectros de absorción de la estabilidad de las AgNPs, sintetizados a pH 6, con una concentración de AgNO₃ de 3 mM, y a diferente intensidad lumínica de irradiación UV-Vis. Dentro de las gráficas se tiene la curva de estabilidad para las absorbancias.

Figura 31

Estabilidad de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, diferente intensidad lumínica. pH 6 y 5 mM.

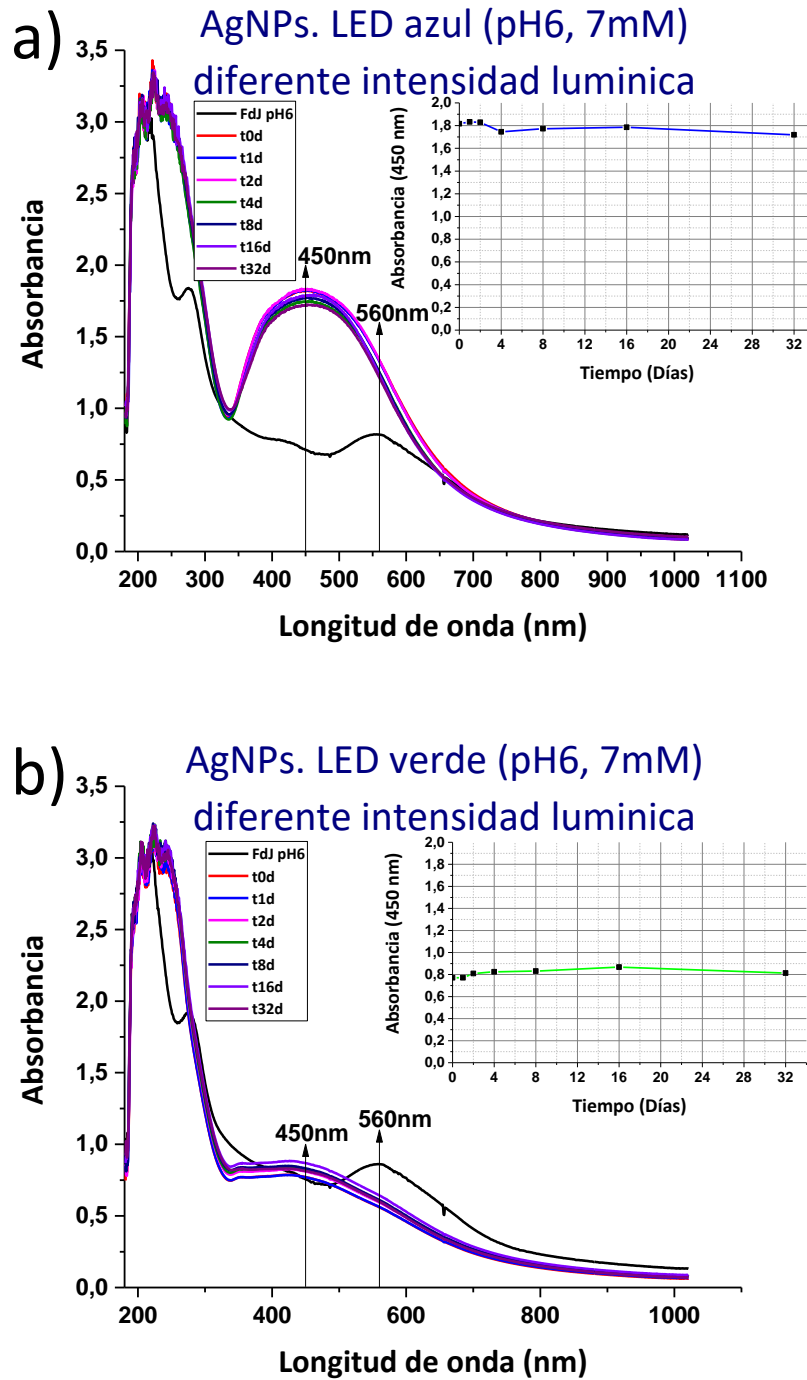


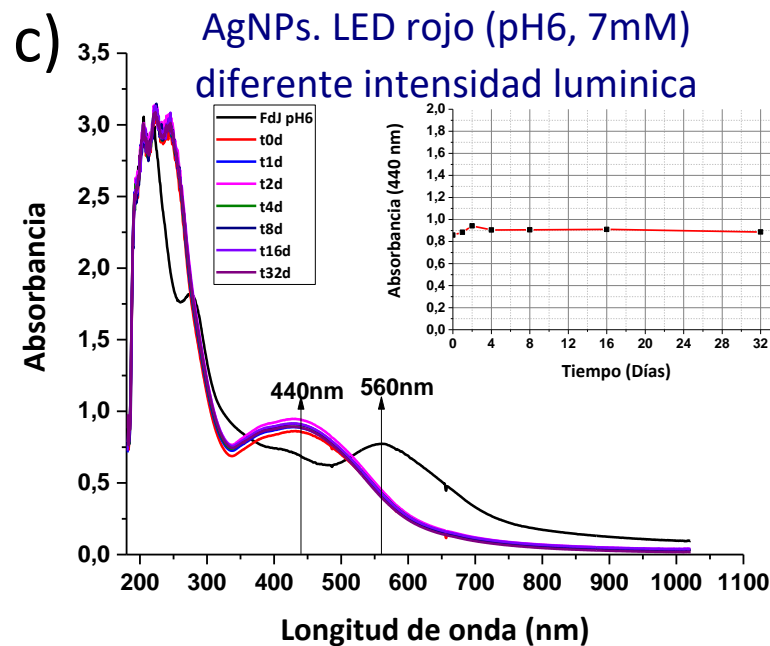


Nota: Espectros de absorción de la estabilidad de las AgNPs, sintetizados a pH 6, con una concentración de AgNO_3 de 5 mM, y a diferente intensidad lumínica de irradiación UV-Vis. Dentro de las gráficas se tiene la curva de estabilidad para las absorbancias.

Figura 32

Estabilidad de AgNPs con FdJ bajo irradiación UV-Vis, diferente intensidad lumínica. pH 6 y 7 mM.





Nota: Espectros de absorción de la estabilidad de las AgNPs, sintetizados a pH 6, con una concentración de AgNO₃ de 7 mM, y a diferente intensidad lumínica de irradiación UV-Vis. Dentro de las gráficas se tiene la curva de estabilidad para las absorbancias.

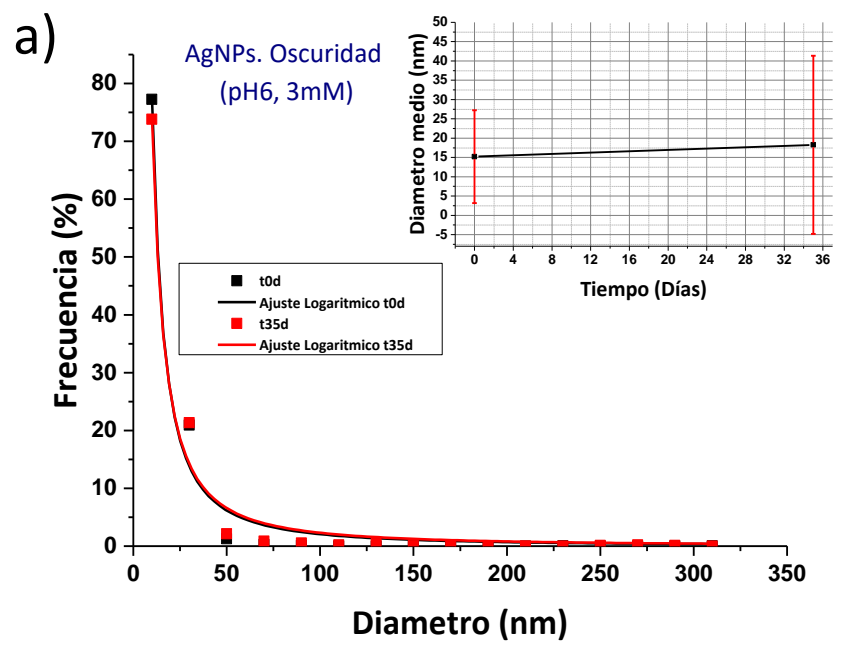
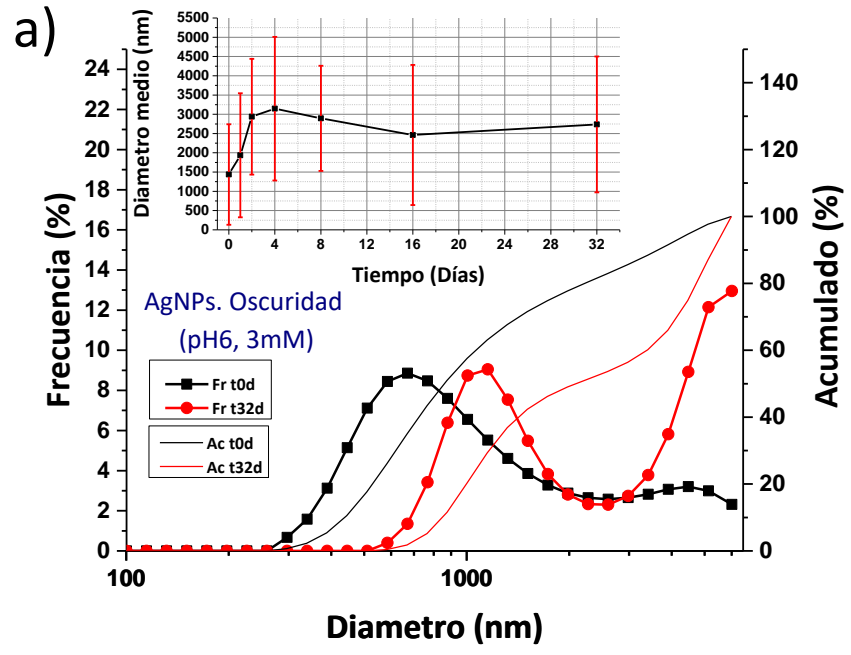
Como podemos observar en los espectros de absorción y las curvas de estabilidad de las AgNPs hasta 32 días de síntesis que se muestran en las Figuras 26, 27, 28, 29, 30, 31 y 32, se tiene ligeras variaciones. Estos resultados se cotejan con el estudio realizado por Kamal & Nath (2016), que sintetizaron AgNPs estables con extracto de FdJ, donde señalan que este efecto puede deberse al ácido y las proteínas presentes en las hojas de la planta, por otra parte, Srikar et al. (2016), reporta una estabilidad durante un periodo de 20 días en su estudio de AgNPs irradiadas bajo luz solar natural. Esto como señala la teoría de síntesis verde de nanopartículas, los compuestos naturales presentes en la planta además de realizar la función de agentes reductores para la formación de nanopartículas, actúan también como estabilizadores, como podemos apreciar en los aminoácidos como lisina, cisteína, arginina y residuos de metionina, además de las proteínas, donde el grupo

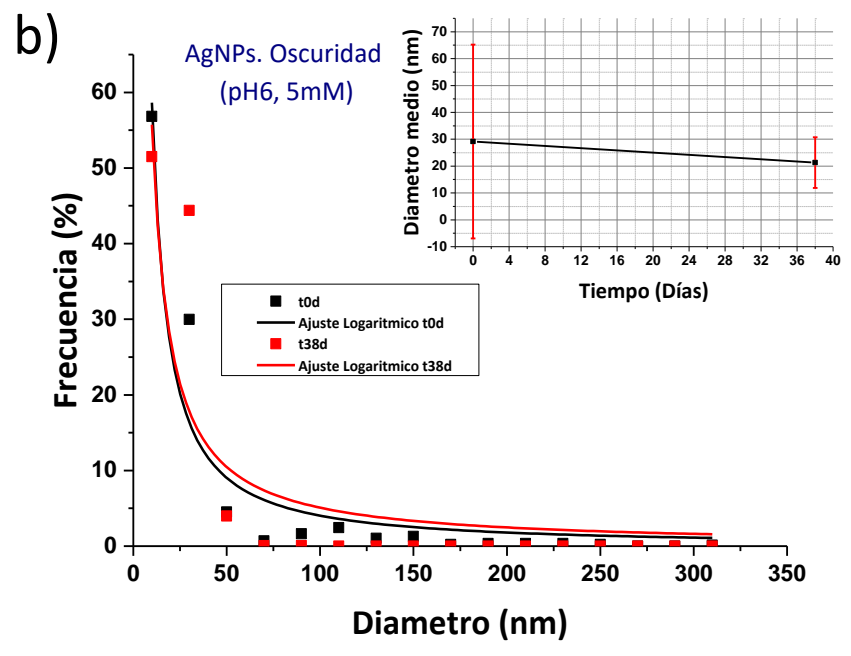
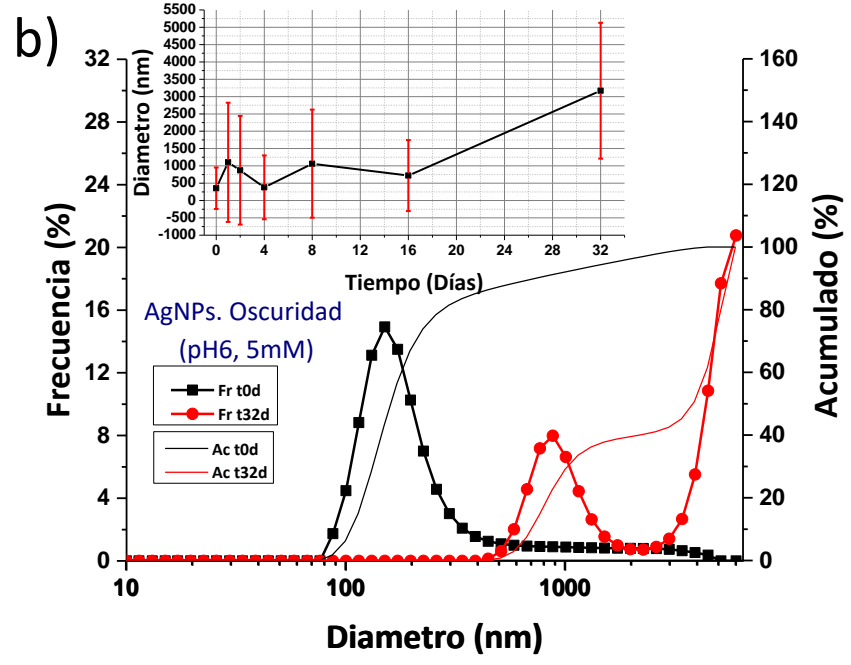
carbonilo tiene potencial para unirse a iones metálicos para formar nanopartículas previniendo la aglomeración y estabilizando el medio (Mohammadlou et al., 2016). A diferencia de los estabilizantes, los cuales necesitan tratamientos posteriores para removerlos de las nanopartículas y están asociados a nanotoxicidad en organismos biológicos, debido a su naturaleza tóxica (Eunjoo et al., 2011).

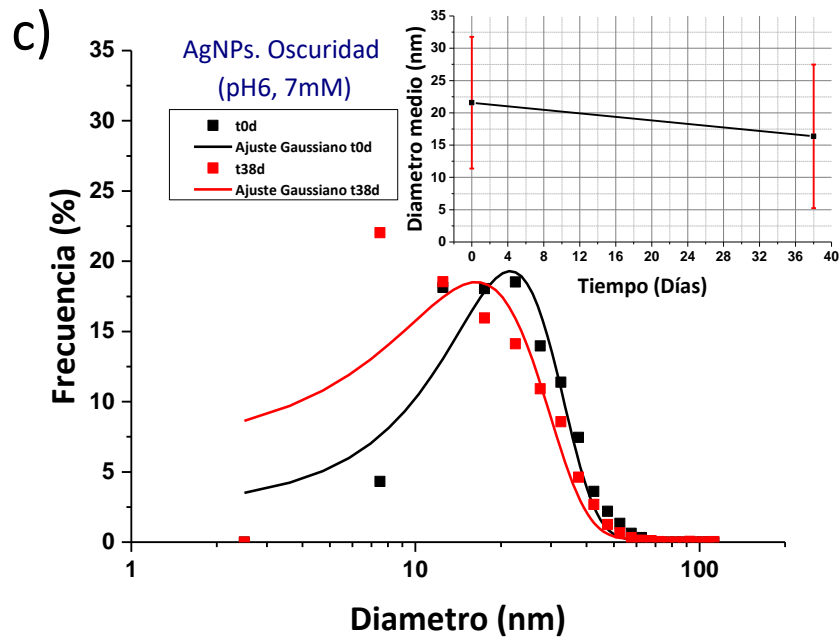
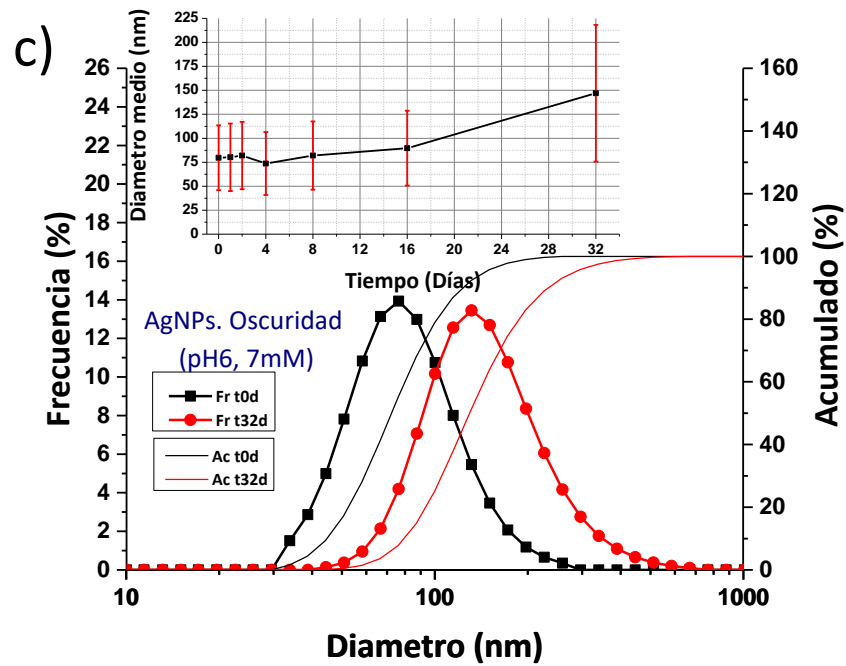
Tamaño de Nanopartículas de Plata Utilizando Extracto Vegetal - Estabilidad

Figura 33

Distribución de tamaños de AgNPs con FdJ a pH 6, sin intensidad lumínica.



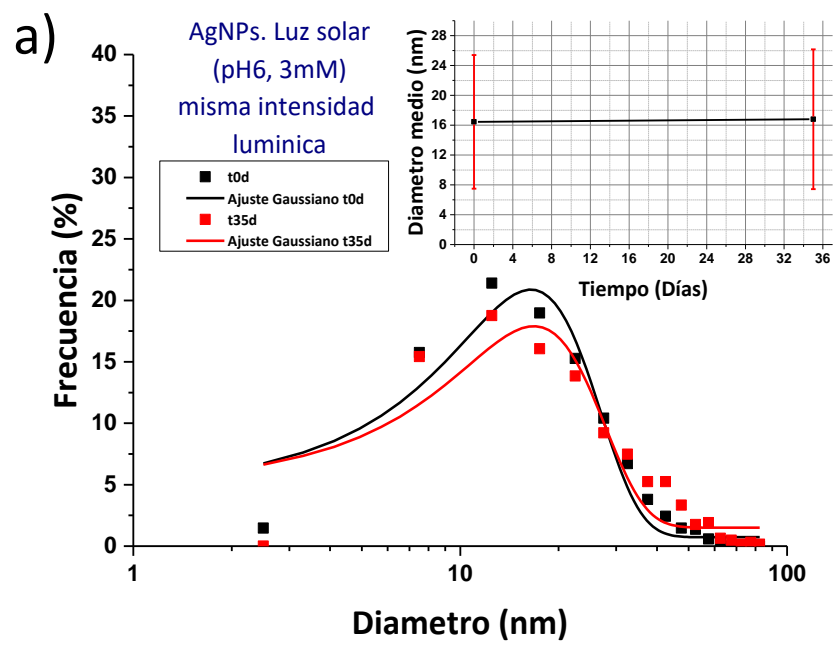
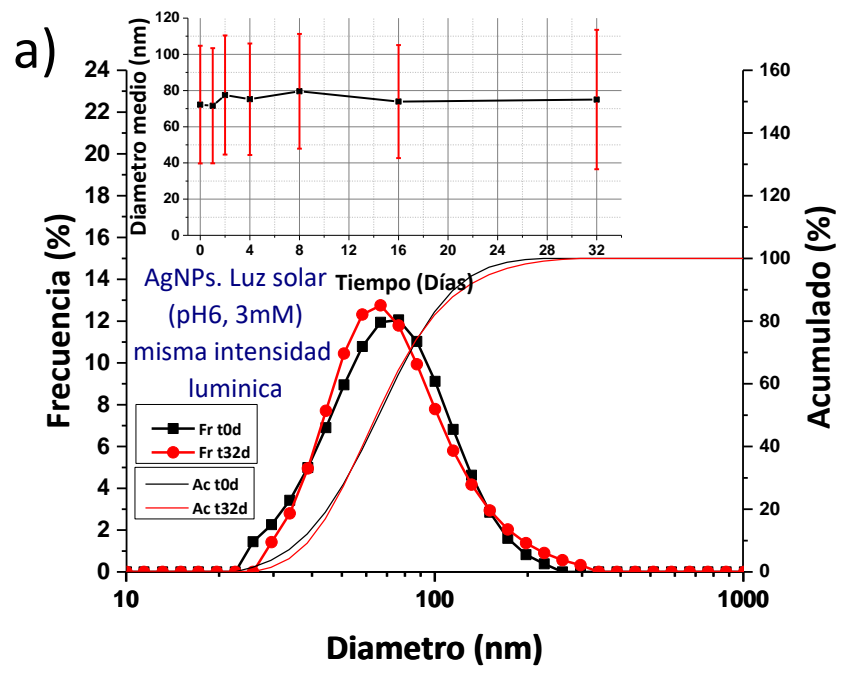


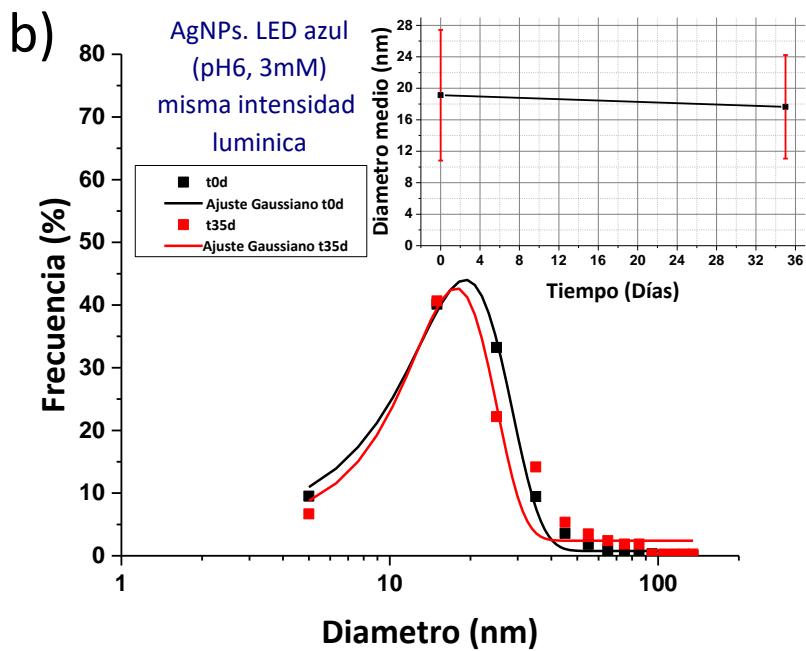
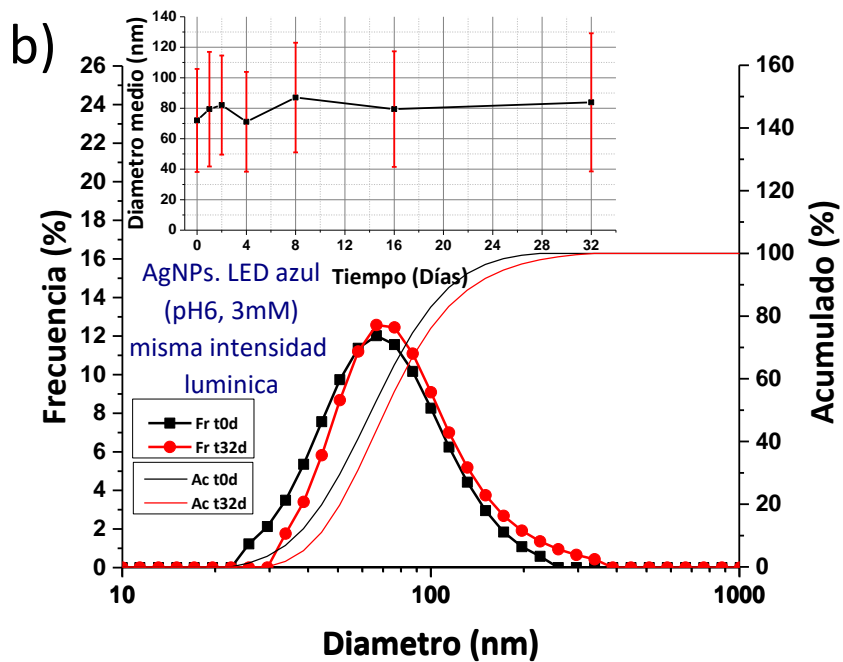


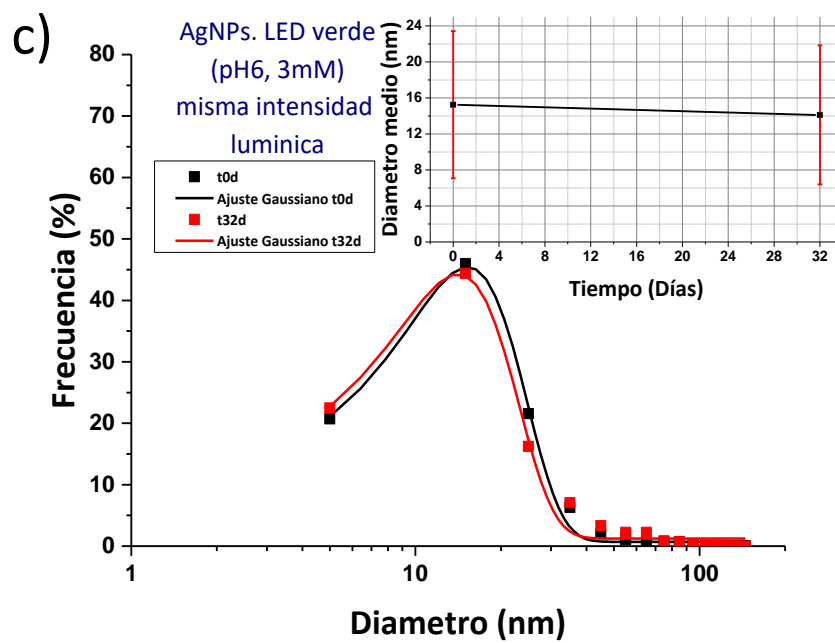
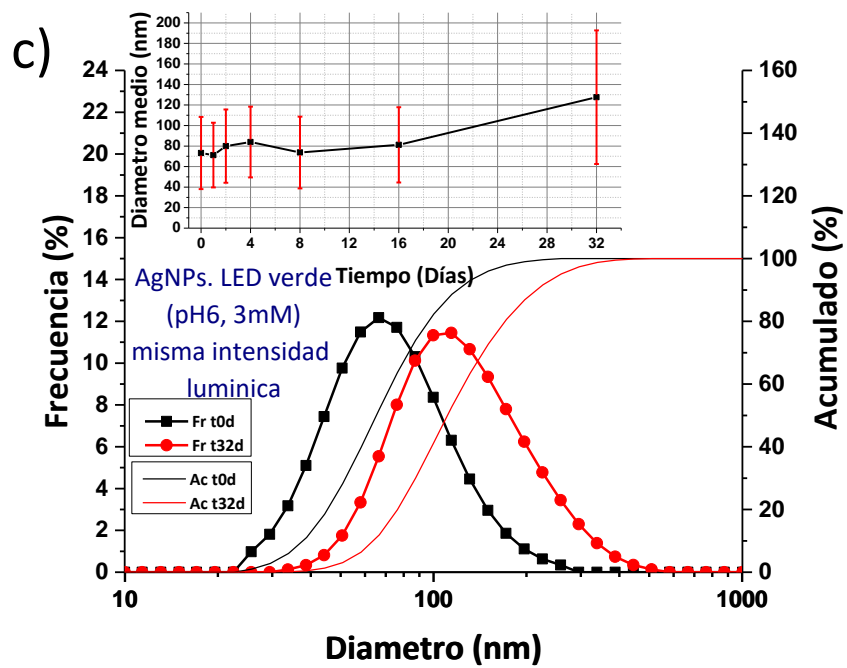
Nota: Se observa las curvas obtenidas con la técnica de DLS (arriba) y con la técnica de STEM (abajo) de AgNPs sintetizadas a pH 6, con concentraciones de AgNO_3 de 3 mM, 5 mM y 7 mM, sin intensidad lumínica. Dentro de las gráficas se tiene la curva de estabilidad para las los diámetros.

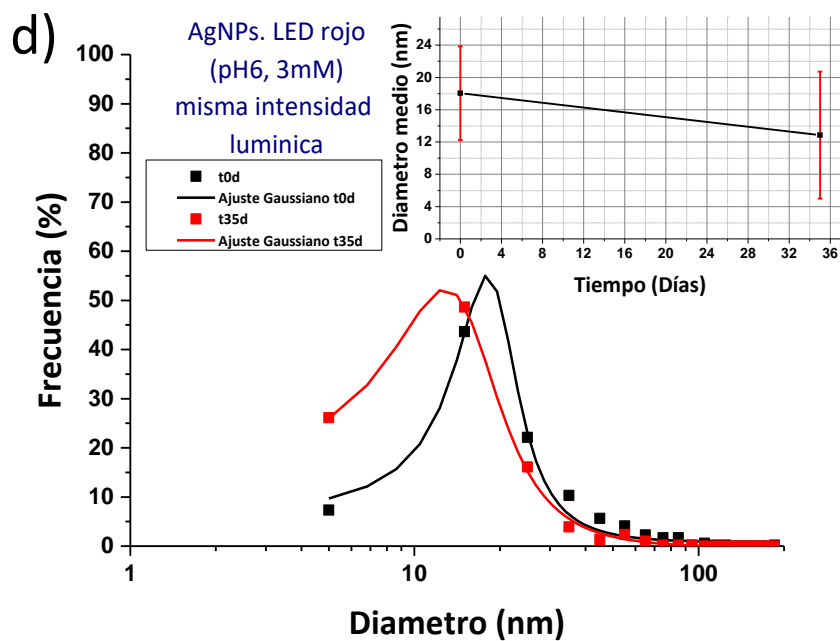
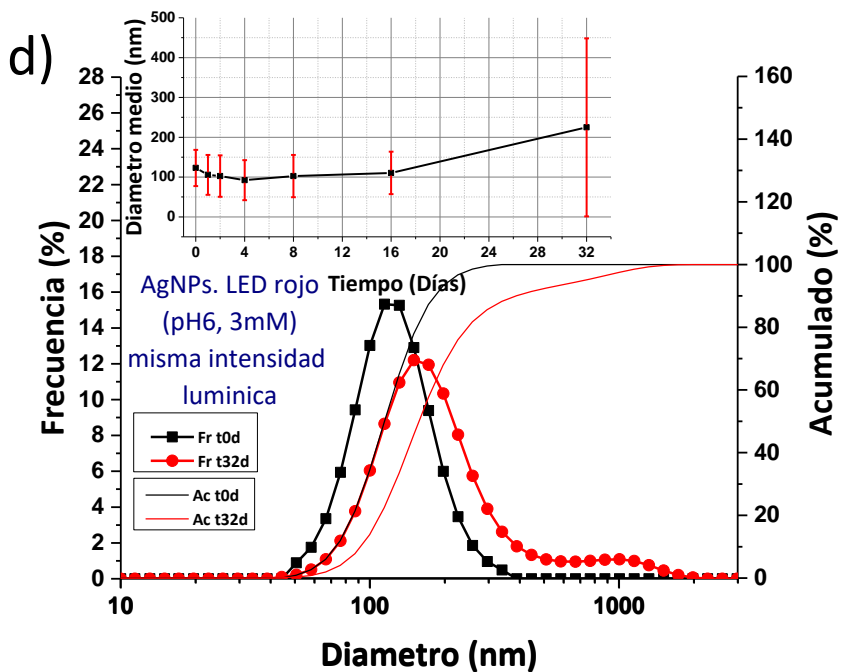
Figura 34

Distribución de tamaños de AgNPs con FdJ en estabilidad, misma intensidad lumínica. pH 6 y 3 mM.





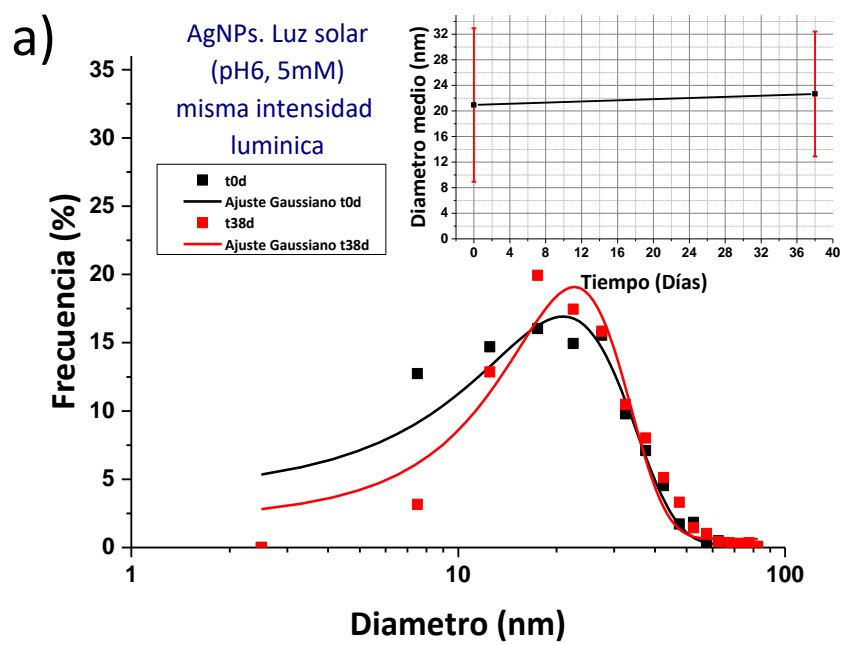
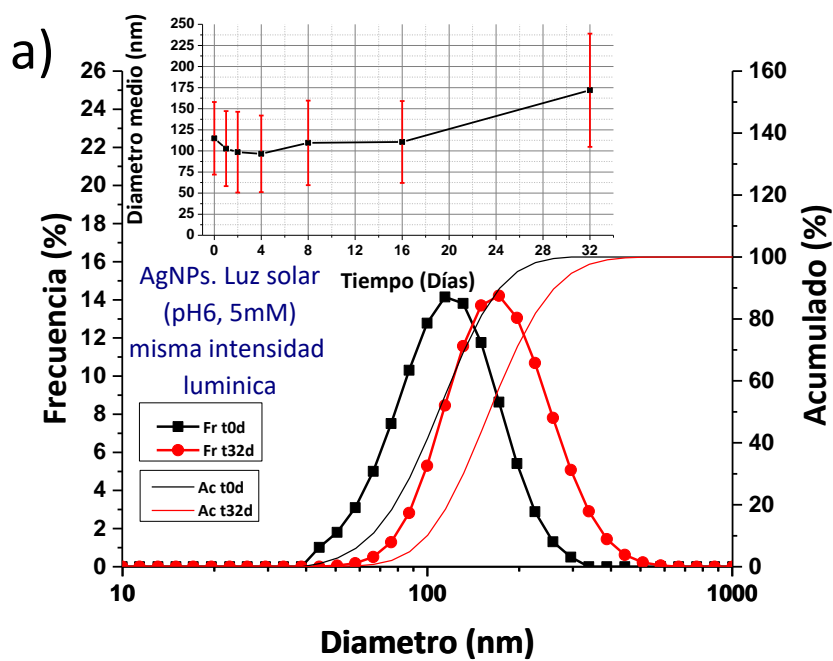


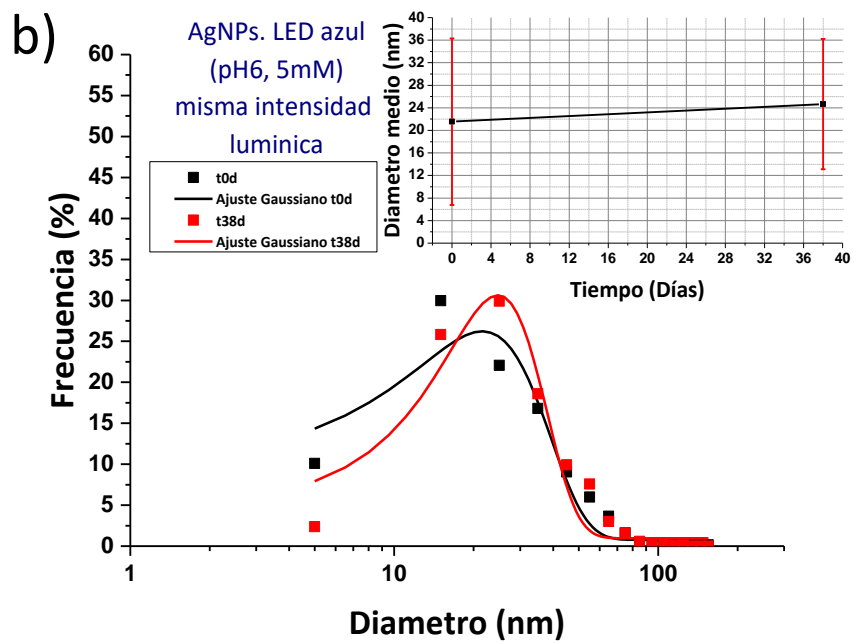
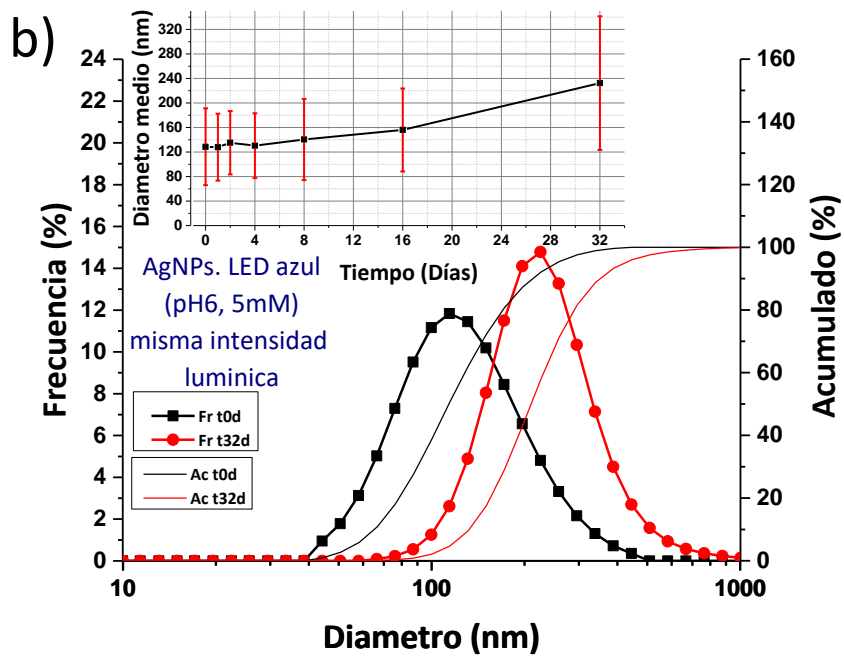


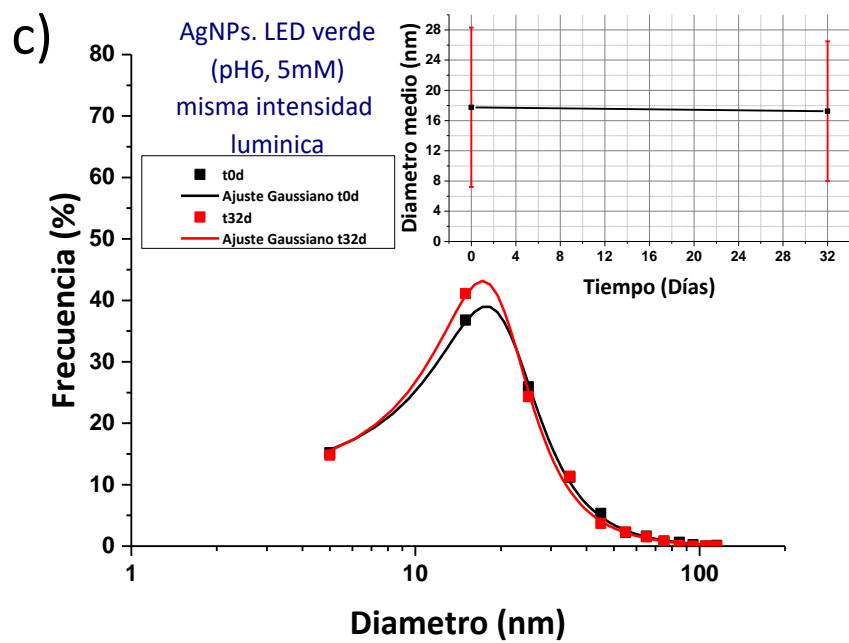
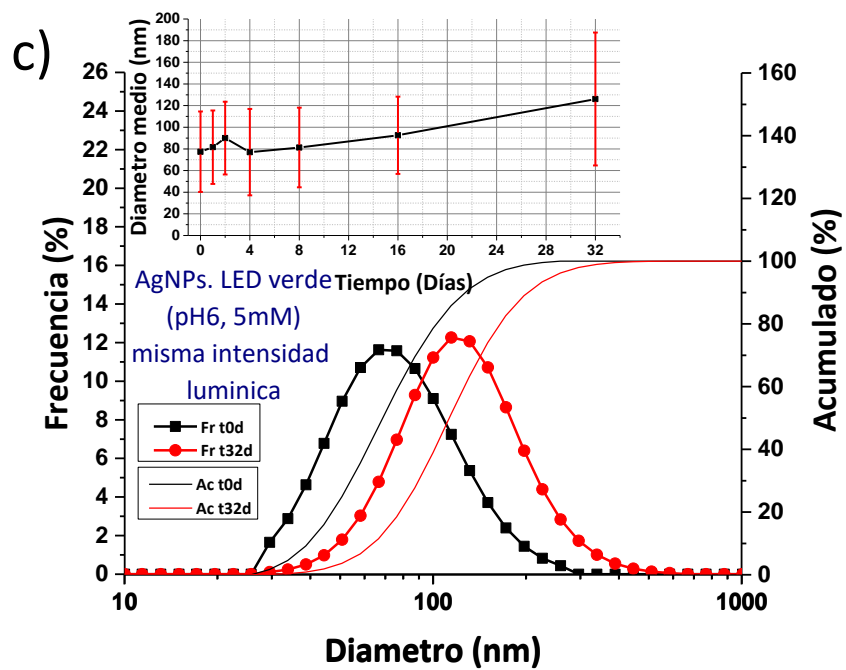
Nota: Se observa las curvas obtenidas con la técnica de DLS (arriba) y con la técnica de STEM (abajo) de AgNPs sintetizadas a pH 6, 3 mM de AgNO₃ y con igual intensidad lumínica. Dentro de las gráficas se tiene la curva de estabilidad para las los diámetros medios.

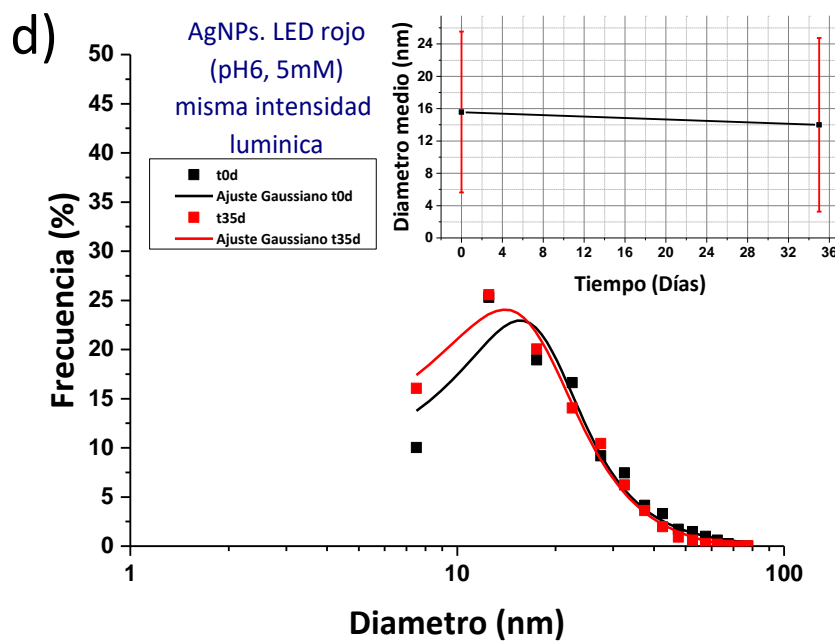
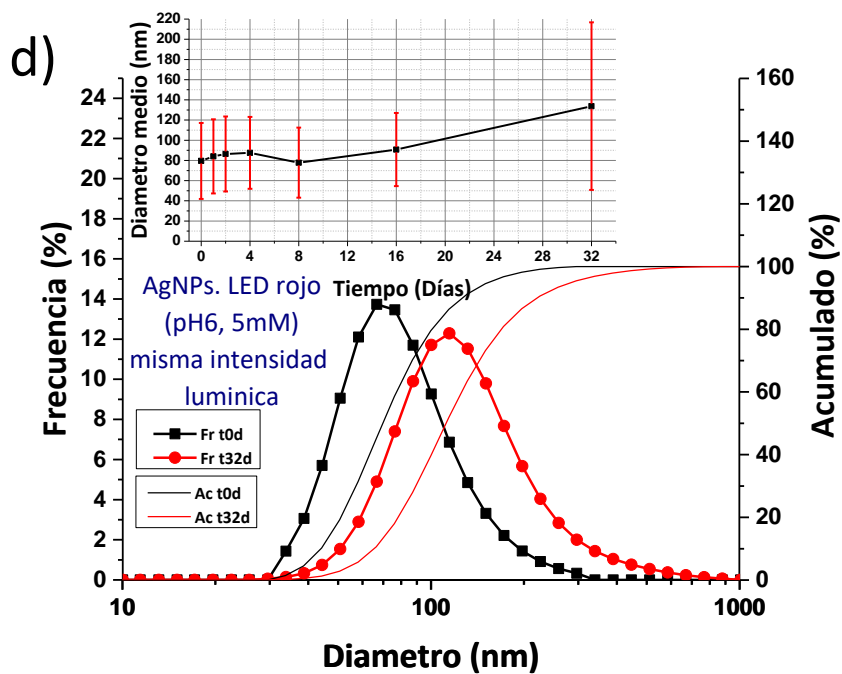
Figura 35

Distribución de tamaños de AgNPs con FdJ en estabilidad, misma intensidad lumínica. pH 6 y 5 mM.





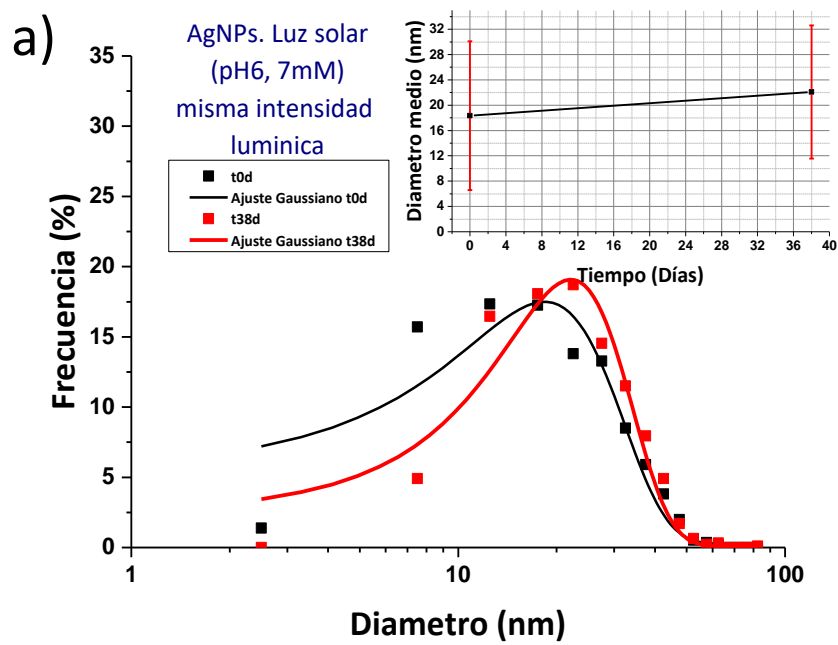
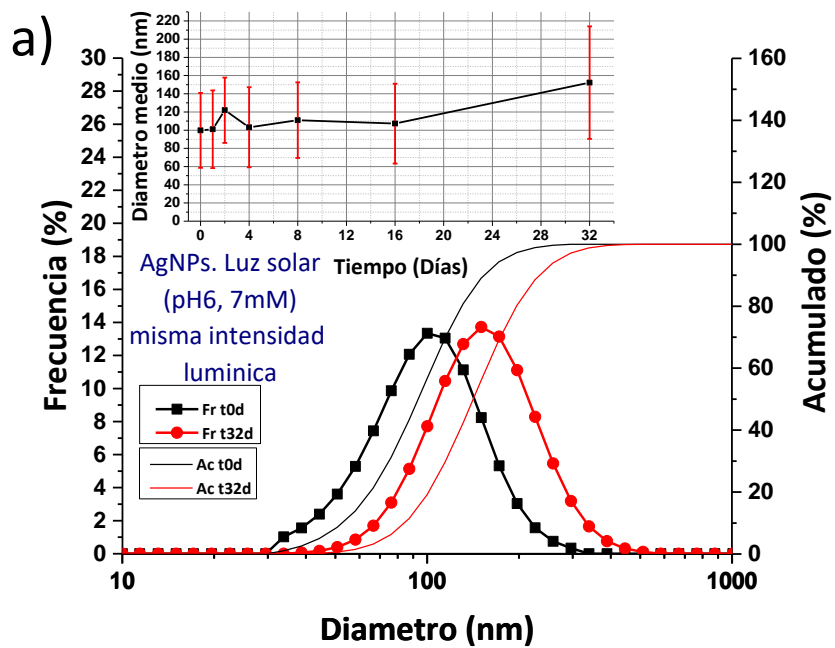


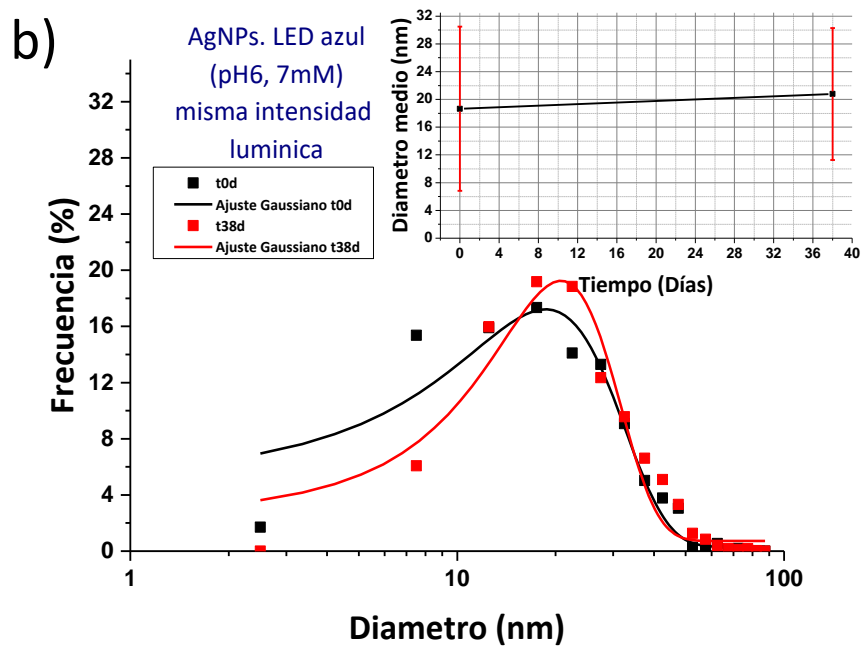
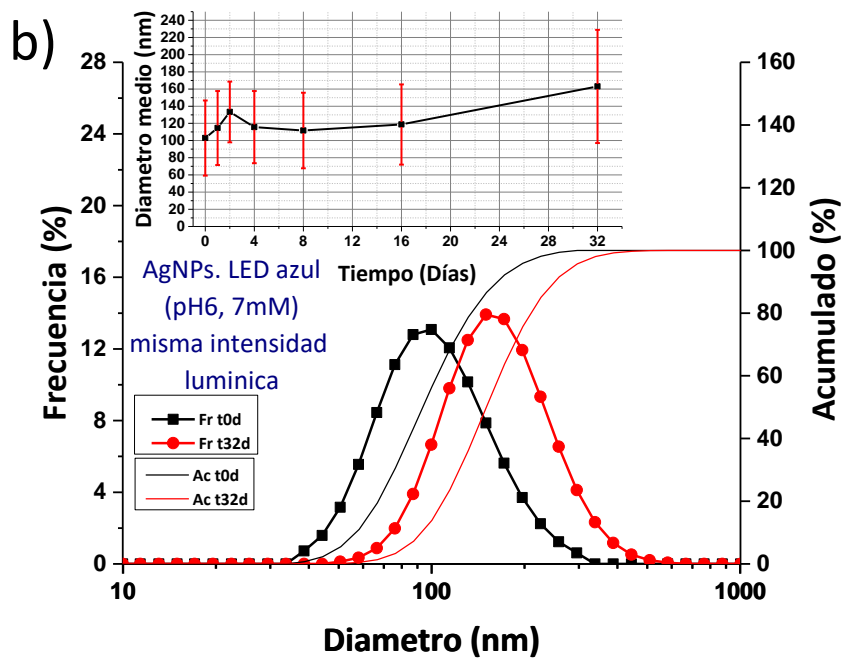


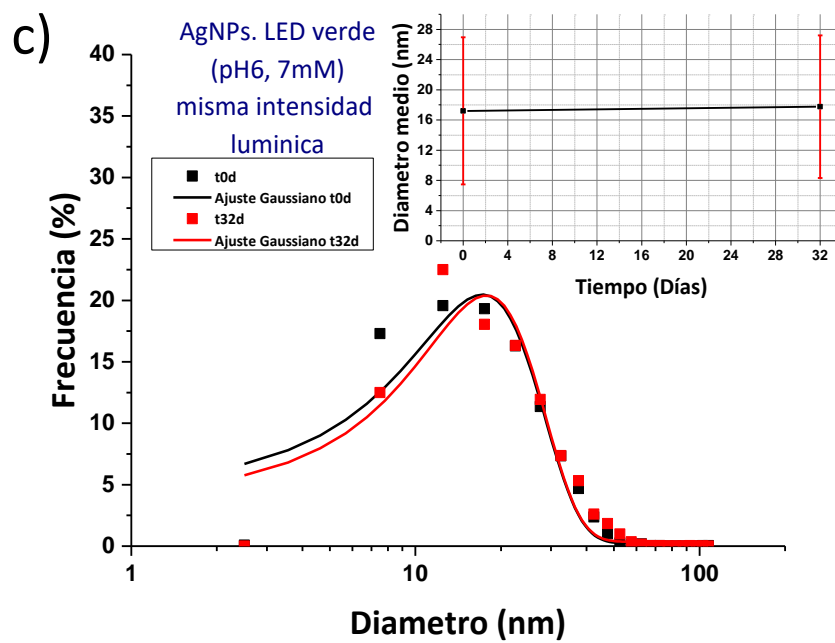
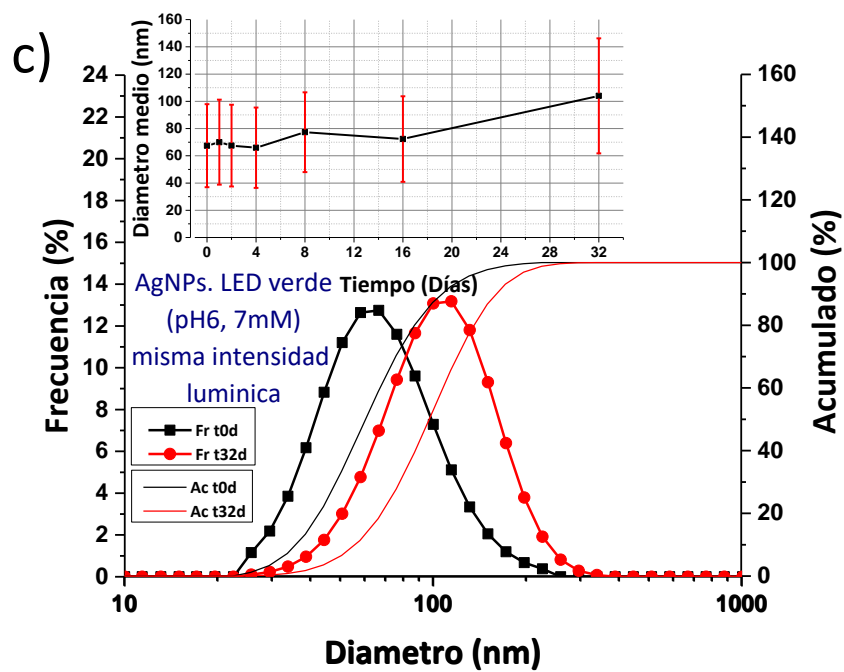
Nota: Se observa las curvas obtenidas con la técnica de DLS (arriba) y con la técnica de STEM (abajo) de AgNPs sintetizadas a pH 6, 5 mM de AgNO_3 y con igual intensidad lumínica. Dentro de las gráficas se tiene la curva de estabilidad para las los diámetros medios.

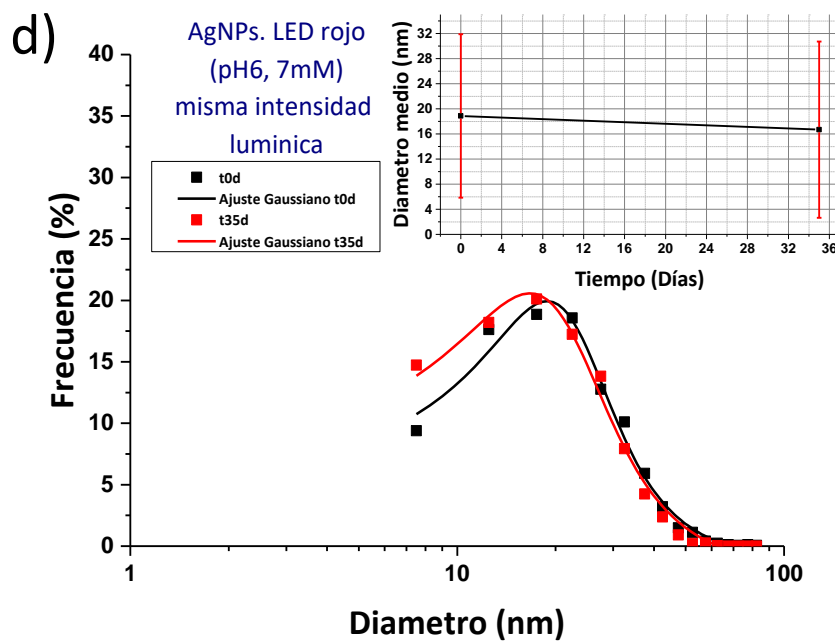
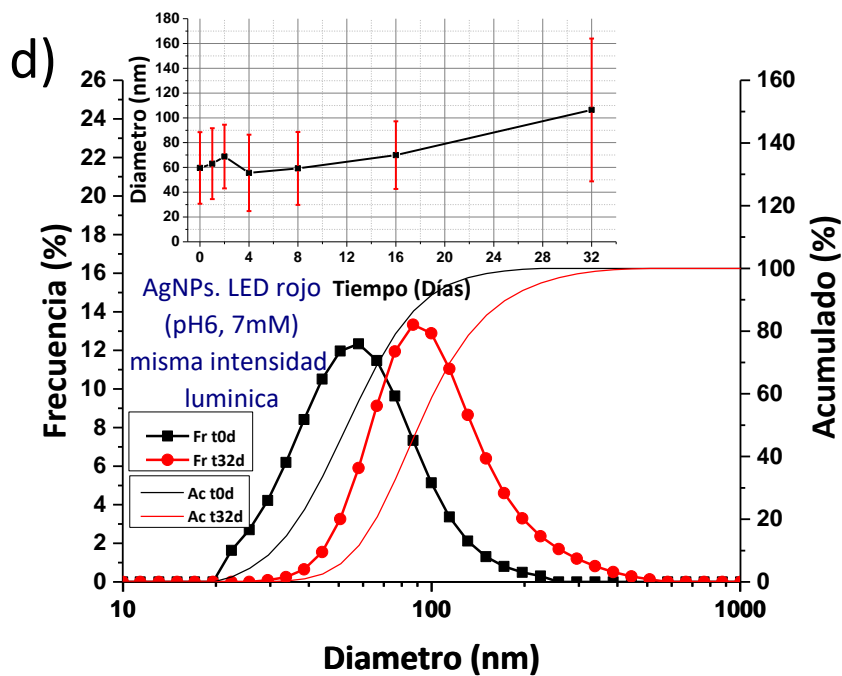
Figura 36

Distribución de tamaños de AgNPs con FdJ en estabilidad, misma intensidad lumínica. pH 6 y 7 mM.









Nota: Se observa las curvas obtenidas con la técnica de DLS (arriba) y con la técnica de STEM (abajo) de AgNPs sintetizadas a pH 6, 7 mM de AgNO_3 y con igual intensidad lumínica. Dentro de las gráficas se tiene la curva de estabilidad para las los diámetros medios.

A partir de los datos de diámetro obtenidos en las técnicas de DLS y STEM se construyeron las curvas de estabilidad para observar variación del tamaño a través del tiempo, para DLS los datos de medias de diámetro y desviación estándar fueron proporcionadas por el mismo equipo, mientras que para STEM las curvas de frecuencia se construyeron a partir de modelos de regresión que mejor se ajusten a los datos, sacando a partir de estas funciones las medias de diámetro y desviación estándar para la construcción de la curva de estabilidad, los datos anteriormente mencionados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6

Medias y desviación estándar del diámetro de AgNPs.

Tratamientos	Tiempo	[AgNO ₃] (mM)					
		3		5		7	
		DLS (nm)	STEM (nm)	DLS (nm)	STEM (nm)	DLS (nm)	STEM (nm)
Oscuridad	inicial	1436.3±1305.2	15.2±12	353.5±597.7	29.1±36	79.7±33.8	21.6±10.2
	un mes	3379.6±1547.3	18.3±23.1	2096.4±1745.9	21.3±9.5	171.7±120.2	16.4±11.1
Luz Solar	inicial	72.2±32.5	16.4±9	114.9±43	20.9±12	99.8±41.2	18.4±11.8
	un mes	121±57.8	16.8±9.4	181.2±79.8	22.7±9.8	156.9±53.6	22.1±10.5
LED Azul	inicial	72±33.8	19.1±8.3	128.5±62.6	21.6±14.8	103±43.7	18.7±11.8
	un mes	140±72.7	17.7±6.6	282.4±235.2	24.7±11.6	164.3±55.7	20.8±9.5
LED Verde	inicial	73.2±35.2	15.2±8.2	77.4±37.2	17.8±10.6	67.4±30.5	17.2±9.7
	un mes	127.6±65.1	14.1±7.7	126.1±61.4	17.2±9.3	104±42.2	17.8±9.4
LED Rojo	inicial	122.9±45.5	18.1±5.8	79.5±37.6	15.6±10	59.6±28.9	18.8±13
	un mes	302.9±334.8	12.9±7.9	131.8±79.6	14±10.7	105.2±55.2	16.7±14

Nota: Esta tabla muestra la media y desviación estándar del diámetro de AgNPs obtenido a partir de las técnicas de DLS y STEM, sintetizados a una misma intensidad lumínica de irradiación UV-Vis.

Como podemos observar de la tabla anterior los tamaños más grandes de las AgNPs los encontramos en la síntesis bajo oscuridad, cuyos valores medios oscilan entre 171.7 ±120.2 a 3379.6±1547.3 nm, valores observados con la técnica DLS, que cotejando con los análisis en absorción, estos no presentaban la banda característica de absorción de las AgNPs, por otra parte,

en la técnica STEM se observa tamaños entre 15.2 ± 12 a 29.1 ± 36 nm, esto se debe a que principalmente a que los modelos de regresión para este caso se ajustan a una curva logarítmica (Figura 33), con una mayor distribución en tamaños pequeños, por lo que no toma en cuenta las partículas agregadas.

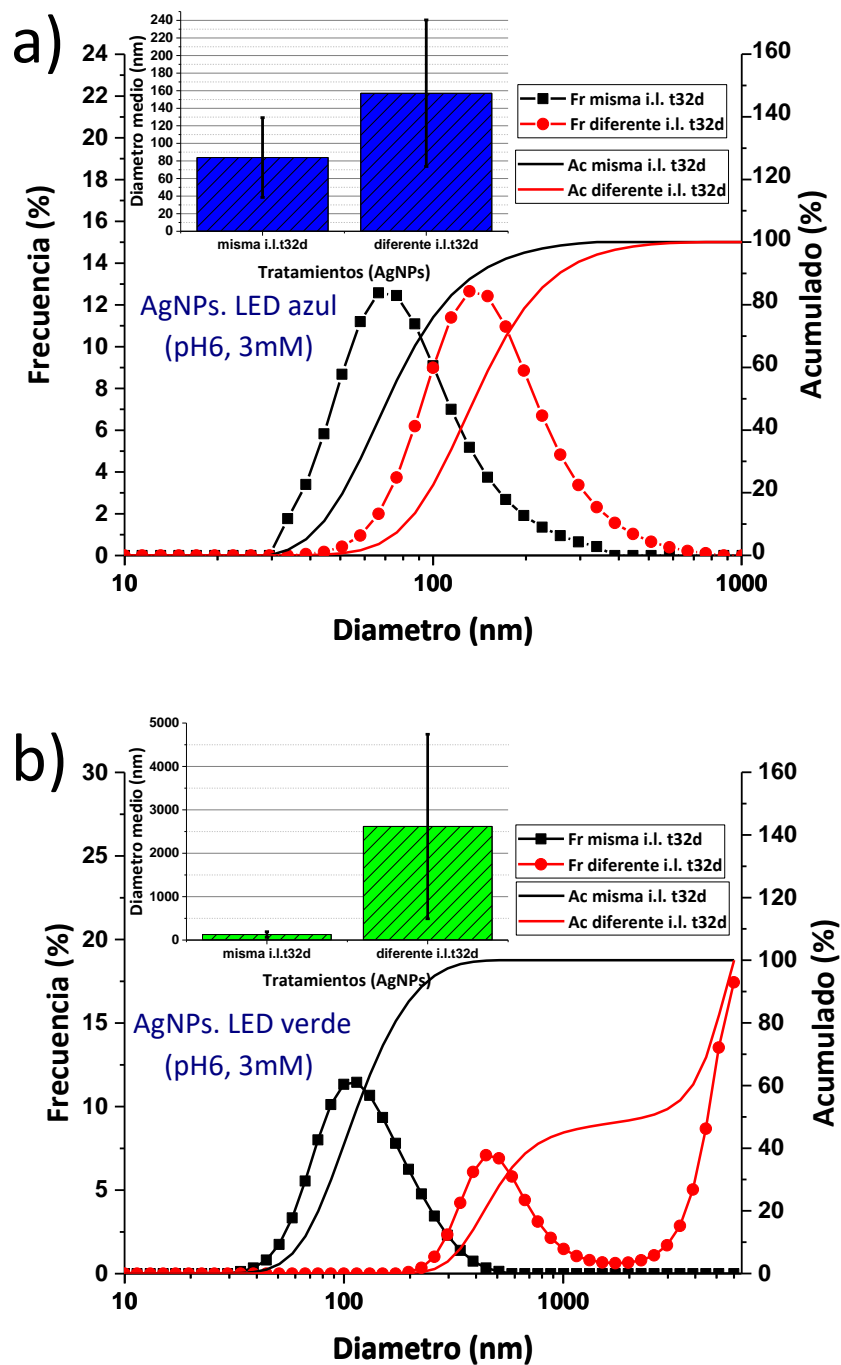
Si bien los demás tratamientos analizados en STEM se ajustan a una curva gaussiana, podemos observar que existe una diferencia grande entre los tamaños registrados en ambas técnicas, según Cuadros et al. (2014), la diferencia de tamaños se debe a que la técnica de DLS analiza las partículas en su forma total e hidratada, mientras que la técnica de STEM detecta únicamente la plata.

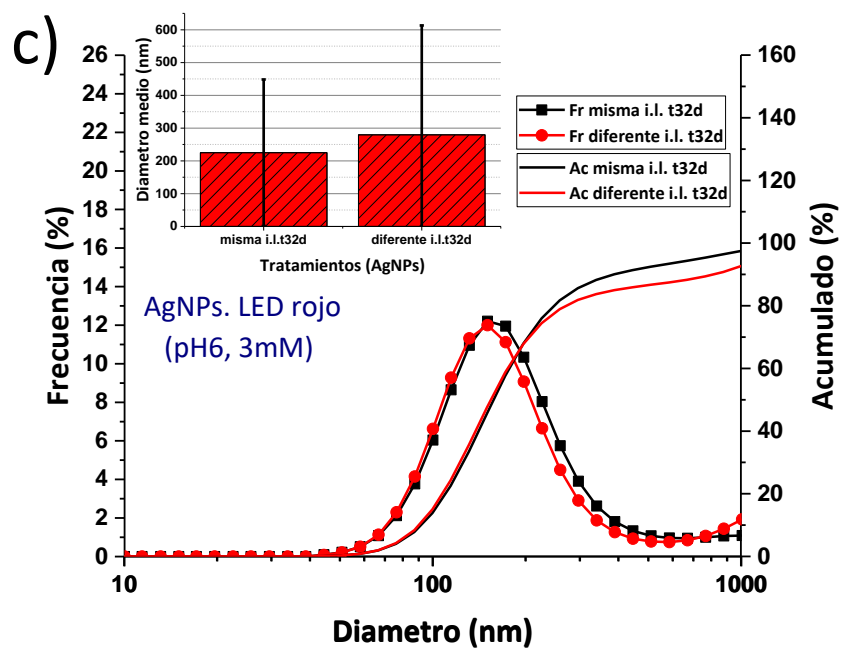
Al analizar los tamaños de las partículas podemos afirmar que los tratamientos sintetizados bajo irradiación UV-Vis depende de la concentración de AgNO_3 , observando que a 3 mM (~ 12 a 19 nm) se encuentran los tamaños más pequeños de partículas que se mantienen estables con el tiempo, mientras que los tamaños a 5 mM (~ 14 a 24 nm) y 7 mM (~ 16 a 22 nm) los tamaños son ligeramente mayores y aumentan con el tiempo. El aumento del tamaño con el tiempo se debe principalmente a la aglomeración de las partículas, este mismo caso sucede en el estudio realizado por Vijay et al. (2016), donde observó que a concentraciones de 5 mM y 6 mM de AgNO_3 después de un tiempo la intensidad de la banda en el espectro de absorbancia disminuía y aumentaba su amplitud, lo que daba como resultado un aumento del tamaño de las partículas.

Por otra parte, cotejando los tamaños, en STEM, de las partículas irradiadas (~ 20 nm) con otros estudios de AgNPs con FdJ sin uso de irradiación, tenemos que se reportan en SEM tamaños de 90.82 nm (Islam et al., 2018) y en TEM 26.5 ± 6.9 nm, lo que sugeriría que la síntesis asistida con irradiación UV-Vis puede ayudar a controlar el tamaño de las partículas.

Figura 37

Comparación de distribución de tamaños de AgNPs con FdJ a 32 días. pH 6 y 3 mM.

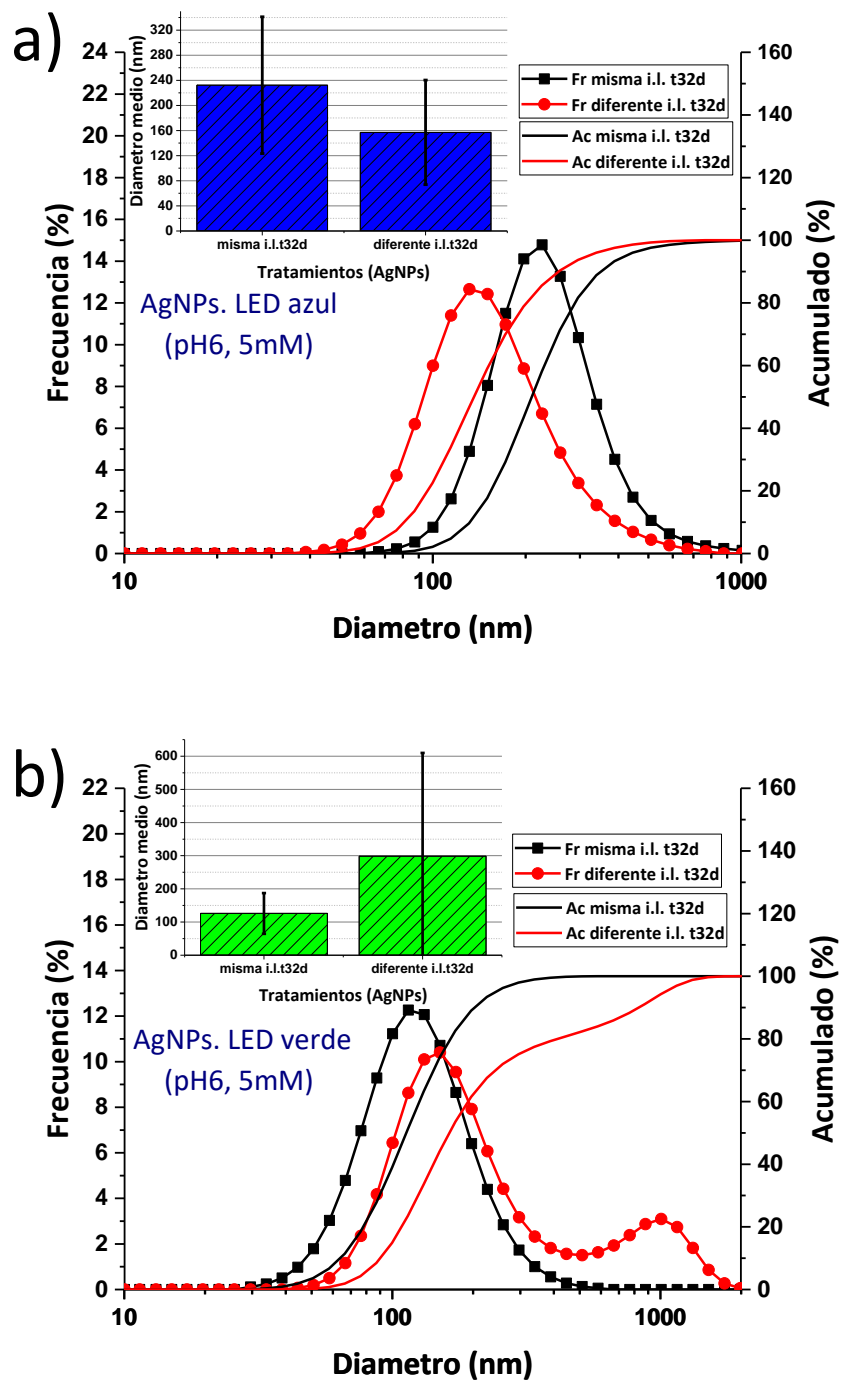


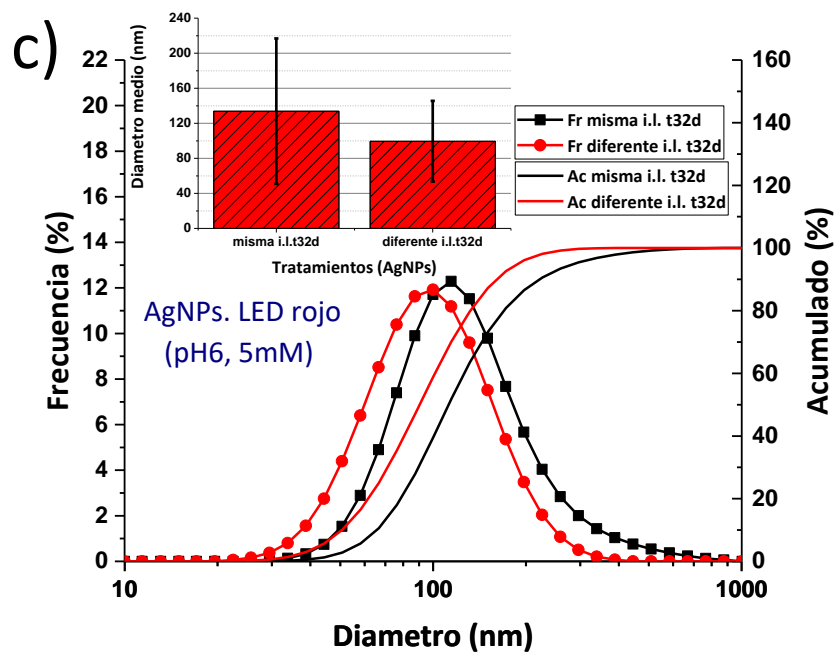


Nota: Distribución del diámetro de AgNPs sintetizadas a pH 6, 3 mM de AgNO₃, con una misma y diferente intensidad lumínica. Dentro de las gráficas se tiene un histograma que compara la distribución de los diámetros medios de la síntesis a una misma y diferente intensidad lumínica.

Figura 38

Comparación de distribución de tamaños de AgNPs con FdJ a 32 días. pH 6 y 5 mM.

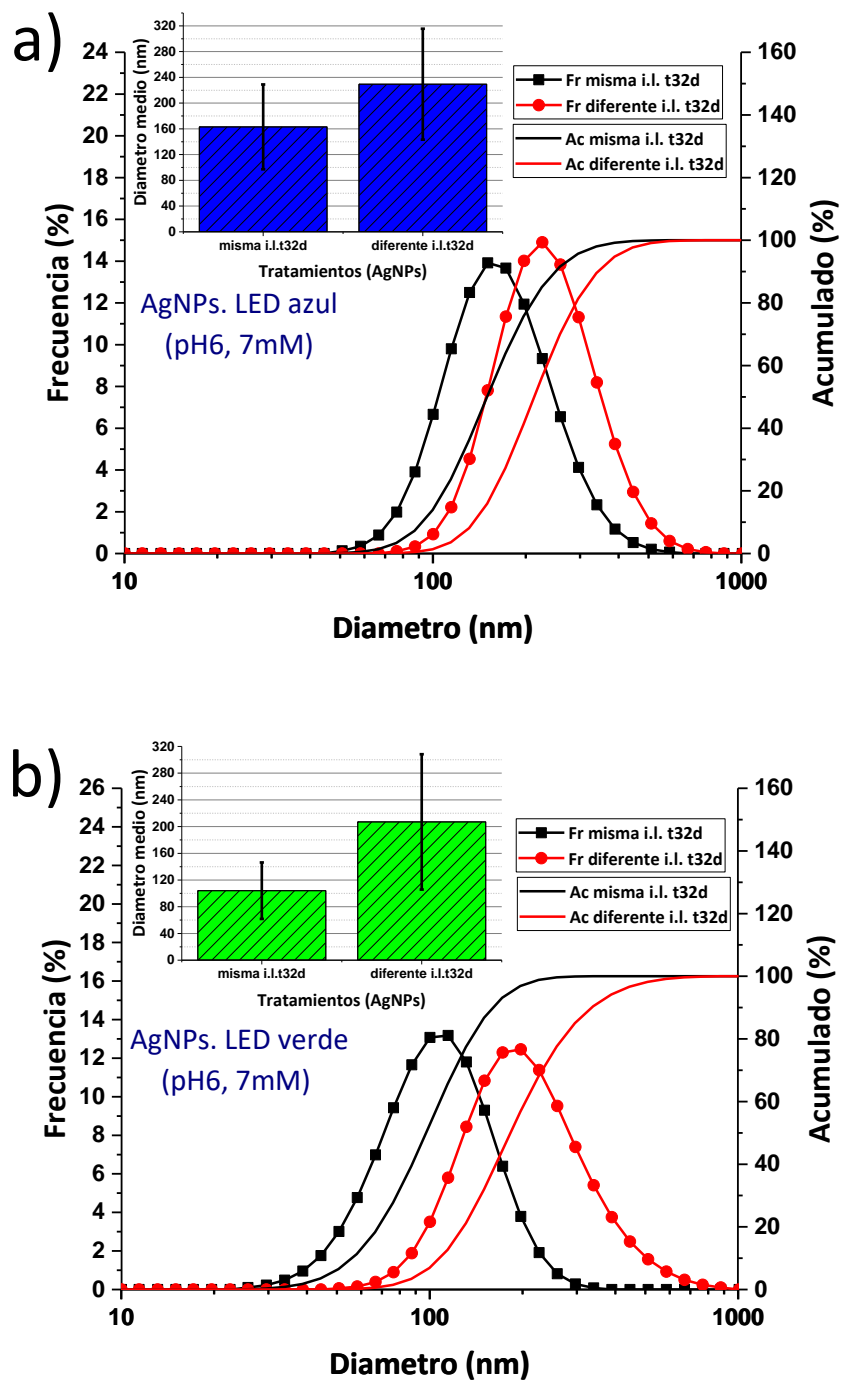


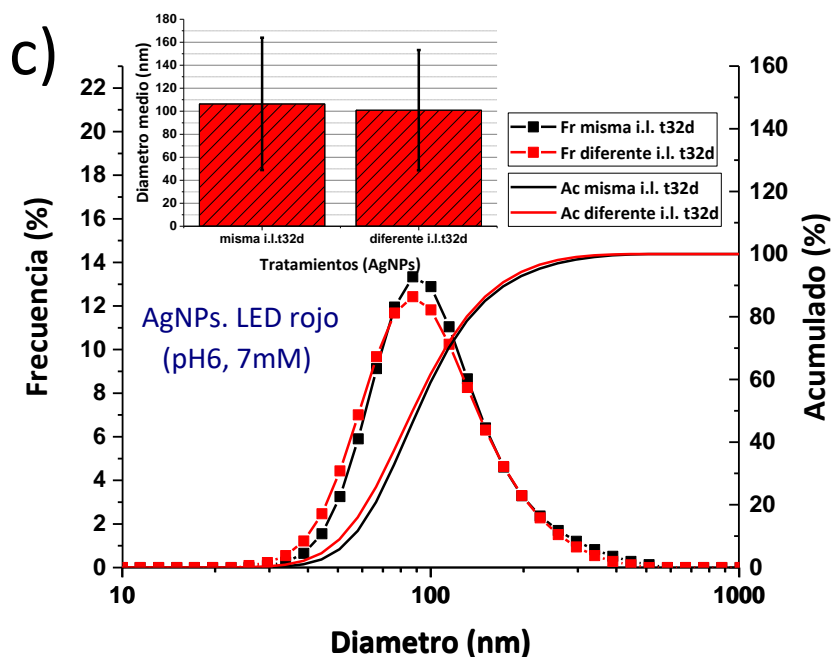


Nota: Distribución del diámetro de AgNPs sintetizadas a pH 6, 5 mM de AgNO₃, con una misma y diferente intensidad lumínica. Dentro de las gráficas se tiene un histograma que compara la distribución de los diámetros medios de la síntesis a una misma y diferente intensidad lumínica.

Figura 39

Comparación de distribución de tamaños de AgNPs con FdJ a 32 días. pH 6 y 7 mM.





Nota: Distribución del diámetro de AgNPs sintetizadas a pH 6, 7 mM de AgNO₃, con una misma y diferente intensidad lumínica. Dentro de las gráficas se tiene un histograma que compara la distribución de los diámetros medios de la síntesis a una misma y diferente intensidad lumínica.

Los resultados anteriores muestran una comparación entre los tratamientos a una misma y diferente intensidad lumínica con respecto a la distribución del tamaño de partículas a tiempo de 32 días de estabilidad, donde observamos que existen diferencias entre los tamaños de partículas, teniendo partículas más grandes para el caso de luminancia alterada para los tratamientos con LED azul y verde, mientras que no se observa gran variación para el LED rojo. Esta diferencia se explica más claramente si utilizamos los datos de la Tabla 2 y Tabla 4, donde observamos una clara diferencia en las áreas de absorbancia de AgNPs, por ejemplo en LED azul a una misma luminancia tenemos un área de 410.07 mientras que a luminancia atenuada tenemos un área de 237.67, lo que se ve reflejado en el tamaño de las AgNPs, esto se debe a que la absorción de luz por las nanopartículas en diferentes longitudes de onda proporciona una indicación del tamaño de

partícula, mientras que la amplitud de los picos significa la distribución del tamaño de partícula (Bhaduri et al., 2013). Por lo que, a mayor absorbancia en los picos característicos de las AgNPs tendremos menor tamaño de partículas.

Formas de Nanopartículas de Plata Utilizando Extracto Vegetal

Figura 40

Distribución de las formas de AgNPs con FdJ. Todos los tratamientos.

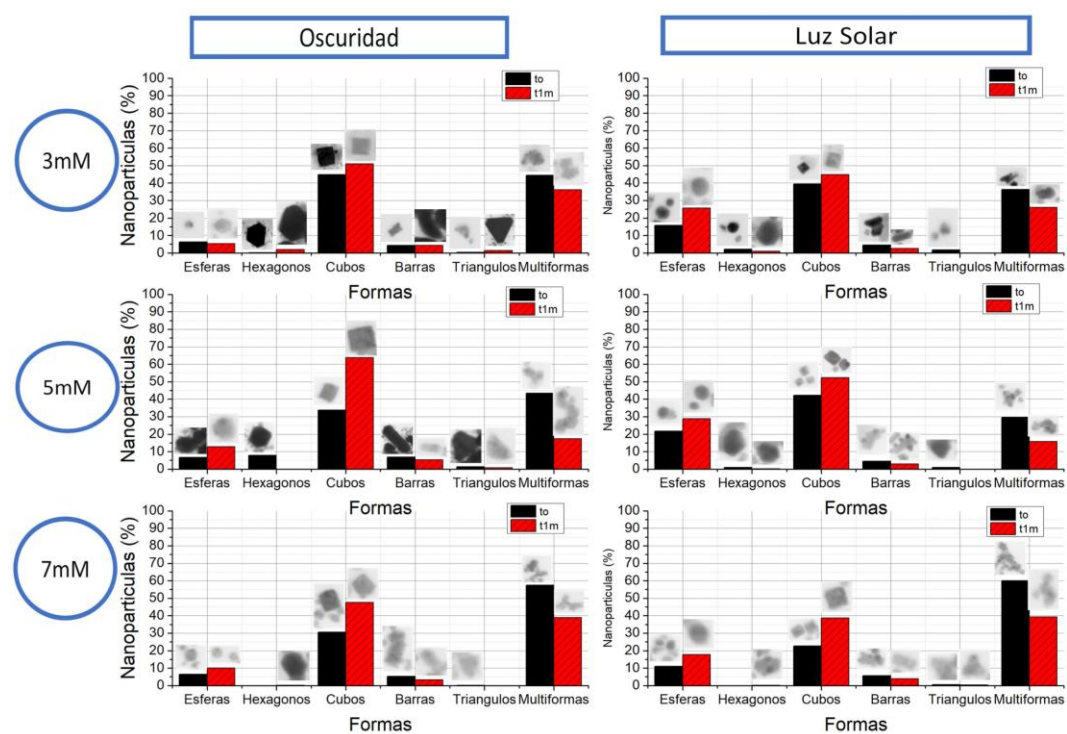
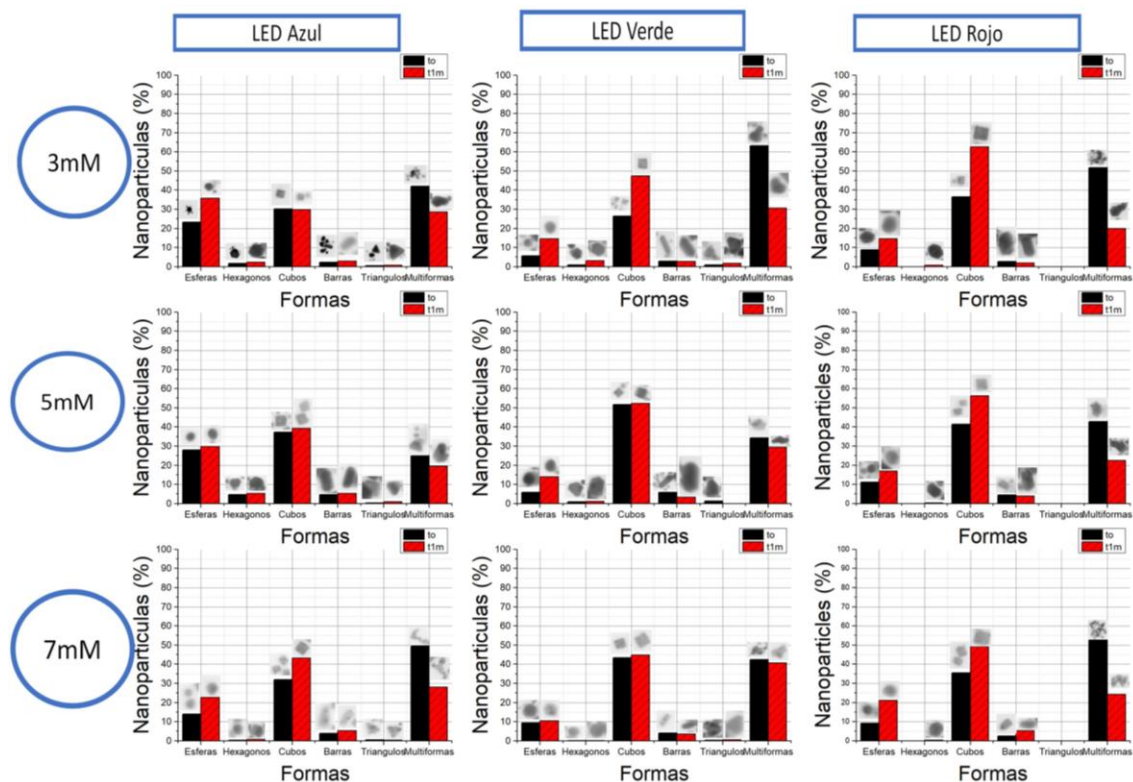


Figura 40

Distribución de las formas de AgNPs con FdJ. Todos los tratamientos.



Nota: El gráfico muestra histogramas con el porcentaje de distribución de las diferentes formas de AgNPs con FdJ a una misma intensidad lumínica encontradas en las imágenes STEM para todos los tratamientos, a tiempo 0 días y 32 días de estabilidad. En la parte superior de cada barra se encuentra una fotografía de las AgNPs más características.

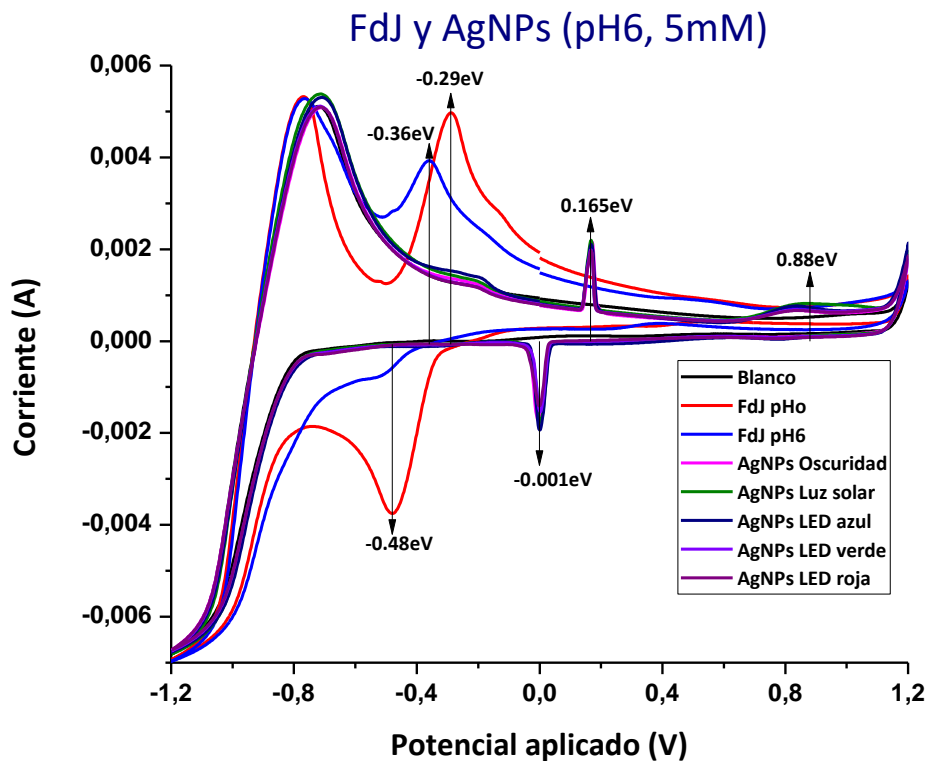
Como podemos observar en los histogramas, presentados en la Figura 40, las formas de AgNPs más típicas en los tratamientos son las cúbicas y las esféricas, las cuales aumentan con el tiempo, mientras que las AgNPs que presentan formas no definidas (Multiforme) disminuyen con el tiempo, de la misma forma se encontraron nanopartículas en menor proporción con forma hexagonal, triangular y barras. Donde los tratamientos con luz solar y LED azul muestran una

distribución más uniforme en su forma y sin mucha variación en las mismas. En diferentes estudios de AgNPs con FdJ se ha encontrado formas hexagonales, triangulares y multiformes, donde se presentaban con un mayor porcentaje las formas esféricas (Islam et al., 2018; Kamal & Nath, 2016).

Voltamperometría Cíclica de Nanopartículas de Plata y del Extracto Vegetal

Figura 41

Voltamperograma del extracto de FdJ y AgNPs sintetizados bajo irradiación UV-Vis.



Nota: El gráfico muestra los voltamperogramas para el extracto de FdJ a pH 1.44 y 6, las AgNPs sintetizadas bajo irradiación UV-Vis, con su respectivo blanco de KCl 0.1 M.

Como podemos observar en la Figura 41, el extracto de FdJ a pH 1.44 exhibe un sistema de picos de reducción a -0.48 eV y oxidación a -0.29 eV, propios de las antocianinas que componen el extracto, por otra parte, cuando el extracto es elevado a pH 6 este únicamente exhibe un pico de oxidación a -0.36 eV, esto debido a que las antocianinas presentes en el extracto a pH 6 para nuestro caso es susceptible a la oxidación, lo que no impulsa el proceso de síntesis químico de AgNPs al no ser un agente altamente reductor, necesitando de otra fuente de energía para completar el proceso de formación, demostrando que la irradiación tiene una fuerte influencia en nuestro proceso. Por otra parte, observamos que las AgNPs exhiben los mismos picos sin importar la irradiación usada o si está en oscuridad, los cuales nos muestran la reducción de Ag^+ a Ag_0 del AgNO_3 , observándose los picos de reducción a -0.001 eV y oxidación a 0.165 eV, dicho compuesto se formó debido al proceso de oxidación y reducción de los extractos, adicionalmente también podemos observar la ligera formación de un pico de oxidación a 0.88 eV, que denota la ligera presencia de óxidos del proceso total en pequeña cantidad lo que nos sugiere que estas AgNPs son resistentes a la radiación solar (Arroyo et al., 2020).

Capítulo 5: Conclusiones

La síntesis de nanopartículas de plata por el método químico de óxido-reducción utilizando extracto de Flor de Jamaica se obtiene a partir de pHs mayores a 7.

Se encontró con un $p < 0.01$ que la utilización de la irradiación con luz solar y longitudes de onda primaria (azul, verde y rojo) proveen la energía de activación necesaria para lograr obtener nanopartículas de plata con extractos vegetales de forma y tamaño consistentes. Estableciendo que las mejores condiciones para realizar la síntesis de las nanopartículas bajo irradiación fueron: concentración del extracto, 100 mg/mL; pH ~ 6 ; temperatura 20-22 °C; mientras que la irradiación UV-Vis, la concentración de AgNO_3 dependerán del tipo de nanopartículas que se quiera obtener.

El tamaño de las nanopartículas depende de las concentraciones de nitrato de plata, siendo necesario determinar una concentración óptima para cada proceso de síntesis verde, en esta investigación se encontró que las nanopartículas sintetizadas bajo irradiación UV-Vis obtienen un tamaño de AgNPs de ~ 20 nm en STEM, siendo éstas las más estables hasta 32 días, después de irradiación. Donde a concentraciones más altas de nitrato de plata se encontró un aumento en el tamaño de partículas, posiblemente causado por las aglomeraciones entre ellas.

La irradiación UV-Vis puede ser un factor que determine la forma de las nanopartículas de plata, ya que en esta investigación se encontró un porcentaje de ~ 40 % de AgNPs con forma cúbica respecto a otras formas obtenidas, a diferencia de otras investigaciones con síntesis REDOX, donde la prevalencia era de AgNPs fue esférica.

El análisis electroquímico mostró que no existe diferencia en la reducción de Ag^+ a Ag_0 en la síntesis bajo irradiación UV-Vis y la síntesis química (oscuridad), donde únicamente se observó la formación de óxidos en pequeña cantidad, lo que nos sugiere que estas AgNPs son resistentes a la radiación solar.

Capítulo 6: Recomendaciones

Complementar el estudio de caracterización de AgNPs empleando otras técnicas, como FTIR, XPS y XRD, para observar la estructura química; y TEM para confirmar los tamaños y formas.

Realizar ensayos a intensidad lumínica más alta, para poder obtener tiempos de síntesis máxima más bajos e identificar la potencia máxima donde los extractos vegetales no se degraden.

Debido a que las nanopartículas pueden ser sintetizadas de mejor manera con luz azul se recomienda realizar síntesis con longitudes de onda UV-A, posiblemente las nanopartículas puedan absorber este tipo de irradiación lo que proporcionaría un potencial para ser usado en la industria de la dermofarmacia.

Capítulo 7: Bibliografía

- Abou, K., Eftaiha, A., Al-Warthan, A., & Ammar, R. (2010). Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 3(3), 135-140. doi:10.1016/j.arabjc.2010.04.008
- Abril, N., Bárcena, A., Fernández, E., Galván, A., Jorrín, J., Peinado, J., . . . Túnez, I. (2010). *Espectrofotetría : Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*. Universidad de Córdoba, Madrid, España. Obtenido de https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf
- Achir, N., Sinela, A., Mertz, C., Fulcrand, H., & Dornier, M. (2018). Monitoring anthocyanin degradation in Hibiscus sabdariffa extracts with multicurve resolution on spectral measurement during storage. *Food Chemistry*, 271, 536-542. doi:10.1016/j.foodchem.2018.07.209
- Allafchian, A., Mirahmadi-Zare, S., Jalali, S., Hashemi, S., & Vahabi, M. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using phlomis leaf extract and investigation of their antibacterial activity. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 6, 129–135. doi:10.1007/s40097-016-0187-0
- Alonso, J. (2016). *Prácticas con técnicas instrumentales de análisis físico-químico en laboratorios industriales*. Universidad Politécnica de Madrid - Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Madrid, España. Obtenido de http://oa.upm.es/42341/1/JOSE_VICENTE_ALONSO_FELIPE.pdf
- Arroyo, G. (2018). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata a partir del extracto de fruto de carrasquilla (Berberis hallii) y evaluación de su actividad fotocatalítica*. (Tesis de Grado). Universidad de las Fuerzas Armadas, Sangolquí, Ecuador.
- Arroyo, G., Madrid, A., Gavilanes, A., Naranjo, B., Debut, A., Arias, M., & Angulo, Y. (2020). Green synthesis of silver nanoparticles for application in cosmetics. *Journal of Environmental Science and Health*, 55(11), 1304-1320. doi:10.1080/10934529.2020.1790953

- Aydin, R., & Özer, U. (2004). Potentiometric and Spectroscopic Studies on Yttrium(III) Complexes of Dihydroxybenzoic Acids. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 52(1), 33-37. doi:10.1248/cpb.52.33
- Baeza, A., & García, A. (2011). *Principios de electroquímica analítica*. Colección de documentos de apoyo de la Universidad Nacional Autónoma de México, México. Obtenido de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/DOC_APOY_FUNDAMENTOS_ELECTROANALITICA_2011_16333.pdf
- Bansal, S., & Malhotra, R. (2016). Nanoscale-shape-mediated coupling between temperature and densification in intense pulsed light sintering. *IOP Publishing*, 27, 16. doi:10.1088/0957-4484/27/49/495602
- Benavides, H. (2010). *Información técnica sobre la radiación ultravioleta, el índice UV y su pronóstico*. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales - IDEAM-METEO/001-2010, Colombia. Obtenido de <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/022454/NotatecnicaIUVPaginaWEBfinal.pdf>
- Bhaduri, G., Littlea, R., Khomanec, R., Lokhande, S., Kulkarni, B., Mendis, B., & Siller, L. (2013). Green synthesis of silver nanoparticles using sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 258, 1-9. doi:10.1016/j.jphotochem.2013.02.015
- Blázquez, M. (2018). *Nanotecnología en Dermofarmacia*. (Tesis de Grado). Universidad Complutense, Madrid, España. Obtenido de <http://147.96.70.122/Web/TFG/TFG/Memoria/MARGARITA%20BLAZQUEZ%20ARIZA.pdf>
- Cárdenas, I. (2015). *Respuesta del cultivo de jamaica (Hibiscus sabdariffa L.) a la fertilización foliar complementaria con tres bioestimulantes a tres dosis en la parroquia Teniente Hugo Ortiz*. (Tesis de Grado). Universidad Central del Ecuador. Obtenido de <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/4542/1/T-UCE-0004-8.pdf>
- Caro, F., Machuca, M., & Flores, E. (2012). *El cultivo de jamaica en Nayarit: (Hibiscus sabdariffa L.)*. Nayarit, México: Universidad Autónoma de Nayarit.

- Cháme, K. (2013). *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas*. (Tesis de Grado). Centro de Investigaciones en Optica, A.C., México. Obtenido de <https://bibliotecas.cio.mx/tesis/15611.pdf>
- Cid, S., & Guerrero, J. (2012). Propiedades funcionales de la Jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.). *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 6(2), 47-63.
- Colina, A. (2016). *Análisis fitoquímico, determinación cualitativa y cuantitativa de flavonoides y taninos, actividad antioxidante, antimicrobiana de las hojas de "Muehlenbeckia hastulata (J.E.Sm) I.M. Johnst" de la zona de Yucay (Cusco)*. (Tesis de Grado). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú. Obtenido de <https://core.ac.uk/download/pdf/323351821.pdf>
- Cuadros, A., Casañas, R., San Martín, E., & Yañes, J. (2014). Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas. *Latin-American Journal of Physics Education*, 8(4), 4314 1-5.
- Díaz del Castillo, F. (2012). *Introducción a los nanomateriales*. Universidad Nacional Autónoma de México - Lecturas de Ingeniería, Cuautitlán Izcalli, México. Obtenido de http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/Introduccion%20a%20los%20nanomateriales.pdf
- Eunjoo, B., Hee, P., Junsu, P., Jeyong, Y., Younghun, K., Kyunghee, C., & Jongheop, Y. (2011). Effect of Chemical Stabilizers in Silver Nanoparticle Suspensions on Nanotoxicity. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32(2), 613-619. doi:10.5012/bkcs.2011.32.2.613
- García, M. (2016). *Apuntes para Espectrometría de Radiación Ultravioleta Visible (UV/VIS)*. (Tesis de Posgrado). Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México. Obtenido de <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/68318/secme-1814.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Giudice, F. (2016). *Caracterización estructural de liposomas y su interacción con moléculas anfifílicas de interés farmacológico*. (Tesis Doctoral). Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina. Obtenido de

https://www.researchgate.net/publication/319300998_Caracterizacion_estructural_de_liposomas_y_su_interaccion_con_moleculas_anfifilicas_de_interes_farmacologico

- Gómez, M. (2018). Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde. *Repertorio de Medicina y Cirugía*, 27(2), 75-80. doi:10.31260/RepertMedCir.v27n2.2018.191
- Grande, A. (2007). Nanotecnología Y Nanopartículas Magnéticas. *La Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas Y Naturales*, 101, 321–327.
- Haiss, W., Thanh, N., Aveyard, J., & Fernig, D. (2007). Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectr. *Analytical chemistry*, 79(11), 4215-4221. doi:10.1021/ac0702084
- Hernando, A., Crespo, P., & García, M. (2005). Metallic Magnetic Nanoparticles. *The Scientific World JOURNAL*, 5, 972–1001. doi:10.1100/tsw.2005.121
- Hwang, H.-J., & Malhotra, R. (2018). Shape-Tuned Junction Resistivity and Self-Damping Dynamics in Intense Pulsed Light Sintering of Silver Nanostructure Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3536-3546. doi:10.1021/acsami.8b17644
- Hwang, H.-J., Zeng, C., Pan, C., Dexter, M., Malhotra, R., & Chang, C.-h. (2020). Tuning electronic and photocatalytic properties in pulsed light synthesis of Cu₂ZnSnS₄ films from CuS-ZnS-SnS nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 122, 11. doi:10.1016/j.materresbull.2019.110645
- Islam, M., Yesmin, R., Ali, H., Polash, A., Karmakar, C., Habib, R., . . . Yeasmin, T. (2018). Antineoplastic Properties of Phyto-synthesized Silver Nanoparticles from Hibiscus Sabdariffa Linn. Bark Extract. *Central Asian Journal of Medical Sciences*, 4(4), 281-292. doi:10.24079/CAJMS.2018.12.006
- Kamal, N., & Nath, J. (2016). Hibiscus sabdariffa L. leaf extract mediated green synthesis of silver nanoparticles and its use in catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 47(5), 788-793. doi:10.1080/15533174.2016.1218506
- Kumar, B., Angulo, Y., Smita, K., Cumbal, L., & Debut, A. (2016). Capuli cherry-mediated green synthesis of silver nanoparticles under white solar and blue LED light. *Particuology*, 24, 123–128. doi:10.1016/j.partic.2015.05.005

- Lock, O. (2016). *Investigación Fitoquímica. Métodos en el estudio de productos naturales*. Perú: Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Madrid, A. (2017). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata a partir de varios extractos pigmentados de dos plantas para su aplicación en celdas solares híbridas*. (Tesis de Grado). Universidad de las Fuerzas Armadas - ESPE, Sangolquí, Ecuador. Obtenido de <http://repositorio.espe.edu.ec/handle/21000/12797>
- Makarov, V., Love, A., Sinitsyna, O., Makarova, S., Yaminsky, I., Taliansky, M., & Kalinina, N. (2014). "Green" Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. *Acta naturae*, 6(1), 35-44.
- Marín, S., & Mejía, C. (2012). *Extracción de colorante a partir de la Flor de Jamaica*. (Tesis de Grado). Universidad Nacional de Ingeniería, Managua, Nicaragua. Obtenido de <http://ribuni.uni.edu.ni/619/1/37975.pdf>
- Mohammadlou, M., Maghsoudi, H., & Jafarizadeh, H. (2016). A review on green silver nanoparticles based on plants: Synthesis, potential applications and eco-friendly approach. *International Food Research Journal*, 23(2), 446-463.
- Nazeef, M., Shivhare, K. N., Ali, S., Ansari, K., Ansari, M. D., Tiwari, S. K., . . . Siddiqui, I. (2019). Visible-light-promoted CN and CS bonds formation: A catalyst and solvent-free photochemical approach for the synthesis of 1,3-thiazolidin-4-ones. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 390, 112-147. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.112347
- Owoade, A., Adetutu, A., & Olorunnisola, O. (2019). A review of chemical constituents and pharmacological properties of Hibiscus sabdariffa L. *International Journal of Current Research in Biosciences and Plant Biology*, 6(4), 42-51. doi:10.20546/ijcrbp.2019.604.006
- Power, M. (2012). *Homemade pH Indicator – DIY Experiments*. mylespower. Obtenido de <https://mylespower.co.uk/2012/04/06/homemade-ph-indicator/#prettyPhoto>
- Ruano, M. (2013). *Fabricación de nanopartículas metálicas por métodos físicos con tamaño, composición química y estructura controlados. Nanopartículas de Co, Au, Ag, aleación Ag-Au y Ag-Au-Pd, y Ag @ Au*. (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid,

España. Obtenido de <http://digital.csic.es/bitstream/10261/107956/1/M. M. Ruano - Tesis Doctoral - L. Martínez, Y. Huttel - Tutora Pilar Prieto.pdf>

- Salinas, Y., Zúñiga, A., Jiménez, L., Serrano, V., & Sánchez, C. (2012). Color en cálices de jamaica (*hibiscus sabdariffa* L.) y su relación con características fisicoquímicas de sus extractos acuosos. *Chapingo Serie Horticultura*, 18(3), 395-407. doi:10.5154/r.rchsh.2011.08.038
- Shick, J., Lesser, M., & Jokiel, P. (1996). Effects of ultraviolet radiation on corals and other coral reef organisms. *Global Change Biology*, 2(6), 527–545. doi:10.1111/j.1365-2486.1996.tb00065.x
- Srikar, S., Giri, D., Pal, D., Mishra, P., & Upadhyay, S. (2016). Light Induced Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Aqueous Extract of *Prunus amygdalus*. *Light Induced Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Aqueous Extract of Prunus amygdalus*, 6, 26-33. doi:10.4236/gsc.2016.61003
- Stael, C., Cruz, R., Naranjo, B., Debut, A., & Angulo, Y. (2018). Improvement of Cochineal Extract (*Dactylopius coccus* Costa) Properties Based on the Green Synthesis of Silver Nanoparticles for Application in Organic Devices. *Journal of Nanotechnology*, 11. doi:10.1155/2018/3751419
- Téllez, G., Morales, R., Olea, O., Sánchez, V., Trujillo, J., Varela, V., & Vilchis, R. (2013). *Nanoestructuras metálicas - síntesis, caracterización y aplicaciones*. México D. F.: Reverté.
- Toshima, N., & Yonezawa, T. (1998). Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*, 22(11), 1179–1201. doi:10.1039/A805753B
- Tsaia, P., McIntosh, J., Pearce, P., Camden, B., & Jordan, B. (2002). Anthocyanin and antioxidant capacity in Roselle (*Hibiscus Sabdariffa* L.) extract. *Food Research International*, 35, 351–356. doi:10.1016/S0963-9969(01)00129-6
- Vijay, K., Daraksha, B., Sweta, M., Devendra, K., & Syed, H. (2016). Sunlight-induced green synthesis of silver nanoparticles using aqueous leaf extract of *Polyalthia longifolia* and its antioxidant activity. *Materials Letters*, 181, 371-377. doi:10.1016/j.matlet.2016.05.097
- Yang, Y., Wei, M., Ting-Chia, H., & Lee, S. (2014). Extraction of protocatechuic acid from *Scutellaria barbata* D. Don using supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 81, 55-66. doi:10.1016/j.supflu.2013.04.007

Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño.
Mundo Nano, 5(1), 69-81. doi:10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167