



# ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**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  
INGENIERA EN BIOTECNOLOGÍA**

**AUTOR:**

MADRID SANI ALISON TATIANA

**TEMA:**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA A  
PARTIR DE VARIOS EXTRACTOS PIGMENTADOS DE DOS PLANTAS PARA  
SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES HÍBRIDAS”**

**DIRECTORA: DRA. NARANJO PUENTE BLANCA**

**SANGOLQUÍ, 01 de Febrero de 2017**



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA Y DE LA AGRICULTURA

CARRERA DE INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA

### CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación **“Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata a partir de varios extractos pigmentados de dos plantas para su aplicación en celdas solares híbridas”** realizado por la señorita **MADRID SANI ALISON TATIANA** ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar la señorita **MADRID SANI ALISON TATIANA** para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 01 de Febrero del 2017.

---

Dra. Blanca Naranjo

**DIRECTORA**



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA Y DE LA AGRICULTURA

CARRERA DE INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA

### AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **MADRID SANI ALISON TATIANA**, con cédula de identidad N° 1720332814, declaro que este trabajo de titulación **“Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata a partir de varios extractos pigmentados de dos plantas para su aplicación en celdas solares híbridas”** ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Sangolquí, 01 de Febrero del 2017.

A handwritten signature in blue ink, which appears to read 'Alison M.', is positioned above a horizontal line.

Alison Tatiana Madrid Sani



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA Y DE LA AGRICULTURA

CARRERA DE INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA

### AUTORIZACIÓN

Yo, **MADRID SANI ALISON TATIANA**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación **“Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata a partir de varios extractos pigmentados de dos plantas para su aplicación en celdas solares híbridas”** cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Sangolquí, 01 de Febrero del 2017.

A handwritten signature in blue ink, which appears to read 'Alison M.', is written over a horizontal line.

Alison Tatiana Madrid Sani

## AGRADECIMIENTOS

Al personal del Laboratorio del Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CENCINAT) al Dr. Alexis Debut y al Dr. Carlos Arroyo, especialmente a mi mentora Yolanda Angulo, Ph.D., por brindarme la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo y aprender de ella durante 10 meses. Agradezco su confianza, apoyo y paciencia en mi etapa de aprendizaje.

A la Dra. Blanca Naranjo docente de la Universidad de las Fuerzas Armadas – ESPE, quien accedió a ser el evaluador principal de mi proyecto de titulación. Su guía y colaboración fortalecen este trabajo.

A la Ing. Andrea Vaca, técnica del laboratorio de caracterización de nanomateriales, quien me ayudó con las imágenes del microscopio electrónico de barrido en modo de transmisión, gracias por su colaboración y su gran amistad.

A los grandes científicos de la Universidad Católica de Río de Janeiro-Brasil, quienes me guiaron y me ayudaron con el manejo de equipos con tecnología de punta, especialmente a Marco Cremona, Ph.D., quien me brindó su conocimiento para fortalecer los resultados del presente proyecto.

Al personal docente y administrativo de la Carrera de Ingeniería en Biotecnología, quienes me formaron como profesional y quienes cultivaron en mí el orgullo y el placer de ser una excelente científica.

## DEDICATORIA

### *A mis padres*

Quienes son el pilar fundamental en todo lo que soy, siempre me apoyaron a lo largo de mi formación profesional gracias por sus consejos, comprensión, ayuda en los momentos difíciles, pero más que nada, gracias por su amor. Me han dado todo, me han formado como una gran persona, siendo su reflejo hoy en día. Todo se los debo a ustedes.

### *A mi hermana*

Por ser mi amiga, mi confidente y estar siempre presente, te adoro Karen.

### *A Danilo y Mateo*

Su gran amor me fortalece para alcanzar mis sueños, los amo con todo mi corazón.

### *A mis amigos*

Que nos apoyamos mutuamente en nuestra formación, los mejores momentos vividos han sido en la Universidad, nunca los olvidaré.

### *A mis profesores*

Gracias por su tiempo, por su apoyo así como por la sabiduría que me transmitieron en el desarrollo de mi carrera.

*“El secreto de la existencia no consiste solamente en vivir, sino en saber para qué se vive”.* **Fiodor Dostoievski.**

## TABLA DE CONTENIDO

CERTIFICACIÓN .....	ii
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD .....	iii
AUTORIZACIÓN.....	iv
AGRADECIMIENTOS.....	v
DEDICATORIA .....	vi
ÍNDICE DE TABLAS .....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
LISTADO DE ABREVIATURAS .....	xiv
RESUMEN .....	xv
ABSTRACT.....	xvi
<b>CAPÍTULO 1 : INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1. <i>Formulación del problema</i> .....	1
1.2. <i>Justificación del problema</i> .....	2
1.3. <i>Objetivos</i> .....	4
1.3.1.    Objetivo General .....	4
1.3.2.    Objetivos Específicos.....	4
<b>CAPÍTULO 2 : MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>6</b>
2.1. <i>Extractos de especies vegetales</i> .....	6
2.2. <i>Metabolitos secundarios</i> .....	6
2.3. <i>Clasificación de los metabolitos secundarios</i> .....	6
2.3.1 Compuestos fenólicos .....	7
2.3.1.1 Antocianinas.....	8
2.3.1.2 Efecto del pH en las antocianinas .....	9
2.3.2 Terpenoides.....	9
2.3.3 Alcaloides 10	
2.4. <i>Extracción de metabolitos secundarios</i> . ....	11

2.5.	<i>Pelargonium domesticum</i> .....	11
2.5.1	Distribución geográfica .....	12
2.5.2	Composición Química .....	12
2.5.3	Utilidad .....	13
2.6.	<i>Vitis vinifera</i> .....	13
2.6.1.	Distribución geográfica .....	14
2.6.2.	Composición Química .....	15
2.6.3.	Utilidad .....	16
2.7.	<i>Nanopartículas de Plata (AgNPs)</i> .....	17
2.7.1.	Generalidades .....	17
2.7.2	Síntesis Verde de Nanopartículas .....	18
2.7.3	Estabilidad de las AgNPs .....	19
2.7.4	Aplicaciones .....	20
2.8.	<i>Caracterización de AgNPs</i> .....	20
2.8.1	Epectrofotometría ULTRAVIOLETA-VISIBLE .....	20
2.8.2	Dispersión de Luz Dinámica (DLS) .....	22
2.8.3	Microscopía Electrónica de barrido en modo de transmisión (STEM).....	23
2.9.	<i>Voltametría Cíclica</i> .....	25
2.10.	<i>Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	26
<b>CAPÍTULO 3 : MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>		<b>28</b>
3.1	<i>Participantes</i> .....	28
3.1.1	Instituciones .....	28
3.1.2	Colaboradores Científicos .....	28
3.2	<i>Periodo de investigación</i> .....	28
3.3	<i>Recolección del material vegetal</i> .....	28
3.4	<i>Obtención de los extractos de muestras vegetales</i> .....	29
3.5	<i>Síntesis de nanopartículas de plata usando extractos vegetales como agentes reductores</i> .....	30
3.6	<i>Caracterización de AgNPs</i> .....	31
3.6.1	Análisis Espectrofotométrico Ultra Violeta-VISIBLE .....	31
3.6.2.	Microscopía Electrónica de barrido en modo de transmisión (STEM). .....	33
3.6.2.1	Preparación de las muestras .....	33
3.6.2.2	Medición de las muestras .....	33
3.6.3	Dispersión de Luz Dinámica (DLS) .....	34
3.6.3.1	Preparación de las muestras .....	34
3.6.3.2	Medición de las muestras .....	34
3.7	<i>Voltametría Cíclica</i> .....	35
3.7.1	Estandarización del purgado .....	35
3.7.2	Medición de las muestras .....	36
3.8	<i>Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier</i> .....	37
3.8.1	Preparación de las muestras .....	37
3.8.2	Medición de las muestras en el equipo (FTIR) .....	37
<b>CAPÍTULO 4 : RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>		<b>39</b>

4.1.	<i>Obtención de extractos pigmentados.</i>	39
4.2.	<i>Síntesis de AgNPs.</i>	40
4.3.	<i>Caracterización de nanopartículas de plata.</i>	41
4.3.1	Espectroscopía UV-VIS	42
4.3.1.1	Espectroscopía UV-VIS para extractos de <i>P. domesticum</i> y <i>V. vinifera</i> .	42
4.2.1.2	Espectroscopía UV-VIS para AgNPs de extractos de <i>P. domesticum</i> .	43
4.2.1.3	Espectroscopía UV-VIS para AgNPs con extractos de <i>V. vinifera</i> .	46
4.2.1	Microscopía electrónica de barrido en modo de transmisión (STEM)	49
4.2.2.1	Microfotografías de AgNPs con extracto de <i>P. domesticum</i> en (STEM).	50
4.2.2.2	Microfotografías de AgNPs con extracto de <i>V. vinifera</i> en (STEM)	51
4.2.2	Difracción de Luz Dinámica (DLS)	54
4.2.3.1	(DLS) para AgNPs con extracto de <i>P. domesticum</i> .	54
4.2.3.2	(DLS) para AgNPs con extracto de <i>V. vinifera</i> .	55
4.4.	<i>Voltametría cíclica.</i>	57
4.3.1	Voltametría cíclica con de AgNPs con extracto de <i>P. domesticum</i> .	57
4.3.2	Voltametría cíclica de AgNPs con extracto de <i>V. vinifera</i> .	58
4.5.	<i>Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).</i>	61
4.4.1	(FTIR) de AgNPs con extracto de <i>P. domesticum</i> .	61
4.4.2	(FTIR) de AgNPs con extracto de <i>V. vinifera</i> .	62
<b>CAPÍTULO 5 : CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>		<b>66</b>
5.1	<i>Conclusiones</i>	66
5.2	<i>Recomendaciones</i>	67
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>		<b>68</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principios activos y composición de la uva. ....	16
Tabla 2. Valores de longitud de onda, con su respectivo color que se absorbe y se refleja. ....	22
Tabla 3. Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo. ....	27
Tabla 4. Peso seco de las plantas de geranio y uva y cantidad de extracto obtenido. ....	29
Tabla 5. Condiciones de trabajo del rotavapor para eliminar el solvente macerado. ....	30
Tabla 6. Variables manipuladas para los extractos de <i>P. domesticum</i> y <i>V. vinífera</i> . ....	31
Tabla 7. Valores de medición para el espectrofotómetro UV-VIS. ....	32
Tabla 8. Datos de medición para el DLS. ....	35
Tabla 9. Datos de medición para Voltametría cíclica. ....	36
Tabla 10. Microfotografías de AgNPs con extracto de <i>P. domesticum</i> en (STEM) tomadas en diversas esquinas de la rejilla de cobre. ....	50
Tabla 11. Medidas de las AgNPs de <i>P. domesticum</i> con solución de $\text{AgNO}_3$ 0.8, 1 y 1.2 mM. ....	51
Tabla 12. Microfotografías de AgNPs con extracto de <i>V. vinífera</i> en (STEM) tomadas en diversas esquinas de la rejilla de cobre. ....	52
Tabla 13. Medidas de las AgNPs de <i>V. vinífera</i> con una solución de $\text{AgNO}_3$ para 0.8, 1 y 1.2 mM. ....	53
Tabla 14. Tamaño total de las AgNPs con extracto de <i>P. domesticum</i> observadas en STEM y DLS. ....	54
Tabla 15. Tamaño total de las AgNPs con extracto de <i>V. vinífera</i> observadas en STEM y DLS. ....	56
Tabla 16. Valores obtenidos para AgNPs con extracto de <i>P. domesticum</i> mediante voltametría Cíclica. ....	58
Tabla 17. Valores obtenidos para AgNPs con extracto de <i>V. vinífera</i> mediante voltametría Cíclica. ....	59

Tabla 18. Resultados de los espectros de Infrarrojo para los dos extractos. ....63

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Compuestos fenólicos de diversas plantas .....	7
Figura 2. Antocianinas más comunes en la naturaleza.....	8
Figura 3. Transformaciones moleculares en función del pH para la cianidina .....	9
Figura 4. Compuestos terpenoides presentes en diversas plantas.....	10
Figura 5. Composición de alcaloides en especies vegetales.....	10
Figura 6. Flores de <i>Pelargonium domesticum</i> .....	12
Figura 7. Fruto de <i>Vitis vinifera</i> .....	14
Figura 8. Distribución geográfica de <i>Vitis vinifera</i> en el mundo .....	15
Figura 9. Mecanismo de formación de nanopartículas de plata a partir de la reducción química en disolución de sal $\text{AgNO}_3$ .....	19
Figura 10. Espectro electromagnético .....	21
Figura 11. Dispersión de luz dinámica por partículas según sus tamaños relativos.....	23
Figura 12. Esquema de comparación de la formación de la imagen de un microscopio óptico, (TEM) y (SEM).....	24
Figura 13. Onda triangular (VC).....	26
Figura 14. Correlaciones en Espectroscopía Infrarroja (IR) .....	26
Figura 15. Rejilla de cobre y su distribución para enfocar las microfotografías. ....	34
Figura 16. Espectro de absorción de las flores de geranio ( <i>Pelargonium</i> <i>domesticum</i> y cáscara de uva ( <i>Vitis vinifera</i> ). ....	42
Figura 17. Espectro de absorción de AgNPs de extracto de <i>P. domesticum</i> con una solución de $\text{AgNO}_3$ 0.8 mM. ....	43
Figura 18. Espectro de absorción de AgNPs de extracto de <i>P. domesticum</i> con una solución de $\text{AgNO}_3$ 1 mM.....	44

Figura 19. Espectro de absorción de AgNPs de extracto de <i>P. domesticum</i> con una solución de AgNO <sub>3</sub> 1.2 mM.....	44
Figura 20. Estabilidad de AgNPs de extracto de <i>P. domesticum</i> con una solución de AgNO <sub>3</sub> 1.2 mM. ....	46
Figura 21. Espectro de absorción de AgNPs de extracto de <i>V. vinifera</i> con una solución de AgNO <sub>3</sub> 0.8 mM. ....	46
Figura 22. Espectro de absorción de AgNPs de extracto de <i>V. vinifera</i> con una solución de AgNO <sub>3</sub> 1 mM.....	47
Figura 23. Espectro de absorción de AgNPs de extracto de <i>V. vinifera</i> con una solución de AgNO <sub>3</sub> 1.2 mM.....	48
Figura 24. Estabilidad de AgNPs de extracto de <i>V. vinifera</i> con una solución de AgNO <sub>3</sub> 1.2 mM. ....	48
Figura 25. Esquema representativo del tamaño de nanopartículas con solución de AgNO <sub>3</sub> a 0.8, 1 y 1.2mM con extracto de <i>P. domesticum</i> .....	55
Figura 26. Esquema representativo del tamaño de nanopartículas para las soluciones de AgNO <sub>3</sub> 0.8, 1 y 1.2mM con extracto de <i>V. vinifera</i> . ....	56
Figura 27. Voltamperograma de AgNPs a diferentes concentraciones de nitrato de plata (AgNO <sub>3</sub> ) con extracto de <i>P. domesticum</i> . ....	57
Figura 28. Voltamperograma de AgNPs a diferentes concentraciones de nitrato de plata (AgNO <sub>3</sub> ) con extracto de <i>V. vinifera</i> .....	58
Figura 29. Bandas de (FTIR) de AgNPs con extracto de <i>P. domesticum</i> a 0 minutos de exposición a la lámpara solar. ....	61
Figura 30. Bandas de (FTIR) de AgNPs con extracto de <i>P. domesticum</i> a 24 horas de exposición a la lámpara solar.....	61
Figura 31. Bandas de (FTIR) de AgNPs con extracto de <i>V. vinifera</i> a 0 minutos de exposición a la lámpara solar ....	62
Figura 32. Bandas de (FTIR) de AgNPs con extracto de <i>V. vinifera</i> a 24 horas de exposición a la lámpara solar.....	62

**LISTADO DE ABREVIATURAS**

(AgNPs)	Nanopartículas de plata
(Ag)	Plata
(VC)	Voltametría Cíclica
P. domesticum	<i>Pelargonium domesticum</i>
V. Vinífera	<i>Vitis Vinífera</i>
(IR)	Infrarrojo
(nm)	Nanómetros
(mM)	Milimolar
(FTIR)	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
(STEM)	Microscopía Electrónica barrido en modo de transmisión
(UV-VIS)	UV-VISIBLE
(DLS)	Dispersión de luz dinámica
(AgNO <sub>3</sub> )	Nitrato de Plata
(WD)	Distancia de trabajo

## RESUMEN

En el presente estudio se desarrolló la biosíntesis de nanopartículas de plata (AgNPs) empleando como agentes reductores a los extractos de geranio (*Pelargonium domesticum*) y la cáscara de uva (*Vitis vinifera*) para la fabricación de dispositivos semiconductores orgánicos e híbridos. Las propiedades ópticas, morfológicas y electroquímicas de los compuestos orgánicos nanoestructurados fueron investigadas. Con un pH de 6.5 y 5.5 para geranio y uva, respectivamente fueron sintetizados a tres diferentes concentraciones de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ). Los espectros de absorción de los compuestos híbridos muestran un incremento en el rango de longitud de onda de 410 - 450 nm espectro característico de las AgNPs. El tiempo de incubación fue de 24 horas, tiempo suficiente para registrar una estabilidad de crecimiento de las AgNPs. El tamaño promedio de las nanopartículas observadas a mayor concentración de  $\text{AgNO}_3$  fue de 28.0 nm para *P. domesticum* y 12.4 nm para *V. vinifera*, mostrando una dispersión homogénea en todas las muestras. Los resultados electroquímicos registran diferentes bandas en la curva redox, que son característicos al grupo de los flavonoides presentes en los extractos, en la región anódica se observa una oxidación de los grupos hidroxilos y el pico característico de las AgNPs, en 0.15 eV. Los resultados obtenidos en los procesos de degradación se evaluaron con FTIR comprobándose los enlaces químicos que se rompen con respecto al tiempo de exposición a una lámpara solar, perdurando aquellos enlaces que se encuentran en anillos aromáticos. Se obtuvieron buenos espectros de absorción y potenciales eléctricos, características primordiales para la fabricación de celdas solares orgánicas.

**PALABRAS CLAVES:**  
**PIGMENTO NATURAL**  
**PELARGONIUM DOMESTICUM**  
**VITIS VINIFERA, NANOPARTÍCULAS**  
**DISPOSITIVOS ORGÁNICOS**

## ABSTRACT

In the present study the biosynthesis of silver nanoparticles (AgNPs) was developed using the germ extract (*Pelargonium domesticum*) and the grape skin (*Vitis vinifera*) for the production of organic and hybrid semiconductor devices. The optical, morphological and electrochemical properties of the nanostructured organic compounds were investigated. With a pH of 6.5 and 5.5 for geranium and grape, respectively were synthesized at three different concentrations of silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>). The absorption spectra of the hybrid compounds show an increase in the wavelength range of 410-450 nm characteristic spectrum of the AgNPs. The incubation time was 24 hours, sufficient time to record a growth stability of the AgNPs. The average size of the nanoparticles observed at the highest AgNO<sub>3</sub> concentration was 28.0 nm for *P. domesticum* and 12.4 nm for *V. vinifera*, showing a homogeneous dispersion in all samples. The electrochemical results show different bands in the redox curve, which are characteristic of the group of flavonoids present in the extracts; in the anodic region, oxidation of hydroxyl groups and the characteristic peak of AgNPs are observed in 0.15 eV. The results obtained in the degradation processes were evaluated with FTIR by checking the chemical bonds that are broken with respect to the time of exposure to a solar lamp, lasting those bonds that are in aromatic rings. Good absorption spectra and electrical potentials were obtained, primordial characteristics for the manufacture of organic solar cells.

**KEYWORDS:**  
**NATURAL PIGMENT**  
**PELARGONIUM DOMESTICUM**  
**VITIS VINIFERA, NANOPARTÍCULAS**  
**ORGANIC DEVICES.**

## CAPÍTULO 1 : INTRODUCCIÓN

### 1.1. Formulación del problema

Las plantas han sido utilizadas por el hombre a lo largo de muchos años como fuente para elaborar medicinas, conservantes, aromatizantes o pigmentos, el éxito de las plantas en la adaptación al ambiente terrestre fue gracias a la capacidad de producir compuestos fenólicos, siendo compuestos que se encargan de la protección de la planta, establecer el color de la flor o contribuir sustancialmente a los sabores y olores característicos de cada planta (A. Ávalos & Elena, 2009). Sin embargo, con el tiempo también aparecieron una gran diversidad de productos químicos nocivos al medio ambiente y en ciertos casos perjudiciales para la salud; es así como surge la necesidad de la sociedad a reemplazar los productos químicos por productos orgánicos naturales, volviéndose primordial el estudio de los diferentes extractos vegetales para diferentes aplicaciones (Ruiz, 2008).

En el caso de las nanopartículas, según (Luis & Avilés, 2011) han existido en el planeta por siglos, sin embargo son consideradas un descubrimiento de la ciencia moderna; respecto a sus primeros usos, se conoce que la plata (Ag) ha sido ampliamente utilizada desde hace miles de años en aplicaciones como la joyería, utensilios, fotografía, etc. Sus propiedades antimicrobianas ya se explotaban antiguamente con la medicina tradicional (Beiroa et al., 2015). La industria de la nanotecnología está sufriendo un rápido crecimiento dados los beneficios que se asocian a los nuevos nanomateriales, estos van a tener un importante impacto económico y científico, ya que son aplicables en una amplia variedad de áreas desde la ingeniería aeroespacial, la nano-electrónica hasta la remediación medioambiental y el cuidado de la salud (Elian et al., 2012).

Diversos métodos físicos y químicos han sido utilizados para síntesis de nanopartículas, técnicas físicas como: tecnologías en aerosol, litografía, ablación láser y campos ultrasónicos han sido usados exitosamente para producirlas, sin embargo son muy costosas ya que utilizan equipos poco accesibles y/o altas cantidades de energía. Por otra parte los métodos químicos involucran el uso de agentes reductores de origen sintético, como el borohidruro de sodio, citrato de sodio, entre otros, que actúan sobre iones metálicos para producir nanopartículas, además, agentes surfactantes para el control de la morfología y tamaño, así como de solventes orgánicos. Sin embargo, estos reactivos son usualmente nocivos para el humano y el ambiente. Por las razones ya mencionadas nace la necesidad de fabricar nanopartículas a partir de compuestos de origen biológico, como reductores y estabilizadores de su síntesis (López, 2013).

Estimaciones recientes indican que en los últimos años se produjo un crecimiento exponencial de productos que contienen nanomateriales, hasta el año 2010, se estimó que aproximadamente unos 1300 productos comerciales contenían nanomateriales, esperándose que en el transcurso de los próximos años la cantidad de productos incremente de manera significativa con varias aplicaciones como en el caso particular de celdas solares de tercera generación, que son utilizadas en casi todo el mundo (Woodrow Wilson database). Las celdas solares llegan a generar el 2,1% de la energía necesaria para mover al mundo, tal es el caso que, en la última década se ha incrementado la venta de paneles solares debido a la demanda de energía renovable, cada vez son menos costosas y más rentables, pues probablemente sea el futuro energético del planeta (Caviedes et al., 2014).

## **1.2. Justificación del problema**

La síntesis de nanopartículas es un campo que está despertando interés, ya que paulatinamente se ha descubierto una amplia variedad de

materiales que no solo mejoran algunas de sus propiedades sino que también pueden llegar a adquirir características innovadoras y presentar nuevas aplicaciones en los campos biomédicos, ópticos y electrónicos (García et al., 2015).

La necesidad de buscar procesos más económicos y amigables con el ambiente ha llevado a la implementación de la biotecnología, como una nueva herramienta en la investigación de nanopartículas, manteniendo las características principales de las mismas. La obtención de nanometales a partir de diferentes plantas, es un método nuevo y llamativo de síntesis (Vega & León, 2013).

Los métodos convencionales que se utilizan para la síntesis de nanopartículas emplean reactivos agresivos y nocivos para el ambiente, es así que hoy en día se utilizan procesos de biosíntesis que resulten inocuos para el ambiente con el uso de hojas, corteza de árboles, frutos, semillas, entre otros; los extractos obtenidos a partir de esta biomasa contienen antioxidantes, dentro de ellos los más importantes los compuestos polifenólicos y en menor medida azúcares reductores, bases nitrogenadas y aminoácidos. Esta alternativa de síntesis presenta varias ventajas con respecto a los métodos convencionales, ya que los niveles de toxicidad son bajos, no se emplean reactivos agresivos ni generan subproductos nocivos al ambiente (Ovallo, 2012). Por otro lado la matriz de los extractos actúa como un estabilizante que disminuye la agregación de las partículas metálicas formadas sin necesidad de añadir algún otro agente dispersante (Casa, 2015).

El diseño y desarrollo de nuevas formas de síntesis de nanopartículas tienen una importancia fundamental debido a las nuevas características físico-químicas que éstos ofrecen, tales como: aumento de la conductividad térmica o eléctrica, aumento de la resistencia y dureza de los materiales, aumento de la actividad catalítica y propiedades ópticas avanzadas, entre otras. De tal manera, debido a que, la demanda mundial de sistemas solares fotovoltaicos (FV) ha crecido en forma sostenida a lo largo de los últimos 20

años, la necesidad de energía eléctrica barata y eficaz en zonas aisladas es el principal impulsor de la industria FV hoy en día, convirtiéndose en la opción más económica para una serie de aplicaciones futuras con un suministro de energía en forma ambiental, sostenible y a largo plazo (Electric Western, 1992).

### **1.3. Objetivos**

#### **1.3.1. Objetivo General**

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de plata a partir de varios extractos pigmentados de plantas propias de la región para su aplicación en celdas solares híbridas.

#### **1.3.2. Objetivos Específicos**

- Obtener extractos pigmentados de varias plantas propias de la región por maceración con solventes polares.
- Biosintetizar nanopartículas de plata utilizando varios extractos pigmentados como agentes reductores.
- Caracterizar espectroscópicamente mediante UV-VISIBLE, Dispersión de luz dinámica (DLS) y morfológicamente mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de transmisión (STEM) a los diversos pigmentos nanoestructurados.
- Realizar ensayos de electroquímica de los pigmentos nanoestructurados para la localización de los potenciales redox mediante la técnica de voltametría cíclica.
- Analizar la degradación de los pigmentos nanoestructurados en función del tiempo a temperatura ambiente y a la exposición de luz UV empleando la técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

#### **1.4. Hipótesis**

Los pigmentos nanoestructurados tienen un óptimo espectro de absorción y un buen potencial eléctrico para la aplicación de celdas solares híbridas.

## **CAPÍTULO 2 : MARCO TEÓRICO**

### **2.1. Extractos de especies vegetales**

Los extractos se pueden obtener de diferentes partes de plantas, animales, etc., conteniendo en varios casos una gran cantidad de compuestos orgánicos que pueden tener varias aplicaciones en diversos campos como ópticos, electrónicos, moleculares, medicinales etc., estos consisten en la fracción no volátil de los principios activos, es decir, aquellos que por no ser volatilizables o ser inestables con la temperatura, no se pueden obtener mediante destilación, sino que se obtienen por medio de diversas técnicas, como la extracción con metanol, etanol, u otros solventes polares y apolares (Industrial & Arom, s. f.).

### **2.2. Metabolitos secundarios**

Los metabolitos secundarios son compuestos orgánicos que cumplen funciones que no resultan estrictamente vitales en los tejidos. Muchos de ellos son aprovechados por la planta que los sintetiza para interactuar con el medio, ya sea para atraer insectos y otros polinizadores, repeler predadores o seres dañinos, impedir la competencia con otras plantas, adaptarse a condiciones adversas de suelo o clima, etc. Es decir, que cumplen preferentemente funciones ecológicas (Ringuelet & Viña, 2013).

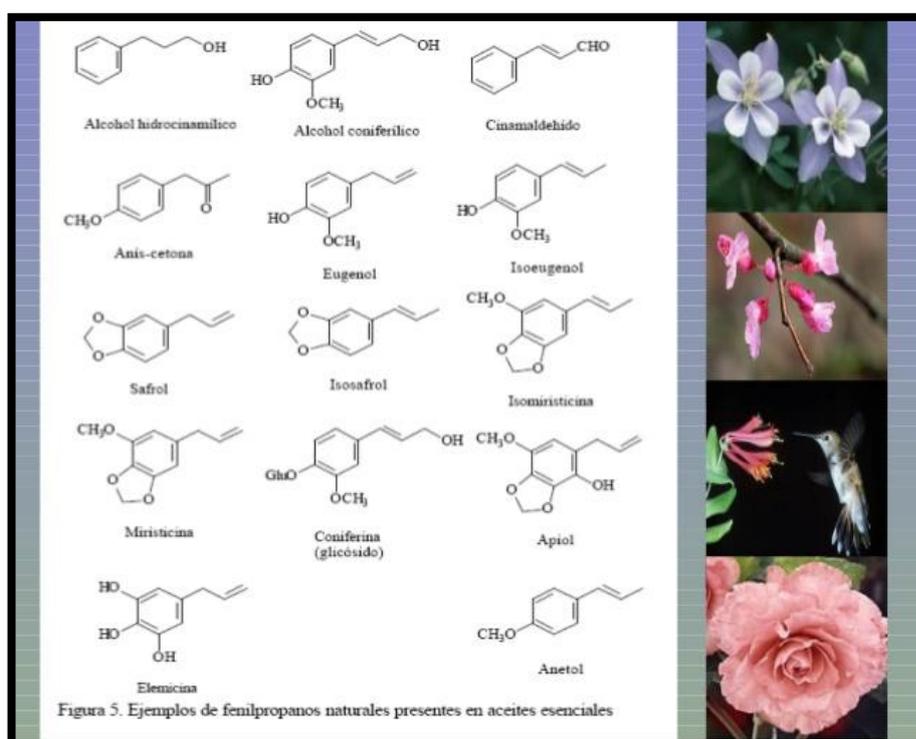
### **2.3. Clasificación de los metabolitos secundarios**

Estos compuestos se clasifican según el origen biosintético, características estructurales comunes y propiedades de solubilidad, dentro de ellos se encuentran:

### 2.3.1 Compuestos fenólicos

Son aquellos que tienen un grupo hidroxilo unido a uno o más anillos aromáticos en su estructura química, la mayoría hidrosolubles y derivados básicamente del ácido shikímico, sin embargo algunos fenoles provienen de la ruta poliquetídica y otros de biosíntesis mixtas (Ringuelet & Viña, 2013).

Además en este grupo se encuentran los polifenoles, siendo sus representantes los taninos, cumarinas y flavonoides. Estos últimos forman parte de una familia muy amplia de seis clases de compuestos fenólicos constituidos por pigmentos responsables de dar la coloración a la planta, hojas, flores o frutos como las antocianinas. Participan en la vida y metabolismo de la planta, cumpliendo con funciones de protección contra insectos, luz UV y grandes poderes antioxidantes (Escudero & Ureta, 2007).

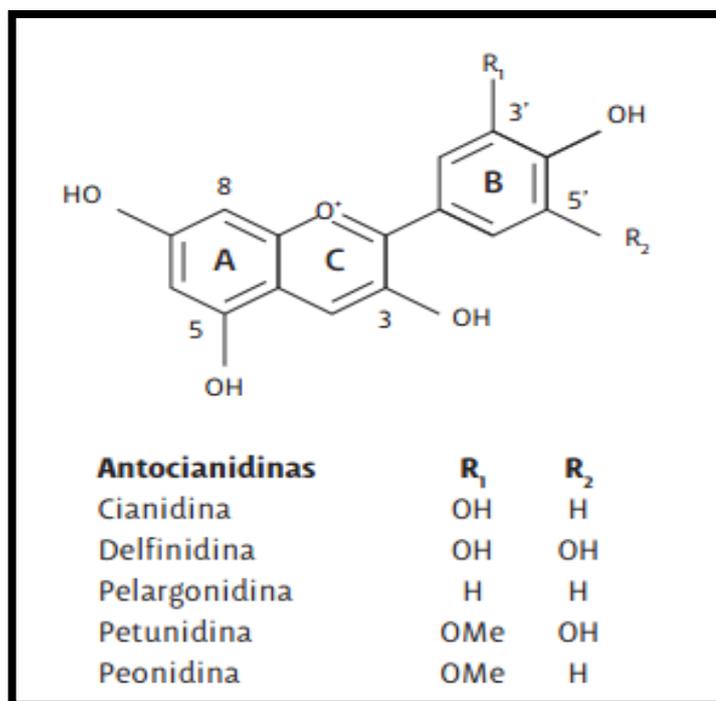


**Figura 1. Compuestos fenólicos de diversas plantas**  
Fuente:(Naranjo, 2012).

### 2.3.1.1 Antocianinas

Las antocianinas representan el grupo más importante de pigmentos hidrosolubles detectables en la región visible por el ojo humano y son responsables de la gama de colores que abarcan desde el rojo hasta el azul. Estos son glucósidos de las antocianidinas, están constituidas por una aglicona (antocianidina) unida a un azúcar por medio de un enlace glucosídico. La estructura química base de estas agliconas es el catión flavilio (Guerrero, 2015).

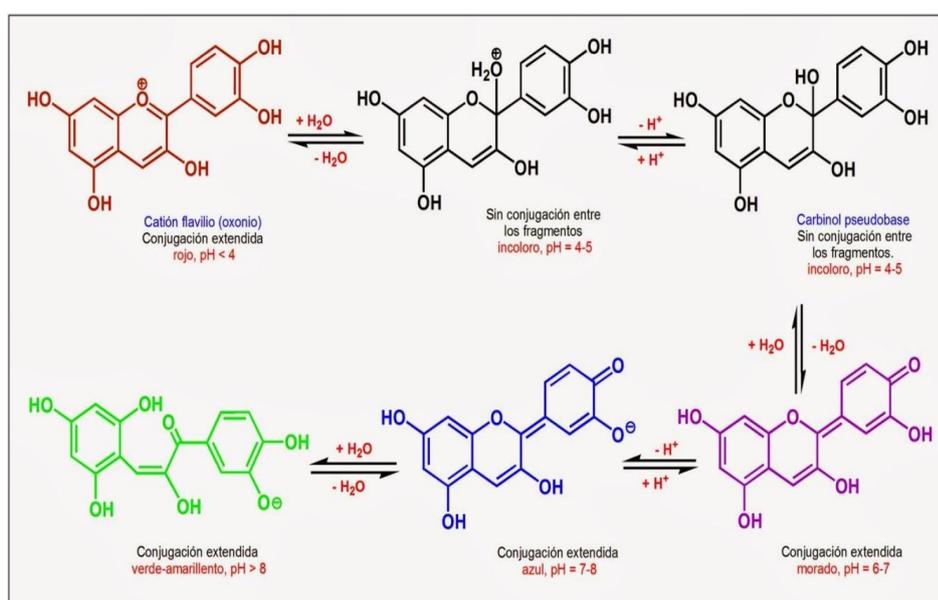
Se han reportado alrededor de 635 antocianinas diferentes, con varias estructuras base, en la Figura 2 se observa las variaciones estructurales del anillo B, que resultan en seis antocianinas más frecuentes presentes en plantas superiores, siendo muy parecidas entre sí, pero con diferentes sustituyentes (A. Ávalos & Elena, 2009).



**Figura 2. Antocianinas más comunes en la naturaleza**  
Fuente: (Estévez & Mosquera, 2009).

### 2.3.1.2 Efecto del pH en las antocianinas

El pH tiene efecto en la estructura de las antocianinas como se puede observar en la Figura 3, generando cambios en el color. Estas muestran mayor estabilidad en medios ácidos. A pH ácido la forma predominante es la del ión flavilio de color rojo, si se incrementa el pH, la pérdida de un protón genera la forma quinoidal de color azul (Devi, Saravanakumar, & Mohandas, 2012). Mientras que a pH básico el ión flavilio es susceptible al ataque nucleofílico por parte del agua, generando inicialmente la pseudobase incolora carbinol y posteriormente la chalcona, amarilla (Devi et al., 2012).

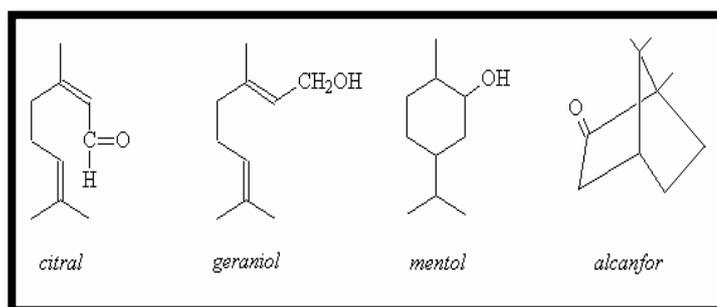


**Figura 3. Transformaciones moleculares en función del pH para la cianidina**

**Fuente: (Estévez & Mosquera, 2009).**

### 2.3.2 Terpenoides

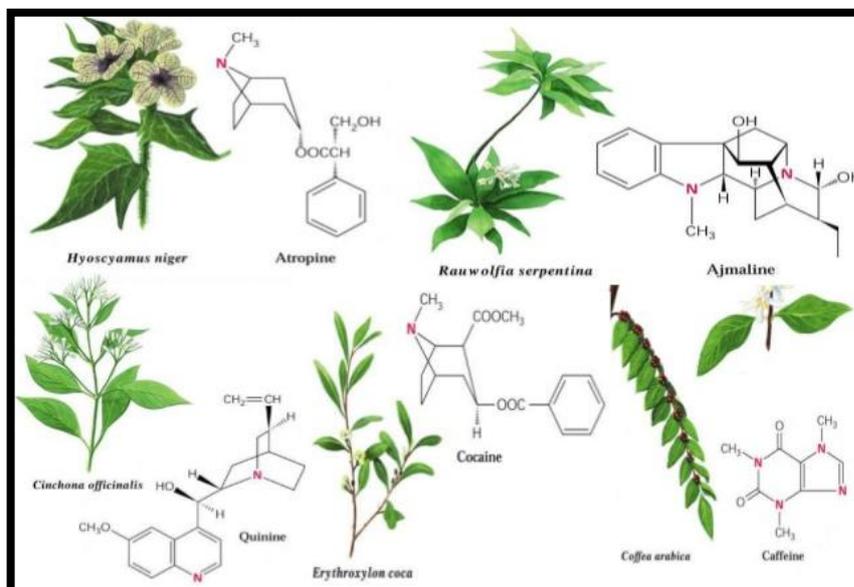
Cuentan con la presencia esencial de la molécula de isopreno como unidad estructural, liposolubles, y biosintéticamente asociados a la vía del ácido mevalónico o a la vía gliceraldehído fosfato - ácido pirúvico, dependiendo de la clase de terpenoides en cuestión (Ringuelet & Viña, 2013).



**Figura 4. Compuestos terpenoides presentes en diversas plantas**  
**Fuente: (Arteaga, 2000).**

### 2.3.3 Alcaloides

Constituyen un grupo de numerosos metabolitos secundarios nitrogenados aislados tradicionalmente de plantas vasculares, estructuralmente contienen uno o varios átomos de nitrógeno en su molécula, a menudo formando parte de un anillo heterocíclico, que provienen de los aminoácidos: ornitina, lisina, fenilalanina, tirosina y triptófano (Ringuelet & Viña, 2013).



**Figura 5. Composición de alcaloides en especies vegetales**  
**Fuente: (Soto, 2006).**

#### **2.4. Extracción de metabolitos secundarios.**

En la investigación fitoquímica principalmente se utilizan varios métodos de extracción, utilizando como materia prima a las plantas comienza con la extracción de los metabolitos que se encuentran disueltos en el citoplasma de la célula vegetal o formando sales que se encuentran incrustadas en las células, después de triturar a la planta se lleva a un proceso de maceración donde el material vegetal entra en contacto con un disolvente; es así que se puede experimentar con la aplicación de diferentes solventes polares como por ejemplo el metanol o etanol, que al ponerse en contacto con los compuestos orgánicos presentes en las plantas, constituye un conjunto que se encuentra mezclado homogéneamente, este solvente circula a través y en todas las direcciones disolviendo los principios activos de la planta hasta producir una concentración en equilibrio con la del contenido celular, este proceso puede durar varios días hasta agotar las moléculas que se encuentran en el material vegetal y el solvente quede saturado de los componentes solubles según la polaridad del solvente. Este protocolo puede repetirse varias veces (Guillén et al., 2008).

#### **2.5. *Pelargonium domesticum*.**

El género *P. domesticum* cuyo nombre común es geranio, corresponde a una de las plantas anuales, bienales y perennes frecuentemente utilizadas en jardinería por sus atractivas flores y su aroma característico, sus flores forman una inflorescencia llamada pleiocasio o cima umbeliforme (González et al., 2016).

La particularidad de este género es que las flores pueden ser irregularmente coloreadas con tonalidades que varían del blanco al rojo, con todas las tonalidades de rosa y portadas por largos tallos y asociadas en umbela (Biológicas, 2002).



**Figura 6. Flores de *Pelargonium domesticum***  
**Fuente: (Naranjo, s/a)**

### **2.5.1 Distribución geográfica**

El cultivo de *P. domesticum* constituye una de las principales producciones de planta ornamental en América Latina, donde se comercializan del orden de 600 millones de plantas anualmente. Estudios estadísticos recientes acerca de la importancia de este cultivo muestran que el geranio es una planta de gran aceptación en numerosos países, e incluso forma parte de los paisajes urbanos de muchas ciudades de Europa y de latitudes más cálidas (Guillén et al., 2008).

### **2.5.2 Composición Química**

El geranio contiene alcoholes, como: geraniol, citronelol, linalol, mirtenol y terpineol, fenoles como: eugenol, terpenos, como el sabineno. Además contiene cumarinas y polifenoles. También se ha observado la presencia de formiatos de geranilo, formiato de citonelilo, germacreno y tiglato (Olivares, 2007). Las moléculas responsables de la coloración de los pétalos de *P. domesticum* son antocianinas como: pelargonidina, malvidina, cianidina y peonidina (Gonzalez, Fougerousse, & Brouillard, 2001).

### 2.5.3 Utilidad

Sus propiedades antidegenerativas, antidiabéticas, antiparasitarias, antisépticas y cicatrizantes, son las predominantes, así como también se ha utilizado para tratamientos de gastroenteritis, úlcera gástrica, entre otras. Los geranios tienen una gran capacidad de resistencia al calor y se adaptan a cualquier tipo de tierra, por pobre que sea. Sin embargo, el geranio también tiene propiedades curativas. El aceite de geranio hace un buen astringente y se puede diluir con agua y se utiliza por vía tópica para limpiezas faciales. También tiene grandes propiedades antisépticas y se conoce que puede restablecer el equilibrio a la piel seca o grasa. También puede hacer una infusión con las hojas y flores. Además de sus cualidades astringentes, el geranio también tiene cualidades calmantes y ayuda a aliviar los síntomas de ansiedad y síntomas que provoca la menopausia. El geranio tiene fama de ayudar a sanar heridas, cortes, rasguños, hemorroides, hongos en las uñas y las quemaduras solares, así como ayuda con las venas varicosas y el insomnio. También se ha probado como un potente repelente natural de insectos y es muy conocido en el mundo antiguo como un repelente para garrapatas en perros (Olivares, 2007).

### 2.6. *Vitis vinifera*.

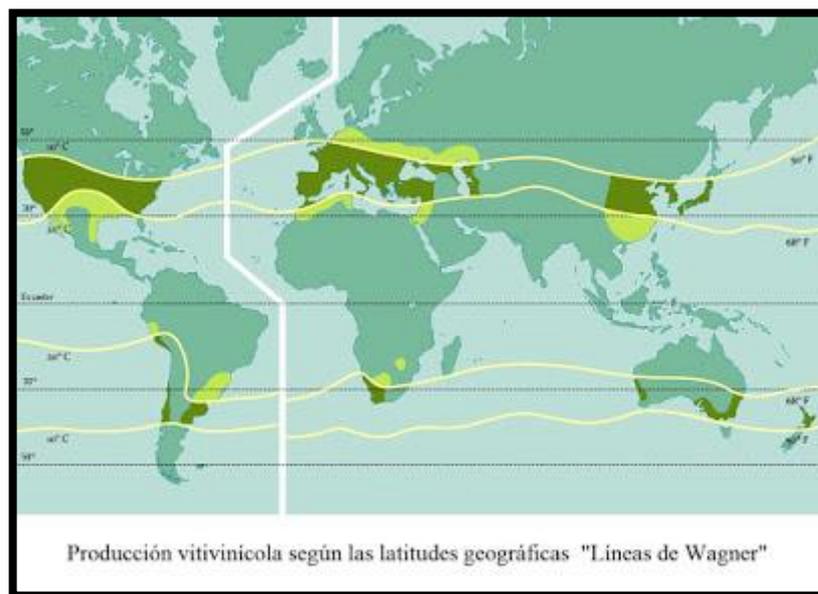
*V. vinifera*, comúnmente conocida como uva negra, es una fruta obtenida de la vid. Las uvas vienen en racimos y son pequeñas y dulces, se comen frescas o se utilizan para producir agraz, mosto, vino y vinagre (Lopez et al., 2016).



**Figura 7. Fruto de *Vitis vinifera***  
**Fuente: (Lopez et al., 2016).**

### **2.6.1. Distribución geográfica**

*V. vinifera* es la más cultivada en el mundo como consecuencia de la calidad de sus frutos y sus destinos a consumo directo o a la producción de vinos y productos derivados de los mismos. Los principales países productores se encuentran en Italia, China, Estados Unidos, Francia, España, Turquía, Chile, Irán, Argentina y Sudáfrica (Sotés Ruiz, 2011). En la Figura 8 se observa la producción vitivinícola según las latitudes geográficas, siendo las líneas blancas horizontales dónde se da la mayor producción de *V. vinifera* en el mundo.



**Figura 8. Distribución geográfica de *Vitis vinifera* en el mundo**  
**Fuente: (Logroño, 2015).**

### 2.6.2. Composición Química

Las uvas poseen un alto contenido de vitaminas A, B y C tanto las negras como las verdes poseen dos tipos de nutrientes: glucosa y fructosa, más abundantes en estas últimas, también son ricas en vitaminas, ácido fólico y vitamina B6; pero contienen más azúcares y calorías (Sotés Ruiz, 2011).

*V. vinifera* es rica por su contenido de antocianinas, responsables de la coloración rojo-violeta de su cáscara, dentro de ellas se encuentran principalmente monoglucósidos de malvidina, delphinidina, peonidina y cianidina (Leguizamón, Alberto González, & Báez Sañudo, 2005).

**Tabla 1****Principios activos y composición de la uva.**

<b>PRINCIPIOS ACTIVOS</b>	<b>COMPOSICIÓN</b>
Hidratos de Carbono	Glucosa, fructosa, sacarosa, dextrosa y levulosa.
Vitaminas	Vitaminas del grupo B ( especialmente el grupo B6) y C.
Betacaroteno	Vitamina A
Taninos	Antioxidantes
Minerales	Potasio, magnesio, calcio, azufre, hierro y pequeñas cantidades de cobre, manganeso y selenio.
Flavonoides	Quercetina y antocianinas.

Fuente: (Sotés Ruiz, 2011)

**2.6.3. Utilidad**

Múltiples estudios muestran que los fitonutrientes presentes en la uva pueden tener un efecto preventivo frente a enfermedades degenerativas como las cardiovasculares, ciertos tipos de cáncer, tales como próstata y mama, trastornos neurodegenerativos (Hoyos et al., 2001).

Además se conoce que gracias a la presencia de resveratrol y su potencial antioxidante ayuda a reforzar las defensas del organismo y retarda el envejecimiento, cumple con características antiinflamatorias, inhibidor plaquetario, cicatrizante; debido a su contenido polifenólico, cuida el cerebro por su alto contenido en vitamina B6, funciona como laxante; combatiendo el estreñimiento y equilibrio de la flora intestinal, previene las enfermedades

cardiovasculares por la presencia de flavonoides y resveratrol, es de carácter depurativo por su contenido en agua y fibra, se usa comúnmente como un remedio natural contra la fatiga, anemia, estrés físico y mental, juega un papel importante en los tratamientos de trastornos del tubo digestivo, hígado, afecciones crónicas del bazo o hipertrofia, elimina cálculos hepáticos, se usa en el tratamiento de hemorroides, cólicos biliares, escorbuto, bronquitis, tisis, litiasis biliar, gota, reuma, artritis y afecciones de las vías respiratorias y circulatorias (Long et al., 2016).

## **2.7. Nanopartículas de Plata (AgNPs).**

### **2.7.1. Generalidades**

Una nanopartícula es una partícula con una dimensión menor que 100 nm (Morales et al., 2009) Dependiendo de su composición se pueden clasificar en carbonosas, metálicas, cerámicas, híbridas, coloidales y poliméricas. Las nanopartículas metálicas exhiben excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, que son intrínsecas a su tamaño nanométrico; entre ellas se encuentran los quantum dots (puntos cuánticos o transistores de un solo electrón) o nanopartículas de metales nobles como oro, plata o de metales reactivos como el dióxido de titanio, entre otros (Morales et al., 2009).

Las AgNPs se destacan por presentar características muy interesantes como: coloración, reactividad química, absorción de radiación y gran relación superficie/volumen. Debido a su amplio rango de aplicaciones se han desarrollado diversos métodos de fabricación de AgNPs, así como diversos compuestos que contienen iones de plata o plata metálica (Ovallo Serrano, 2012).

Algunos estudios han mostrado que la toxicidad intrínseca de las AgNPs depende de una serie de factores como son el tamaño, la forma, el área superficial, la carga superficial, la solubilidad y el estado de aglomeración.

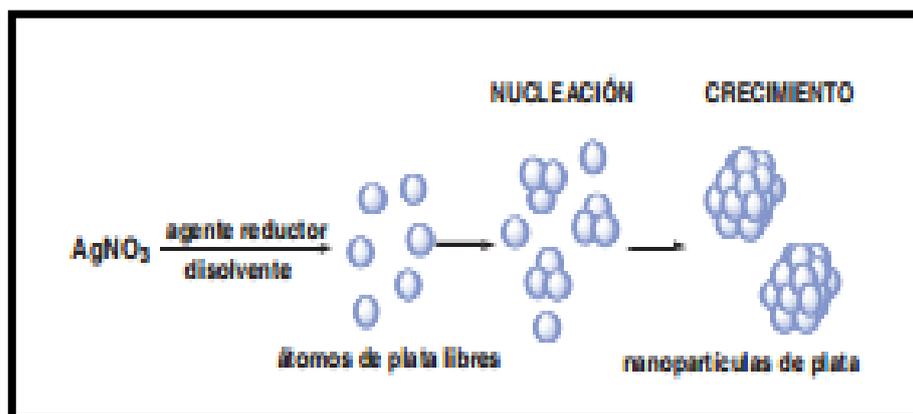
Asimismo, numerosas investigaciones in vitro indican que las AgNPs son tóxicas para las células de mamífero. Además, consecuencias inflamatorias, oxidativas y genotóxicas están asociadas con la exposición de AgNPs (Nanoparticles & Plants, 2011).

### **2.7.2 Síntesis Verde de Nanopartículas**

La síntesis de materiales a escala nanométrica es un proceso complejo y muchas veces requiere un alto consumo de reactivos químicos, lo que implica un elevado costo, además del daño ambiental asociado. Para solventar estos problemas surge la biosíntesis de nanopartículas como alternativa a los métodos clásicos de síntesis. Esta se basa en la reducción de metales mediante especies naturales con poder antioxidante en lugar de reductores químicos como el borohidruro sódico ( $\text{NaBH}_4$ ) (Allafchian, Mirahmadi-Zare, Jalali, Hashemi, & Vahabi, 2016). Uno de los pilares fundamentales de la síntesis verde es el uso de plantas para la obtención de extractos con alto poder antioxidante como polifenoles, azúcares reducidos, bases nitrogenadas y aminoácidos; capaces de reducir cationes en una disolución de sal metálica (J.D.Camacho, 2013). La reducción inicial de iones metálicos induce a la formación de centros de nucleación, estos centros secuestran iones metálicos adicionales y también incorporan lugares vecinos de nucleación que conducen a la formación de nanopartículas. Además como estas partículas están asociadas a restos orgánicos de los extractos de plantas, en ocasiones, se consigue estabilizar esas partículas de tamaño nanométrico e impedir que se agreguen. Otra gran ventaja que presenta el empleo de métodos de química verde es la posibilidad de controlar el tamaño de las nanopartículas variando la concentración de extracto vegetal empleado sin necesidad de usar agentes surfactantes o estabilizantes (García et al., 2015).

La síntesis de AgNPs en disolución se lleva a cabo mediante el empleo de: un precursor metálico, un agente reductor y un agente estabilizante, dentro de estos componentes, se incluye a los compuestos

químicos de plantas y otros seres vivos que pueden cubrir ambas funciones, sin la necesidad de adicionar otros compuestos tóxicos, para ello el mecanismo de formación de las disoluciones coloidales a partir de la reducción de iones plata consta de dos etapas: nucleación y crecimiento (Monge, 2009).



**Figura 9. Mecanismo de formación de nanopartículas de plata a partir de la reducción química en disolución de sal  $\text{AgNO}_3$**   
Fuente: (Monge, 2009).

### 2.7.3 Estabilidad de las AgNPs

Las AgNPs tienen una tendencia natural a formar aglomerados o agregados con el paso de su síntesis (Oberdorster et al., 2005). Los aglomerados son grupos de partículas unidas mediante fuerzas relativamente débiles de tipo van der Waals, electrostáticas o de tensión superficial, que pueden redispersarse por medios mecánicos (Nanoparticles & Plants, 2011). Mientras que los agregados son grupos de partículas fuertemente asociadas cuya redispersión por medios mecánicos no resulta fácil. Además, también modifica la toxicidad, ya que al ser una estructura relativamente compacta, el área superficial es menor y por tanto la toxicidad también será menor (Borrego et al., 2016).

## **2.7.4 Aplicaciones**

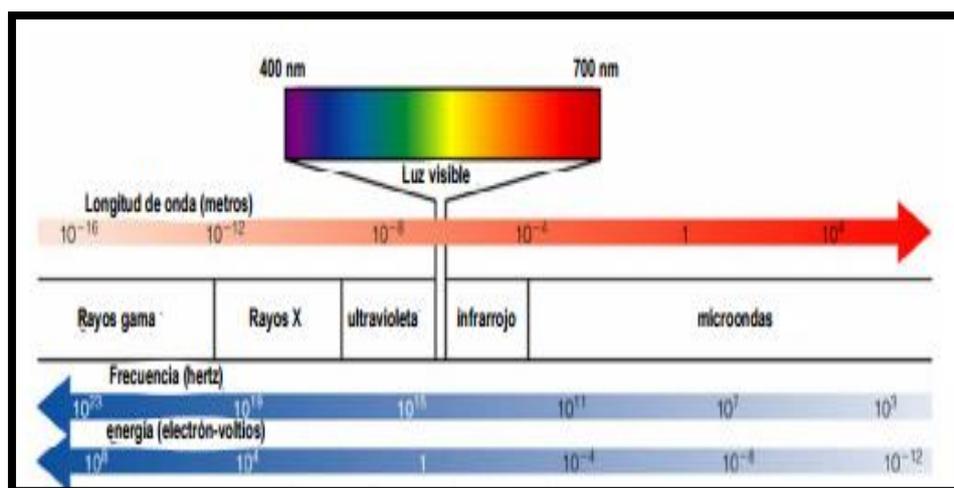
Su fuerte actividad antimicrobiana es la principal característica para el desarrollo de productos con AgNPs, actualmente, una amplia categoría de productos se encuentran disponibles en el mercado. En el ámbito médico, existen apósitos para heridas, dispositivos anticonceptivos, instrumental quirúrgico y prótesis óseas, todos ellos recubiertos o integrados con AgNPs para evitar el crecimiento bacteriano (Abou El-Nour et al., 2010). Las AgNPs también están incorporadas en la industria textil para la fabricación de prendas de vestir, ropa interior y calcetines ya que mediante la introducción de AgNPs en fibras sintéticas o naturales consiguen una potenciación de la actividad iónica gracias a la mayor cantidad de iones plata que son liberados (Ramos & Castillo, 2011). Dentro del campo de la agricultura, las AgNPs se emplean para prolongar la conservación de frutos, ya que además de su actividad antibacteriana presentan un efecto fungistático que retarda el crecimiento de hongos fitopatógenos (Angelica & Fong, 2008). Estas AgNPs pueden aplicarse junto con un recubrimiento biodegradable en los frutos, mediante la inmersión de los mismos en la solución formadora de recubrimiento (Mendez, 2009). Además, las AgNPs también son empleadas en la fabricación de materiales en contacto con los alimentos, eliminando hasta en un 90 % el crecimiento de microorganismos en los mismos (Zanella, 2012).

## **2.8. Caracterización de AgNPs.**

### **2.8.1 Espectrofotometría ULTRAVIOLETA-VISIBLE**

La espectroscopia ultravioleta-visible es una técnica de emisión de fotones que utiliza radiación electromagnética (luz) de la región: visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético.

En espectroscopía en general el término “luz” no solo se aplica a la forma visible de radiación electromagnética, sino también a las formas UV e IR, que son invisibles, por ejemplo en espectrofotometría de absorbancia se utilizan las regiones del ultravioleta (UV cercano, de 195-400nm) y el visible (400-780) (Abril et al., 2010).



**Figura 10. Espectro electromagnético**  
Fuente: (Abril et al., 2010).

La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas (Departamento de Química-Física/ Universidad de Granada, 2012).

La espectroscopia UV-Visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados (Abril et al., 2010).

El fundamento de la espectroscopía se debe a la capacidad de las moléculas para absorber y emitir radiaciones, entre ellas se encuentran aquellas radiaciones dentro del espectro UV-Visible, las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que absorba depende de varios parámetros, dentro de ellos: la estructura atómica, condiciones de pH, temperatura, fuerza iónica, constante

dieléctrica, entre otras, convirtiéndose en una técnica muy valiosa para la determinación y caracterización de biomoléculas (Departamento de Química -Física/ Universidad de Granada, 2012).

En la región visible se puede apreciar el color de una solución que corresponde a las longitudes de onda de luz que transmite, el color que absorbe es el complementario del color que transmite; por tanto para realizar mediciones de absorción es necesario utilizar la longitud de onda en la que absorbe luz la solución coloreada (Abril et al., 2010).

**Tabla 2**

**Valores de longitud de onda, con su respectivo color que se absorbe y se refleja.**

<b>Longitud de onda aproximada (nm)</b>	<b>Color de luz que se absorbe</b>	<b>Color de luz que se refleja o se ve</b>
390-435	Violeta	Amarillo verdoso
435-490	Azul	Amarillo
490-580	Verde	Rojo
580-595	Amarillo	Azul
595-650	Naranja	Azul verdoso
650-780	Rojo	Verde azulado

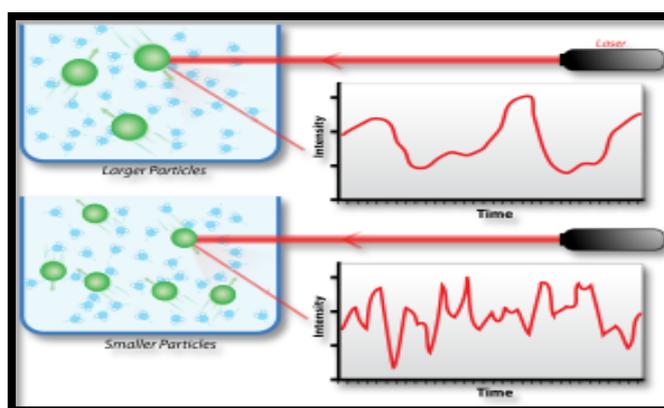
Fuente: (Abril et al., 2010).

### **2.8.2 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)**

La dispersión de luz dinámica, conocida por sus siglas en inglés (Dynamic Light Scattering), es una técnica físico química, no destructiva que sirve para estimar el tamaño de partículas en dispersiones coloidales. Esta técnica se usa para medir muestras que constan de partículas suspendidas en un líquido como proteínas, polímeros, micelas, hidratos de carbono, nanopartículas, dispersiones coloidales o emulsiones, dicha técnica se basa en las fluctuaciones de la intensidad de la luz dispersada en función del tiempo (Qazi et al., 2009). Esas fluctuaciones temporales contienen información acerca del diámetro de las partículas, de modo que, al conocer la intensidad de luz dispersada en función del tiempo se puede estimar el

diámetro de las partículas. Sin embargo, ese diámetro no es el diámetro convencional de la partícula sino que es el diámetro hidrodinámico y hace referencia al diámetro que posee la partícula cuando se encuentra en el seno de la disolución rodeada de moléculas del disolvente (Miao et al., 2011).

A diferencia de la dispersión de luz estática, para determinar el tamaño de las partículas, la dispersión de luz dinámica no toma a consideración la dependencia del ángulo, sino la variación de la intensidad de dispersión en el tiempo, la luz láser al alcanzar las partículas en suspensión, se dispersa en todas las direcciones posibles, como consecuencia del movimiento browniano las posiciones relativas de las partículas varían constantemente entre sí (Pimentel & Martín-martínez, 2014).



**Figura 11. Dispersión de luz dinámica por partículas según sus tamaños relativos**

**Fuente: (Pimentel & Martín-martínez, 2014).**

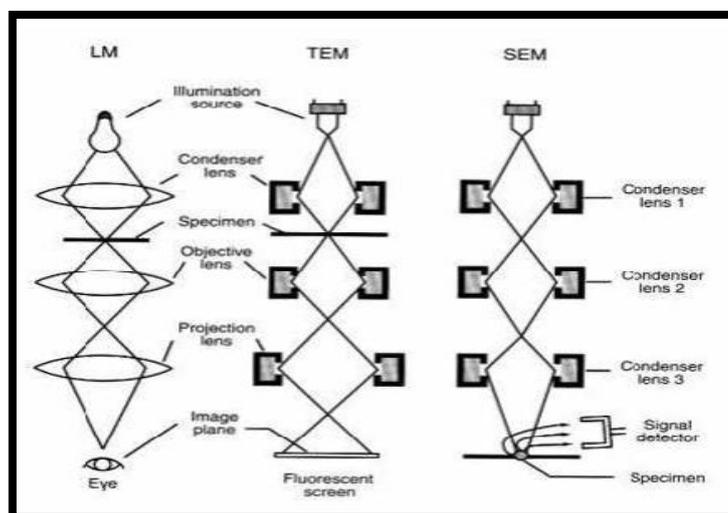
### **2.8.3 Microscopía Electrónica de barrido en modo de transmisión (STEM)**

Es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen, logrando ampliar objetos de hasta

200.000 veces o más. Diferentes versiones de (SEM), pueden tener un módulo de transmisión, siendo comparables con las funciones que realiza un microscopio electrónico de transmisión (TEM) (Pugazhendhi et al., 2016).

El papel que desempeña el (SEM) a contrario del (TEM), es de explorar la superficie de la imagen punto por punto dónde cada punto leído de una muestra corresponde a un píxel en un monitor de la computadora, es así que a medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor (Ojeda, 1997).

También producen imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación (Ubero Pascal, 2009). La preparación de las muestras es una herramienta muy importante en la caracterización de diversas estructuras en las investigaciones de materiales (Naik, 1926). En la Figura 12 se observa un esquema comparativo de la formación de imagen de los tres microscopios: microscopio óptico, microscopio electrónico de transmisión y microscopio electrónico de barrido.



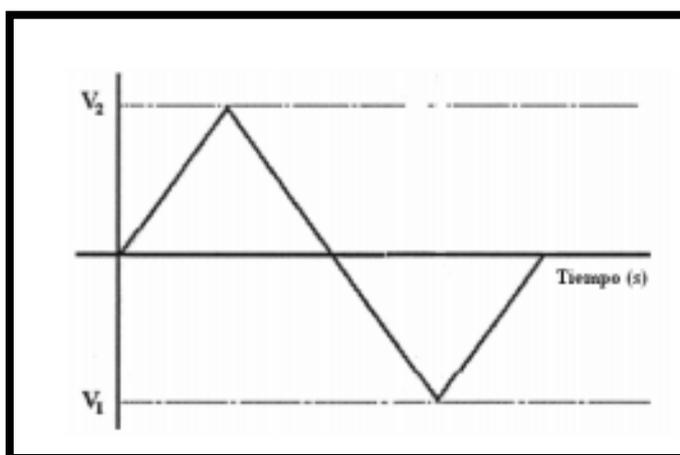
**Figura 12. Esquema de comparación de la formación de la imagen de un microscopio óptico, (TEM) y (SEM)**  
Fuente: (Ojeda, 1997).

## 2.9. Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica (VC) es la técnica más utilizada para la adquisición de información cualitativa sobre la electroquímica de reacciones, ofrece una rápida localización de los potenciales redox de la especie electroactiva. Los elementos esenciales para una medición de electrólisis son: el electrodo generalmente de un metal inerte (oro o platino), el disolvente tiene una alta constante dieléctrica (agua o acetonitrilo) para permitir al electrolito a disolverse y ayudar el paso de corriente, un electrolito de fondo que es una sal electroquímicamente inerte (NaCl o Tetra butilamonio perclorato, TBAP), por lo general se añade en alta concentración (0,1 M) para permitir que la corriente pase. El reactivo normalmente en baja concentración  $10^{-3}$ M (Martínez-Periñán et al., 2015).

La técnica comprende un grupo de procesos electroquímicos que se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución que se analiza. En la mayoría de los casos, la electrólisis se efectúa en condiciones tales que la difusión sea el proceso fundamental en el transporte de la especie electroactiva, donde la migración y la convección se minimizan por la adición de un exceso de electrolito soporte y evita el movimiento de agitación y gradientes de temperatura (Ortiz, Martínez, & Hernández, 2006).

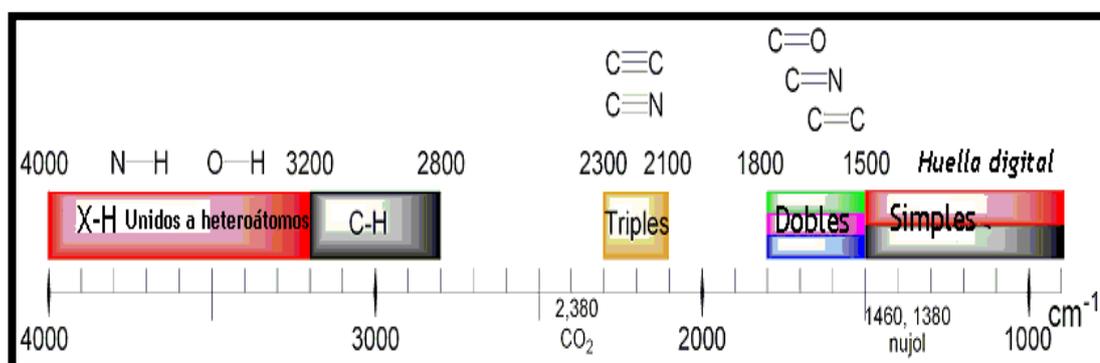
El proceso que lleva a cabo la (VC) consiste en que cuando un voltaje alcanza  $V_2$  la exploración se invierte y el voltaje es barrido de vuelta hasta  $V_1$ , originando una forma triangular, si un sistema redox se mantiene en equilibrio al ser sometido a un barrido de potencial, el proceso es reversible, es decir que el equilibrio requiere que las concentraciones de superficie de oxidación y reducción se mantengan en los valores exigidos por la ecuación de Nernst (González García, 2006).



**Figura 13. Onda triangular (VC)**  
**Fuente: (González García, 2006).**

## 2.10. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía Infrarroja (IR) es un método a través del cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio, esta se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias, es decir que una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de IR en el caso de que exista una diferencia en el momento bipolar de la molécula mientras ocurre un movimiento vibracional rotacional y cuando la frecuencia asociada con la radiación resuena con el movimiento vibracional (Piqué & Vázquez, 2012).



**Figura 14. Correlaciones en Espectroscopía Infrarroja (IR)**  
**Fuente: (Piqué & Vázquez, 2012).**

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y  $10\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a 1000 nm. Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de la instrumentación, dividiendo al espectro en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano.

Esta técnica utiliza la interacción de la radiación infrarroja con la materia para obtener información sobre la estructura molecular de una determinada muestra, conociendo mediante la presencia de bandas pronunciados los enlaces químicos que unen a las moléculas tanto orgánicas como inorgánicas (Mendez, 2009).

**Tabla 3**

**Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo.**

Infrarrojo	$\text{cm}^{-1}$
Lejano	10 a 650
Medio (IR)	650 a 4000
Próximo	4000 a 12500

Fuente: (Mendez, 2009).

## **CAPÍTULO 3 : MATERIALES Y MÉTODOS**

### **3**

#### **3.1 Participantes**

##### **3.1.1 Instituciones**

El proyecto fue realizado en los laboratorios del Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CENCINAT) de la Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE.

##### **3.1.2 Colaboradores Científicos**

Dra. Blanca Naranjo. ESPE (Directora del Proyecto de Titulación).

Yolanda Angulo, PhD., CENCINAT (Tutora Científica y Asesora del Proyecto)

Alexis Debut, PhD., CENCINAT (Director del laboratorio de Caracterización de nanomateriales).

#### **3.2 Periodo de investigación**

La investigación fue desarrollada en un periodo de 6 meses, desde abril hasta octubre de 2016.

#### **3.3 Recolección del material vegetal**

Para el proceso de recolección del material vegetal se realizó evitando la contaminación de las flores y uvas en estudio con plantas enfermas, heces, orina, tierra, entre otros agentes, dichas muestras fueron colocadas en papel aluminio. En el caso del geranio, este fue proporcionado por la

Directora del proyecto: Dra. Blanca Naranjo, las flores de *P. Domesticum* fueron recolectadas de la ciudad de Riobamba, mientras que las uvas fueron adquiridas en supermercados de Sangolquí. Para el caso de la uva, se procedió a extraer únicamente la cáscara dónde se concentran las moléculas polifenólicas responsables de la coloración. Las dos muestras fueron sometidas a un proceso de secado a temperatura ambiente y cubriendo las muestras, de tal manera que no se contaminen durante el proceso de secado hasta comprobar que el material vegetal pueda pulverizarse con las manos y luego utilizando un molino de pulverización.

**Tabla 4**

**Peso seco de las plantas de geranio y uva y cantidad de extracto obtenido.**

<b>Nombre de la planta</b>	<b>Peso seco (g)</b>	<b>Volumen de extracto (mL)</b>
<i>(Pelargonium domesticum)</i>	7.83	22.46
<i>(Vitis vinífera)</i>	12,6	31,78

### **3.4 Obtención de los extractos de muestras vegetales**

Una vez que las muestras se encuentran libres de agua o secas, se trituró con ayuda de un molino marca IKA A10, hasta obtener un polvo muy fino, estas muestras correspondientes a las flores de *P. domesticum* y a las cáscaras d *V.vinifera* se colocaron en Erlenmeyers de vidrio de 250 mL de capacidad. Para el proceso de maceración se utilizó como solvente polar al metanol ligeramente acidificado en proporción 8:2 (Metanol-Ácido clorhídrico [1N]), se taparon los erlenmeyers con las respectivas muestras y se lo sellaron con parafilm, cuidando que no se evapore el solvente en maceración durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, las muestras maceradas fueron filtradas mediante el uso de papel filtro N°2 y se

colocaron en un balón de rotavapor previamente pesado, se concentraron dichas muestras en el rotavapor, marca Buchi R-210 profesional, con las condiciones de trabajo que establece el equipo; de esta manera se concentraron los extractos y se recuperó el solvente utilizado. Después de evaporar el solvente, se obtuvo el extracto de cada planta y se almacenó en frascos ámbar bien sellados a 4°C de refrigeración.

**Tabla 5**

**Condiciones de trabajo del rotavapor para eliminar el solvente macerado.**

<b>Planta/ Condición</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Presión (mbar)</b>	<b>Velocidad (rpm)</b>
<i>(P. domesticum)</i>	40	63	125
<i>( V. vinífera)</i>	40	70	125

### **3.5 Síntesis de nanopartículas de plata usando extractos vegetales como agentes reductores**

El protocolo para la síntesis de AgNPs se realizó mediante recomendaciones de Kumar, 2016; para ello, se prepararon tres soluciones de Nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ ) de 0.8 mM, 1 mM y 1.2 mM.

Se preparó una solución madre de extracto vegetal con cada extracto usando 0,5 mL del extracto en 4,5 mL de agua destilada, consiguiendo un volumen final de solución madre de 5 mL. Se reguló el pH utilizando un pH-metro marca MP -512 digital y una solución de bicarbonato de sodio [1 M].

Se colocó 1mL de la solución madre de extracto en tres tubos de ensayo de 10 mL de capacidad y se añadieron 5 mL de las diferentes concentraciones de nitrato de plata: 0,8, 1 y 1,2 mM, cada tubo de ensayo, se homogenizó en diferentes intervalos de agitación, con ayuda de un vortex, marca ABV-1. Se colocaron los tres tubos de ensayo con las respectivas preparaciones de cada extracto en baño maría marca Memmert WNB de 10 L de capacidad a 40 °C. En la tabla 6 se observan los parámetros utilizados para este proceso

**Tabla 6**

**Variables manipuladas para los extractos de *P. domesticum* y *V. vinífera*.**

Planta/Variables	pH	Temperatura		Tiempo de incubación (horas)	Intervalos de agitación (minutos)
		del baño Mmaría	AgNO <sub>3</sub> [mM]		
<i>Pelargonium domesticum</i>	6.5	40	0.8 / 1 / 1.2	4	10
<i>Vitis vinífera</i>	5.5	40	0.8 / 1 / 1.2	8	30

### 3.6 Caracterización de AgNPs

#### 3.6.1 Análisis Espectrofotométrico Ultra Violeta-VISIBLE

A través de un espectrofotómetro UV Visible Analytik-jena, marca Specord S-600 se determinó el espectro de absorción entre (200 - 800 nm).

El extracto fue diluido usando agua destilada en una celda de cuarzo, utilizando como blanco al agua destilada antes de las mediciones de cada muestra.

Las muestras correspondientes a las nanopartículas de plata (AgNPs), utilizando los dos extractos como agentes reductores fueron retiradas de incubación con las soluciones de  $\text{AgNO}_3$  a diferentes concentraciones: 0,8, 1 y 1.2 mM y se leyeron en el espectrofotómetro UV-VIS con la finalidad de observar las bandas en las que se forman las AgNPs. Para ello se midieron las muestras de nanopartículas en la celda de cuarzo con 2mL, a varios intervalos de tiempo hasta las 4 horas de incubación, tiempo en el cual se observa la presencia de nanopartículas para el extracto de *P. domesticum*, mientras que para las nanopartículas sintetizadas con el extracto de *V. Vinífera*, se requirió de un tiempo de incubación más largo, es decir a las 9 horas de incubación con las respectivas soluciones de  $\text{AgNO}_3$  a 40 °C, debido a que a este tiempo se detuvo el crecimiento de las AgNPs.

Para la caracterización de las AgNPs se analizaron los ensayos por triplicado correspondientes a UV-VIS, STEM, DLS, Voltametría Cíclica y FTIR.

**Tabla 7**

**Valores de medición para el espectrofotómetro UV-VIS.**

<b>Muestra/ Proceso</b>	<b>Dilución en la celda de cuarzo</b>	<b>Volumen final en la celda (uL)</b>	<b>Tiempos de medición</b>
(AgNPs) con <i>P. domesticum</i>	50 uL en 2 mL de agua destilada Millipore tipo I	2050	15 min, 30 min, 1h, 2h, 3h ,4h
(AgNPs) con <i>V. vinífera</i>	100 uL en 2 mL de agua destilada Millipore tipo I	2100	1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h, 7h, 8h

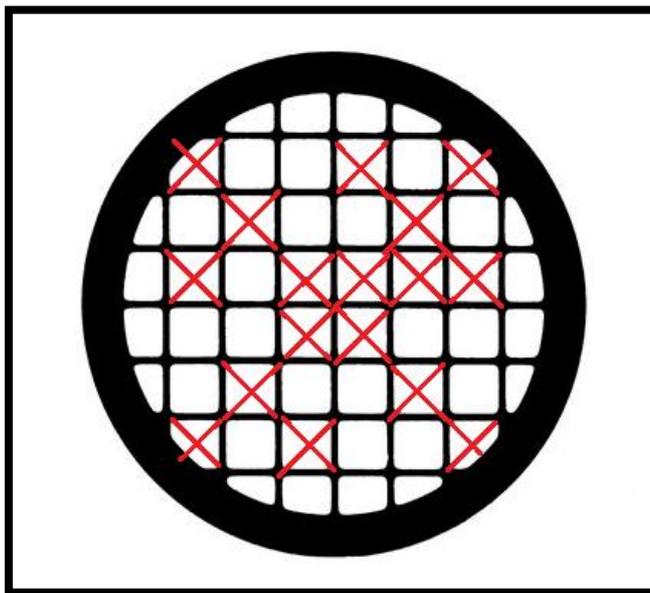
### **3.6.2. Microscopía Electrónica de barrido en modo de transmisión (STEM).**

#### **3.6.2.1 Preparación de las muestras**

Las muestras de (AgNPs) reducidas con *P. domesticum* y *V. vinifera* mantenidos en congelación se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 10 minutos, se colocaron en vasos de precipitación de 10 mL de capacidad para llevar a agitación en el equipo CMAG, marca HS7 y con ayuda de agitadores magnéticos durante 10 minutos, luego de este tiempo se tomó 5 uL de cada muestra con una pipeta monocalal mecánica, mientras se mantenían las muestras en agitación constante, se procedió a cargar cada muestra en la rejilla de cobre, con capacidad de 6 muestras en el carrusel, cuidando de ajustar los tornillos que soportan a la rejilla de cobre.

#### **3.6.2.2 Medición de las muestras**

Para el análisis de las muestras en el microscopio electrónico de barrido con módulo de transmisión, se utilizó el equipo de marca TESCAN, modelo MIRA 3, las condiciones para la observación de las muestras fueron a un voltaje de 30.0 kV, magnitud de 70.0 kx, una distancia de trabajo (WD) de 5,79 mm, el detector que se utilizó fue: Bright Field (TE-BF), a una escala de 500 nm. Dichas muestras fueron observadas en diferentes lugares de la rejilla de cobre, que convergen las partes más significativas de las cuatro esquinas y el centro del mismo, teniendo así varias fotografías de cada muestra.



**Figura 15. Rejilla de cobre y su distribución para enfocar las microfotografías.**

### **3.6.3 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)**

#### **3.6.3.1 Preparación de las muestras**

Las muestras de (AgNPs) reducidas con *P. domesticum* y *V. vinífera* fueron retiradas de refrigeración y se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 10 minutos, posterior a ello se filtraron 2 mL de cada muestra utilizando filtros de jeringa de 0,2 micras, se pasaron las muestras a tubos eppendorfs y se llevaron a un ultrasonicador marca UIP 500 hd por 5 minutos, con la finalidad de dispersar uniformemente las nanopartículas que se encuentran en solución líquida.

#### **3.6.3.2 Medición de las muestras**

Para comprobar el tamaño de las AgNPs obtenidos en STEM, se utilizó el equipo Dynamic Light Scattering /Particle Size Analyzer marca Horiba LB-550. Las condiciones de trabajo se manipularon en el programa Horiba del mismo equipo, para esto se tomó en cuenta el Índice de refracción de la plata (Ag), forma de distribución y medio dispersante.

Para la lectura de las muestras en el equipo se realizaron diluciones en la celda de cuarzo como se puede observar en la tabla 8.

**Tabla 8**

**Datos de medición para el DLS.**

<b>Muestra/ Proceso</b>	<b>Dilución en la celda de cuarzo</b>	<b>Volumen final en la celda (uL)</b>
(AgNPs) con <i>P. domesticum</i>	50uL en 2 mL de agua destilada Millipore tipo I	2050
(AgNPs) con <i>V. vinífera</i>	100 uL en 2 mL de agua destilada Millipore tipo I	2100

### 3.7 Voltametría Cíclica

#### 3.7.1 Estandarización del purgado

Para el proceso de purgado el material a usar debe estar limpio y para ello se lavaron los materiales a utilizar con agua destilada, se hizo un lavado con detergente al 1%, se volvió a lavar con abundante agua destilada y se tomó el electrodo de grafito para pasarlo por lija a manera de infinito a gran presión y con una granulometría de mayor a menor, en el siguiente orden: 1 $\mu$ , 0.3  $\mu$  y 0,05  $\mu$ , durante 5 minutos cada uno, lavando con agua destilada en cada cambio de granulometría. Se colocó al sistema (Vaso contenedor de muestra, agitador magnético y soporte) en solución de ácido nítrico al 15%; así como también a los electrodos de grafito (electrodo de trabajo compuesto por carbón vítreo) y el electrodo indicador (electrodo de platino), pero no al electrodo de referencia (electrodo calomet Hg/HgCl), ya que este debe mantenerse en solución de Cloruro de potasio (KCl) [0.1M] para su limpieza. Se llevaron todos los materiales en vasos de precipitación a un

equipo de ultrasonificación marca NUMAK, modelo Luz 60A durante 15 minutos, posterior a ello se lavaron los electrodos con abundante agua destilada y se colocaron en un vaso de precipitación con más agua destilada, el mismo proceso se llevó a cabo con el sistema, se sometió a ultrasonido durante 15 minutos, al finalizar la ultrasonificación, todos los materiales fueron lavados con solución de KCl 0.1M, se armó el sistema colocando 20 mL de solución de KCl 0.1M. Finalmente se pasó en el vaso de muestra una corriente de nitrógeno durante 5 minutos.

### 3.7.2 Medición de las muestras

Se utilizó el programa NOVA, donde se cambiaron los parámetros para voltametría cíclica, para el punto inferior: -1.2 y el superior: 1.2 (SHE vs SCE), con un rango de escaneo de 5 electronvoltios por segundo (eV/s). Se midió el blanco (KCl 0.1M) en el Potenciostato marca Metrohm Autolab. Para las mediciones de los extractos, se evaluaron con diferentes concentraciones hasta ubicar los cambios en las gráficas utilizando en programa Origin Pro 8, lo mismo se realizó para las muestras con AgNPs.

**Tabla 9**

**Datos de medición para Voltametría cíclica.**

<b>Muestra /Proceso</b>	<b>Cantidad máxima depositada (uL)</b>	<b>Número de cruces de parada</b>
(AgNPs) con <i>P. domesticum</i>	640	6
(AgNPs) con <i>V. vinifera</i>	640	6
Extracto de <i>P. domesticum</i>	320	4
Extracto de <i>V. vinifera</i>	320	4

## **3.8 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.**

### **3.8.1 Preparación de las muestras**

Se preparó una solución madre tanto de extractos como de AgNPs, cada una con un volumen inicial de 40 mL. Las condiciones para el uso de la lámpara de luz solar fueron de 300 Watts de potencia, se implementó un hot plate CMAG, marca HS7 con agitación constante de 125 rpm. Se colocaron las muestras tanto de extractos como de nanopartículas a diferentes concentraciones de síntesis en vasos de precipitación de 50 mL de capacidad con sus respectivos agitadores magnéticos y se dejaron expuestas al simulador solar, es así que durante el primer minuto de exposición de las muestras, se extrajo 1 mL y se almacenaron en tubos eppendorfs bajo refrigeración, se volvió a colocar la muestra en la lámpara de luz solar repitiendo el mismo procedimiento durante los siguientes intervalos: 20, 40, 80, 160, 320, 640 minutos y 12 horas, teniendo un tiempo total de 22 horas por cada muestra que se expuso a la lámpara de luz solar. Cada una de las muestras fueron almacenadas en tubos eppendorfs de 2 mL de capacidad y cubiertas completamente con papel aluminio, se dejaron en refrigeración hasta efectuar el posterior análisis.

### **3.8.2 Medición de las muestras en el equipo (FTIR)**

Para realizar la medición de las muestras se utilizó el equipo Perkin Elmer Spectrum Two UATR- FTIR. Se procedió a limpiar el cristal contenido en el equipo con abundante alcohol isopropílico y se limpia con papel absorbente de forma suave, teniendo cuidado de no dejar restos de papel sobre el cristal del equipo, se colocan las condiciones en el programa con las que se desea trabajar en un rango de  $900\text{ cm}^{-1}$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$ , a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 16 acumulaciones. Se realiza un blanco para cada muestra o background con el equipo limpio. Finalmente con ayuda de una micropipeta, se colocan 40 uL de cada muestra en el cristal del equipo y se cubre con una tapa metálica que provee el mismo equipo, para proteger a la

muestra de posibles contaminaciones ambientales, aplicando una determinada fuerza, al cabo de 5 minutos tiempo que tarda en leer las muestras el detector, se obtienen las gráficas respectivas que se muestran en el capítulo 4.

## CAPÍTULO 4 : RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### CAPÍTULO 1

### CAPÍTULO 2

### CAPÍTULO 3

### CAPÍTULO 4

#### 4.1. Obtención de extractos pigmentados.

Se desarrolló la síntesis y caracterización de nanopartículas de plata con dos extractos: geranio (*Pelargonium domesticum*) y uva (*Vitis vinifera*) después de haber realizado ensayos preliminares de síntesis de AgNPs con agentes reductores naturales como: (*Beta vulgaris*) o llamada comúnmente remolacha, (*Ficus carica*) o conocido como higo, (*Amarantus caudatus*) o llamado también amaranto, (*Pelargonium domesticum*) conocido como geranio y (*Vitis vinifera*) o también llamada uva negra, dónde se determinó que las mejores condiciones en cuanto a distribución y homogeneidad presentaron las AgNPs sintetizadas con los extractos de *P. domesticum* y *V. vinifera*. Además se investigó los componentes principales que se encuentran en los extractos, dentro de ellos los flavonoides quienes absorben la luz en la longitud de onda de la región visible, la energía se refleja o se refracta para ser capturada por el ojo humano, generando impulsos neuronales que se interpretan como color (Guerrero, 2015). Dichos parámetros antes mencionados permitieron elegir en el presente estudio a extractos con colores rojizos o violetas como *P. domesticum* y *V. vinifera*.

La obtención final de los dos extractos se realizó a través de una extracción con metanol conteniendo una pequeña cantidad de ácido clorhídrico [1N] con el objetivo de obtener la forma de los cationes presentes en las flores de *P. domesticum* y en la cáscara de *V. vinifera*, mostrando mayor estabilidad en un medio ácido, condición que fue considerada para la estabilización del pH, estableciendo un pH de 5,5 y 6,5 para *V. vinifera* y *P. domesticum* respectivamente (Ortíz et al., 2011).

#### **4.2. Síntesis de AgNPs.**

El uso de  $\text{AgNO}_3$  para la síntesis de AgNPs, se realizó después de la revisión de las propiedades que esta presenta, dentro de ellas se pueden destacar su buena conductividad, estabilidad química y actividad catalítica y antibacteriana ( a. Ávalos, Haza, & Morales, 2013). Estas dos primeras fueron factores primordiales a considerar para iniciar a la investigación.

A pesar, que cada método de síntesis de AgNPs presenta ventajas en sus resultados, la metodología empleada para la síntesis de AgNPs, se basó en un mecanismo sencillo, fundamentado en la síntesis química de nanopartículas, que consistió en el crecimiento de nanopartículas en un medio líquido compuesto por varios reactantes, donde se conoce que para un disolvente particular hay una cierta solubilidad para un soluto, por lo que la adición en exceso de cualquier soluto dará lugar a la precipitación y formación de nanocristales (Mosquera, Rosas, Debut, Guerrero, & Materiales, 2015). En este estudio se cuidó del exceso de Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) junto con los extractos, las diferentes soluciones fueron expuestas a incubación a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$  para evitar dañar cualquier compuesto orgánico presente en los extractos y con agitaciones intercaladas durante la síntesis con el objetivo de mantener disgregadas a dichas AgNPs (Kumar, Smita, Cumbal, & Debut, 2016).

A pesar de la gran cantidad de procesos para la síntesis de nanopartículas, la búsqueda de nuevos métodos de síntesis para

nanopartículas metálicas es una necesidad creciente debido a que cada vez se espera mejorar la eficiencia de las técnicas ya existentes, así como la minimización de sus efectos en el ambiente (Vanegas & Vanegas, 2011).

#### **4.3. Caracterización de nanopartículas de plata.**

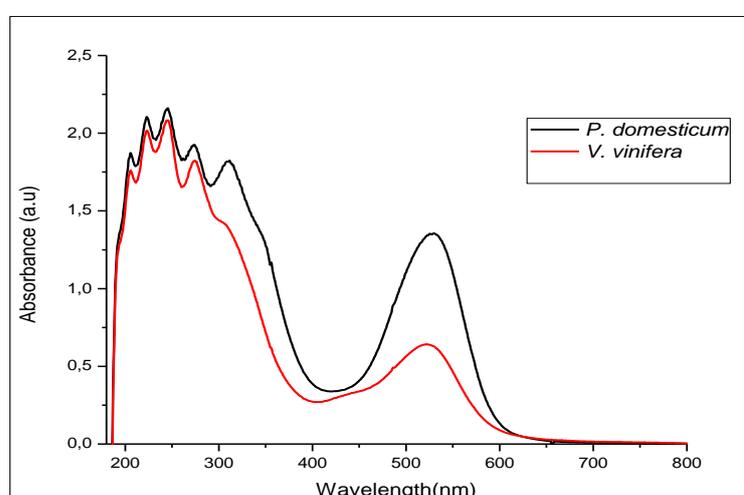
En el campo de la nanociencia es primordial construir pequeñas estructuras para el diseño de materiales avanzados, nanodispositivos de alto rendimiento y miniaturización de dispositivos electrónicos, convirtiéndose en un valor fundamental la caracterización de estas estructuras, ya que un menor tamaño de nanopartícula desempeña una mejor función en las diferentes aplicaciones (Zanella, 2012).

De acuerdo con (Barrio, 2012), la caracterización de nanopartículas permitirá generar una visión general sobre el tamaño, distribución, homogeneidad, rugosidad, presencia de plata y otros minerales, entre otras propiedades, particularidades de cada tipo de nanopartícula, proceso de síntesis y utilización de agentes reactivos o naturales. Actualmente se usan cada vez más técnicas que permiten la caracterización de nanopartículas involucrando en diversos estudios a aquellas técnicas espectroscópicas como la espectroscopía UV-VIS y difracción de luz dinámica (DLS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), Microscopía electrónica de Transmisión, Microscopía electrónica de barrido en modo de transmisión (STEM), Microscopía de fuerza atómica (AFM), Difracción por rayos X (XRD), Resonancia magnética nuclear (NMR), Voltamperometría cíclica, entre otras, técnicas que en conjunto complementan la caracterización de nanopartículas, sin embargo el uso de todas las técnicas mencionadas no son necesarias para una caracterización preliminar, basta la manipulación de tres de ellas para dar a conocer resultados de AgNPs (Izaguirre, 2010). En este estudio se efectuaron cinco técnicas que ayudaron a precisar la caracterización de las AgNPs sintetizadas con los extractos vegetales de las plantas mencionadas.

### 4.3.1 Espectroscopía UV-VIS

#### 4.3.1.1 Espectroscopía UV-VIS para extractos de *P. domesticum* y *V. vinifera*.

El análisis mediante espectroscopía UV-VIS permitió conocer la absorción de los componentes de las flores de *P. domesticum* y de las cáscaras de *V. vinifera* en una longitud de onda de 528 nm y 516 nm respectivamente, como se puede apreciar en la Figura 16.



**Figura 16. Espectro de absorción de las flores de geranio (*Pelargonium domesticum* y cáscara de uva (*Vitis vinifera*).**

Se conoce que los pigmentos son utilizados para describir una molécula que absorbe luz, proceso que lo llevaron a cabo las moléculas causantes del color rojo-violeta como antocianinas, las mismas que están presentes en las flores de *P. domesticum* y en la cáscara de *V. vinifera*, lo que se puede verificar en la absorción de fotones en la región de 450 a 550 nm, principal banda correspondiente a las antocianinas (Kumar, 2014).

Existen bandas en los rangos de 210 a 310 nm; correspondientes a compuestos que pueden estar presentes en los extractos, como unidades de isopreno en trazas, mismos que se muestran en menor presencia en el caso del extracto de *V. vinifera* (Del Carpio-Jiménez, Carla; Serrano-Flores, Carlos; Giusti, 2009). Además los componentes químicos que conforman *P.*

*domesticum* son ricos en grupos hidroxilo, mismas que se involucran en la reducción de la plata (Ag), debido a que las interacciones electrostáticas entre iones  $\text{Ag}^+$  y los grupos hidroxilo son las principales causas de estabilización de AgNPs, razón por la que se puede observar los plasmones superficiales de la plata a una longitud de onda de 420 nm (Matulis & Ivaskevich, 2006).

#### 4.2.1.2 Espectroscopía UV-VIS para AgNPs de extractos de *P. domesticum*.

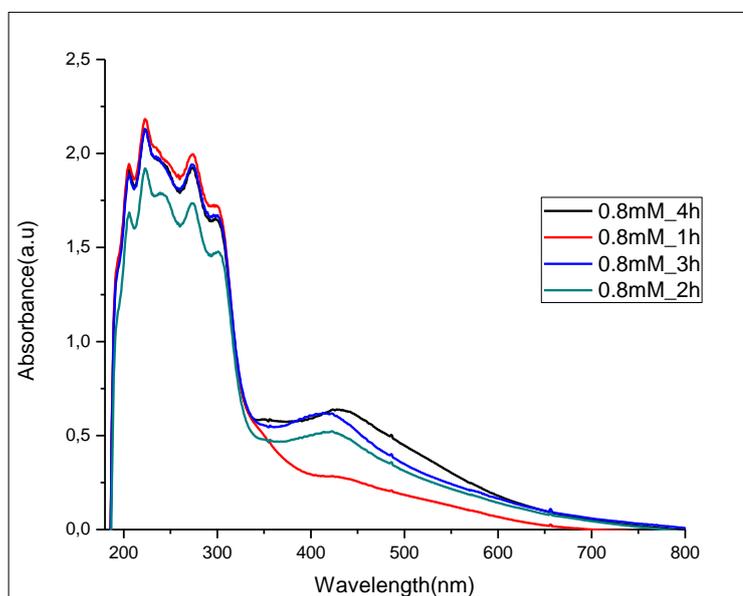
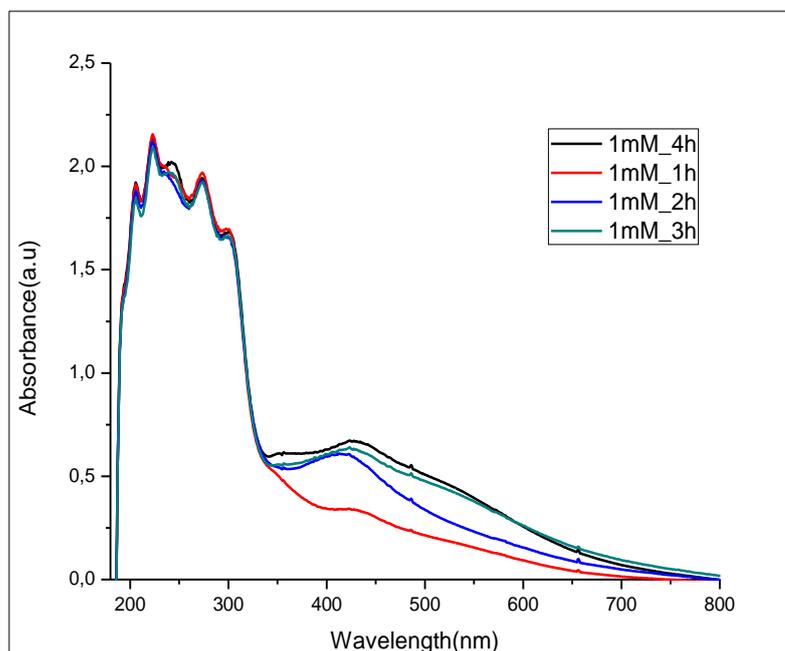
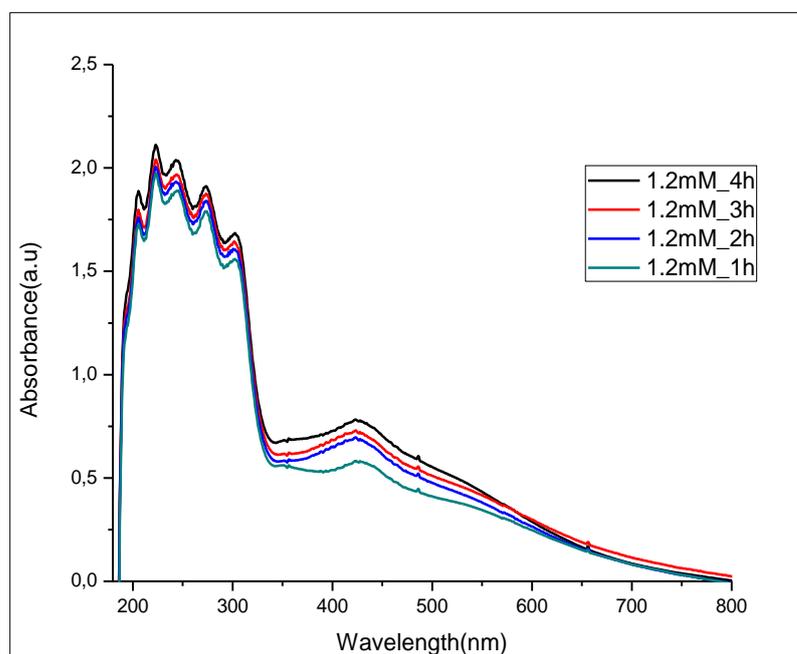


Figura 17. Espectro de absorción de AgNPs de extracto de *P. domesticum* con una solución de  $\text{AgNO}_3$  0.8 mM.



**Figura 18.** Espectro de absorción de AgNPs de extracto de *P. domesticum* con una solución de  $\text{AgNO}_3$  1 mM.



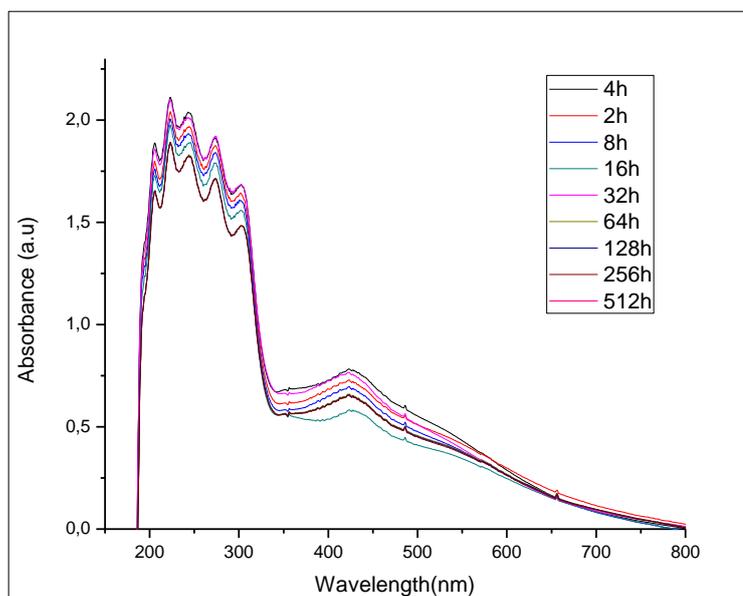
**Figura 19.** Espectro de absorción de AgNPs de extracto de *P. domesticum* con una solución de  $\text{AgNO}_3$  1.2 mM

La banda predominante en la formación de las AgNPs se puede apreciar en las Figuras 17, 18 y 19 las mismas que convergen en una longitud de onda de 420 nm aproximadamente, esto es corroborado por (Morales et al., 2009) quien menciona que la aparición de las bandas de absorción en el espectro alrededor de longitudes de onda de 400 a 450 nm indican la presencia de nanopartículas metálicas, estas bandas se deben a la absorción por resonancia de los plasmones superficiales que absorben la luz en dicha longitud de onda. Los resultados muestran un aumento en la absorción en los primeros minutos debido al crecimiento de las partículas con el respectivo aumento del ancho de banda, después de un cierto tiempo en incubación, el ancho de la banda aumenta levemente hasta mantenerse constante en un tiempo determinado.

En general, la ubicación de las bandas de máxima absorbancia es relativa, debido a que existe una gran dependencia del medio dispersante, que en este caso es el agua destilada (Raquel et al., 2010).

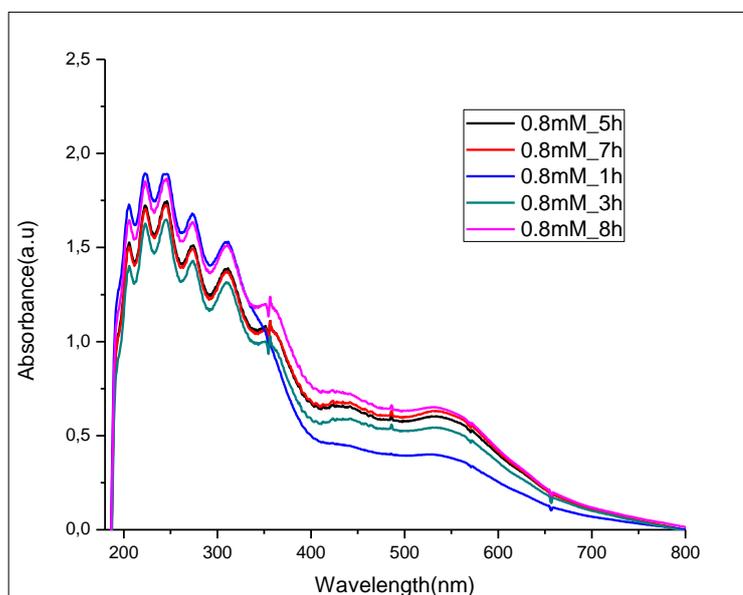
Se demostró que a mayor temperatura, favorece en forma rápida la reacción, sin embargo este es un parámetro crítico de controlar, ya que según (Cruz & Rodríguez, 2012) a temperaturas mayores de 80°C dan como resultado muestras polidispersas y polimorfas, esto es debido a que se incrementa el número de núcleos formados al inicio de la reacción lo que conduce a la formación excesiva de partículas. Por otro lado una temperatura controlada entre 25°C y 80°C permitirá una nucleación lo suficientemente rápida y con un buen control de crecimiento, obteniendo por lo general nanopartículas monodispersas, en esta investigación se observó que las bandas se encuentran en un buen intervalo en 420-450 nm, que no se agranda con el tiempo y por tanto no existirán nanopartículas polidispersas (Haiss, Thanh, Aveyard, & Fernig, 2015).

En la Figura 18 se observa la estabilidad de las AgNPs con extracto de *P. domesticum* en el espectro de absorción tomando en cuenta varios intervalos y realizando las mediciones a escala logarítmica.

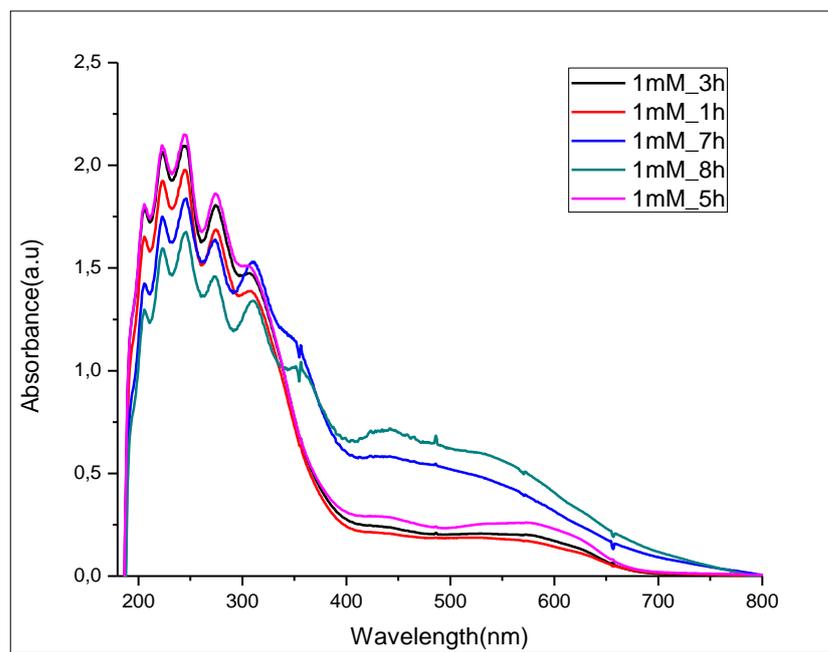


**Figura 20. Estabilidad de AgNPs de extracto de *P. domesticum* con una solución de  $\text{AgNO}_3$  1.2 mM.**

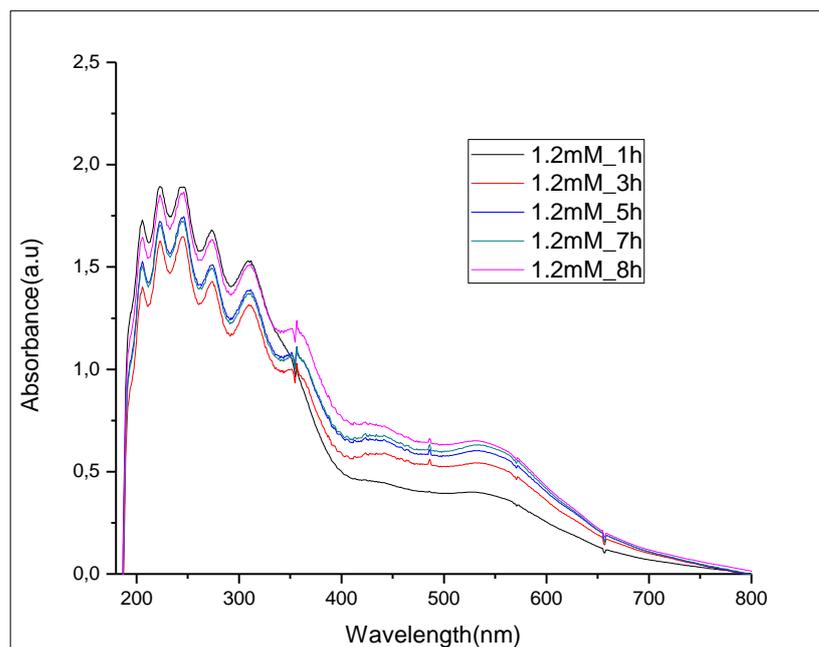
#### 4.2.1.3 Espectroscopía UV-VIS para AgNPs con extractos de *V. vinifera*.



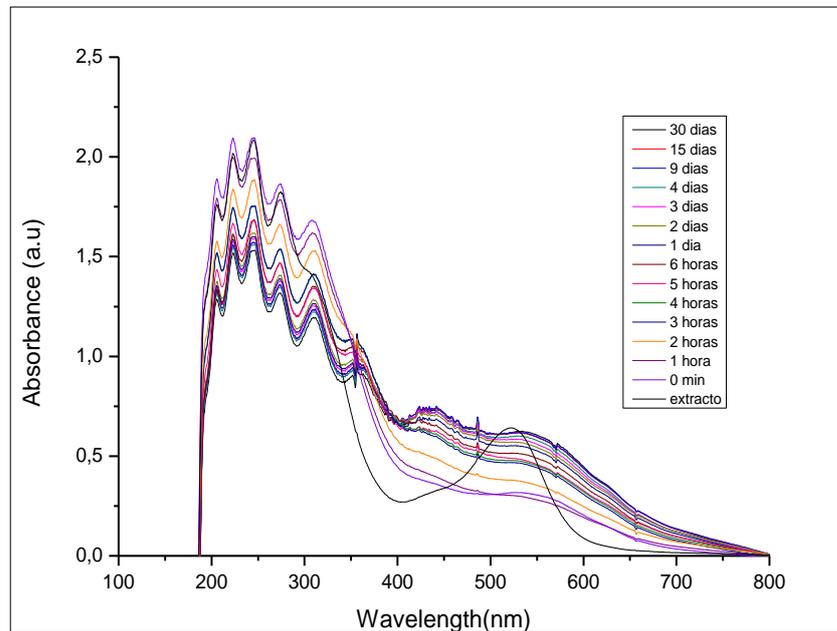
**Figura 21. Espectro de absorción de AgNPs de extracto de *V. vinifera* con una solución de  $\text{AgNO}_3$  0.8 mM.**



**Figura 22. Espectro de absorción de AgNPs de extracto de *V. vinifera* con una solución de  $\text{AgNO}_3$  1 mM.**



**Figura 23. Espectro de absorción de AgNPs de extracto de *V. vinifera* con una solución de  $\text{AgNO}_3$  1.2 mM.**



**Figura 24. Estabilidad de AgNPs de extracto de *V. vinifera* con una solución de  $\text{AgNO}_3$  1.2 mM.**

Para los ensayos de estabilidad de las AgNPs se analizó su variación mediante espectroscopia, donde se observó que la banda característica de la plata ubicado para el caso de las AgNPs con extracto de *P. domesticum* se ubicó en la región de 423 nm, mientras que para las AgNPs con extracto de *V. vinifera* a 429 nm, se observó que las nanopartículas mantienen su estabilidad en 4 y 8 horas después de la síntesis de AgNPs a partir de *P. domesticum* y *V. vinifera* respectivamente, estabilidad que se mantiene con el paso de un mes después de haber sido sintetizadas. En la figura 16 y en la figura 20 se aprecia que la banda que oscila entre 423 y 429 nm correspondientes a los dos extractos disminuyen su absorbancia, pero en cierto tiempo vuelven a su posición inicial que según lo descrito por (Eptember & Iego, 2012), puede deberse a la agregación de nanopartículas y como consecuente su precipitación y extinción, debido a que el agregado permanece en el fondo de la cubeta y ya no absorbe la luz.

#### **4.2.1 Microscopía electrónica de barrido en modo de transmisión (STEM).**

La microscopía electrónica de barrido en modo de transmisión (STEM), permitió conocer el tamaño promedio de las nanopartículas, así como también de la homogeneidad que existe entre cada muestra, como se puede apreciar en la tabla 10.

#### 4.2.2.1 Microfotografías de AgNPs con extracto de *P. domesticum* en (STEM).

Tabla 10. Microfotografías de AgNPs con extracto de *P. domesticum* en (STEM) tomadas en diversas esquinas de la rejilla de cobre.

Muestra	Centro	Esquina superior izquierda	Esquina superior derecha	Esquina inferior izquierda	Esquina inferior derecha
<i>P. domesticum</i> um_0,8 Mm					
<i>P. domesticum</i> um_1 mM					
<i>P. domesticum</i> um_1,2 mM					

Tabla 11

**Medidas de las AgNPs de *P. domesticum* con solución de AgNO<sub>3</sub> 0.8, 1 y 1.2 mM.**

Número de partícula	Dimensión para 0.8 mM (nm)	Dimensión para 1mM (nm)	Dimensión para 1.2mM (nm)
1	36,3	17,4	31,4
2	31,6	31,1	27,4
3	34,5	33,2	30,5
4	22,9	27,2	18,9
5	31,6	19,0	23,0
6	41,1	27,8	17,9
7	24,0	18,1	30,8
8	29,0	23,3	37,9
9	39,9	25,2	28,7
10	35,6	16,3	24,9
11	34,6	21,8	31,8
12	36,1	33,7	29,9
13	31,3	21,3	38,5
14	37,2	19,8	28,7
15	26,3	34,6	23,3
16	27,6	23,9	28,3
17	21,9	25,8	28,3
18	27,0	21,3	27,9
19	36,7	22,0	29,4
20	21,1	19,4	23,5
TOTAL	626,4	482,4	561,2
PROMEDIO	31,3 ± 9,9	24,1 ± 9,1	28,1 ± 10,3

#### 4.2.2.2 Microfotografías de AgNPs con extracto de *V. vinifera* en (STEM).

En la tabla 12, se puede observar las microfotografías de AgNPs utilizando el extracto de *V. vinifera* tomadas en diferentes esquinas de la rejilla de cobre.

Tabla 12

**Microfotografías de AgNPs con extracto de *V. vinifera* en (STEM) tomadas en diversas esquinas de la rejilla de cobre.**

Muestra	Centro	Esquina superior izquierda	Esquina superior derecha	Esquina inferior izquierda	Esquina inferior derecha
<i>V. vinifera</i> _0,8 mM					
<i>V. vinifera</i> _1 mM					
<i>V. vinifera</i> _1,2 mM					

Tabla 13

**Medidas de las AgNPs de *V. vinífera* con una solución de AgNO<sub>3</sub> para 0.8, 1 y 1.2 mM.**

Número de partícula	Dimensión Para 0.8 mM (nm)	Dimensión Para 1 mM (nm)	Dimensión Para 1.2 mM (nm)
1	10,1	10,2	10,0
2	10,4	10,2	10,5
3	10,5	10,3	10,8
4	10,8	10,9	10,9
5	10,9	11,1	10,9
6	11,3	11,2	11,4
7	11,5	11,5	11,5
8	11,7	11,8	12,1
9	12,0	12,1	12,2
10	12,2	12,1	12,4
11	12,3	12,3	12,4
12	12,7	12,5	13,4
13	12,9	12,6	13,4
14	12,9	12,9	13,4
15	12,9	13,3	13,7
16	13,3	13,4	13,8
17	13,9	14,2	14,1
18	13,8	14,6	14,8
19	13,0	14,6	13,9
20	12,5	14,7	13,1
TOTAL	241,3	246,7	248,9
PRROMEDIO	12,1 ± 1,81	12,3 ± 2,3	12,4 ± 2,4

El poder de resolución en la microscopía óptica está limitado por la longitud de onda de los fotones, pero en el microscopio electrónico se juega con la ventaja de una longitud de onda mínima en la propagación de los electrones. El microscopio electrónico de barrido no tiene la resolución que se alcanza con el microscopio electrónico de transmisión, pero su ventaja es una excelente impresión tridimensional, derivada de la amplificación de señales que se generan al irradiar la superficie de las muestras con un haz muy estrecho de electrones (Ubero Pascal, 2009). Los resultados obtenidos en STEM, muestran una distribución homogénea de AgNPs para los dos

extractos, permitiendo conocer el tamaño total de nanopartícula, correspondiente a la plata ( $\text{Ag}^0$  + recubrimiento de capa orgánica).

#### 4.2.2 Difracción de Luz Dinámica (DLS).

##### 4.2.3.1 (DLS) para AgNPs con extracto de *P. domesticum*.

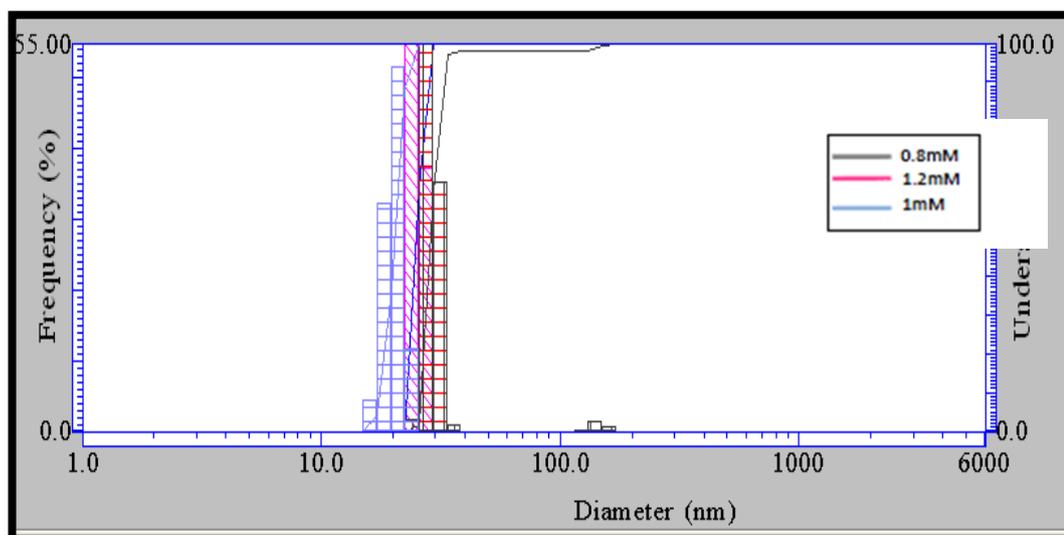
En la Figura 25, se puede observar el tamaño de nanopartícula con extracto de *P.domesticum*, teniendo un promedio de  $25,3 \pm 2,6$  nm; para la solución de  $\text{AgNO}_3$  a 0.8 mM,  $19,9 \pm 3,2$  nm; para la solución de  $\text{AgNO}_3$  a 1 mM y  $23,1 \pm 3,0$  nm; para la solución de  $\text{AgNO}_3$  a 1.2 mM. Estos tamaños representan la medida específica del diámetro de la plata (Ag) cuando se encuentra en una solución de agua destilada, dado a que el índice de refracción que se utilizó en el equipo de DLS corresponde a la plata, sin el extracto que se encuentra rodeando la parte superficial de la plata y en sí formando la nanopartícula.

Con los ensayos obtenidos en STEM, se obtuvo un promedio con respecto al tamaño total de las AgNPs, mientras que los ensayos realizados con DLS, nos proporcionan el tamaño de la plata, permitiendo conocer el grosor de materia orgánica que se encuentra rodeando a la plata. En la tabla 14 se muestran los resultados obtenidos para cada nanopartícula.

**Tabla 14**

**Tamaño total de las AgNPs con extracto de *P.domesticum* observadas en STEM y DLS.**

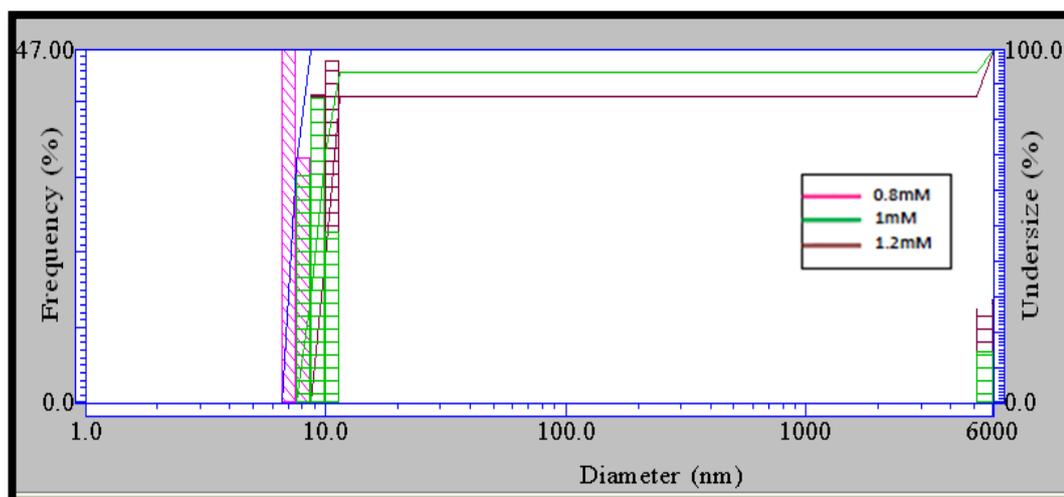
Concentración de $\text{AgNO}_3$ [mM]	Promedio de tamaño obtenido en STEM (nm)	Promedio de tamaño obtenido en DLS (nm)	Total de capa orgánica recubriendo a la plata (nm)
0.8	31.3	25.3	6.0
1	24.1	19.9	4.2
1.2	28.1	23.1	5



**Figura 25. Esquema representativo del tamaño de nanopartículas con solución de  $\text{AgNO}_3$  a 0.8, 1 y 1.2mM con extracto de *P. domesticum*.**

#### 4.2.3.2 (DLS) para AgNPs con extracto de *V. vinifera*.

En la Figura 26 se puede observar el tamaño de nanopartícula con extracto de *V. vinifera*, teniendo un promedio de  $9,8 \pm 3,4$  nm; para la solución de  $\text{AgNO}_3$  a 0.8 mM,  $10,2 \pm 2,1$  nm; para la solución de  $\text{AgNO}_3$  a 1 mM y  $10,9 \pm 2,4$  nm; para la solución de  $\text{AgNO}_3$  a 1.2 mM.



**Figura 26. Esquema representativo del tamaño de nanopartículas para las soluciones de  $\text{AgNO}_3$  0.8, 1 y 1.2mM con extracto de *V. vinífera*.**

En la tabla 15 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las AgNPs.

**Tabla 15**

**Tamaño total de las AgNPs con extracto de *V. vinífera* observadas en STEM y DLS.**

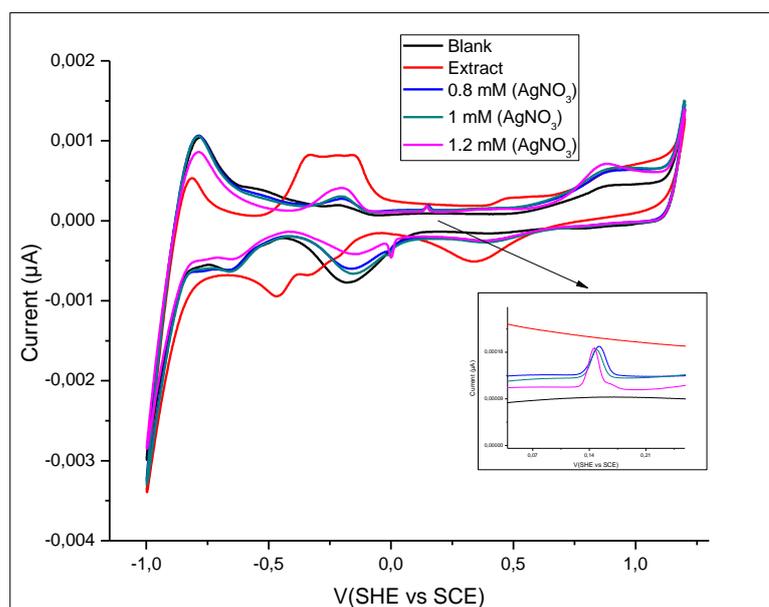
Concentración de $\text{AgNO}_3$ [mM]	Promedio de tamaño obtenido en STEM (nm)	Promedio de tamaño obtenido en DLS (nm)	Total de capa orgánica recubriendo a la plata (nm)
0.8	12.1	9.8	2.3
1	12.3	10.2	2.1
1.2	12.4	10.9	1.6

La técnica de luz dinámica (DLS) es una herramienta muy útil para la determinación de tamaño de partícula, sin embargo al comparar el tamaño que origina el DLS con el tamaño de una misma muestra que origina el microscopio electrónico de barrido se observa que los tamaños son diferentes, debido a las diversas técnicas que se emplearon para sus

mediciones en los dos equipos, también se conoce que al observar nanopartículas que contienen extractos de diversas especies de plantas tienen un menor tamaño cuando se evalúa por microscopía electrónica de barrido que cuando se evalúa por DLS, esto se debe a que en caso de DLS, la luz láser al alcanzar las partículas en suspensión, se dispersa en todas las direcciones posibles, como consecuencia del movimiento browniano las posiciones relativas de las partículas varían constantemente entre sí (Pimentel & Martín-martínez, 2014).

#### 4.4. Voltametría cíclica.

##### 4.3.1 Voltametría cíclica con de AgNPs con extracto de *P. domesticum*.



**Figura 27. Voltamperograma de AgNPs a diferentes concentraciones de Nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) con extracto de *P. domesticum*.**

Tabla 16

Valores obtenidos para AgNPs con extracto de *P. domesticum* mediante voltametría Cíclica.

Muestra	HOMO	GAP	LUMO	Longitud de onda (nm)
Extracto de <i>P. domesticum</i>	-4.8 eV	2.2	-2.6	559.2
0.8 mM de AgNO <sub>3</sub>	-4.9 eV	2.7	-2.3	452.6
1 mM de AgNO <sub>3</sub>	-5.0 eV	2.7	-2.3	451.8
1.2mM de AgNO <sub>3</sub>	-5.0 eV	2.8	-2.3	451.7

#### 4.3.2 Voltametría cíclica de AgNPs con extracto de *V. vinifera*.

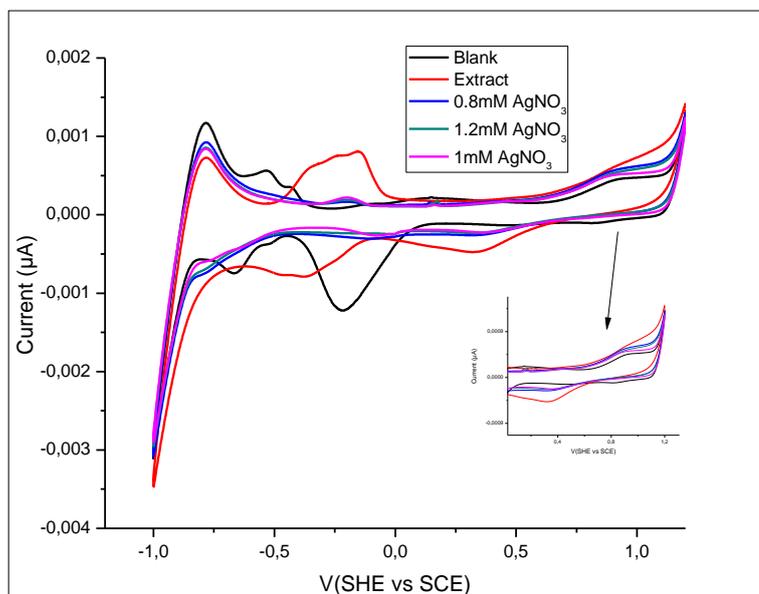


Figura 28. Voltamperograma de AgNPs a diferentes concentraciones de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) con extracto de *V. vinifera*.

Tabla 17

Valores obtenidos para AgNPs con extracto de *V. vinífera* mediante voltametría Cíclica.

Muestra	HOMO	GAP	LUMO	Longitud de onda (nm)
Extracto de <i>V. vinífera</i>	-4.4eV	2.2	-2.2	560.3
0.8 mM de AgNO <sub>3</sub>	-5.0eV	2.7	-2.3	462.6
1 mM de AgNO <sub>3</sub>	-5.1eV	2.7	-2.4	461.8
1.2mM de AgNO <sub>3</sub>	-5.1eV	2.7	-2.4	461.3

Comúnmente, en los voltamperogramas hay una cierta cantidad de bandas y por medio de la variación de las velocidades de barrido e intervalos de potencial se puede observar cómo estos aparecen y desaparecen, notando las diferencias que existen entre el primer y los barridos subsecuentes, se determina cómo los procesos representados por las bandas están relacionados, al mismo tiempo de la dependencia de la velocidad de barrido y amplitud de la banda, explica el papel de la absorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso en estudio (González García, 2006).

Cuando se incrementa el voltaje, el compuesto que está reducido empieza a recibir electrones, originando que la superficie del electrodo se oxide. A un valor determinado la dirección del barrido cambia de sentido, provocando que la superficie oxidada vuelva a ser reducida (Kumar et al., 2015). Las bandas pronunciadas a nivel de 0.15 eV son características de la plata, afirmando la presencia de nanopartículas para extractos de *P. domesticum* y *V. vinífera*, además se puede observar una leve variación de las curvas tanto para aquellas sintetizadas con el extracto de *P. domesticum* como para aquellas sintetizadas con el extracto de *V. vinífera*, en la región

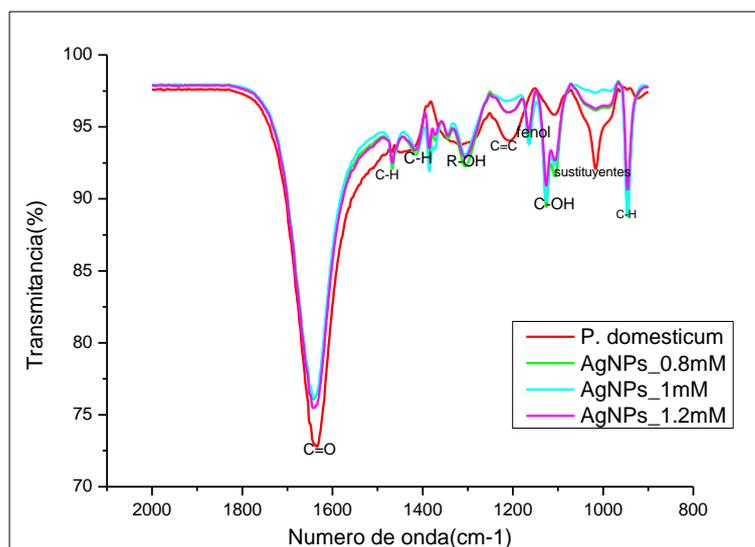
de 0.8 y 1 eV, atribuyéndolos a la oxidación correspondiente a la región anódica de los grupos hidroxilo en diferentes posiciones de la estructura, presentes en los extractos de las dos especies vegetales (Baeza & Garcia, 2011).

De acuerdo con la literatura, diversos compuestos pertenecientes al grupo de los flavonoides son los responsables inmediatos del paso de la corriente en los extractos originando en los voltamperogramas ciertas prominencias en las regiones anódicas y catódicas (Kumar et al., 2015).

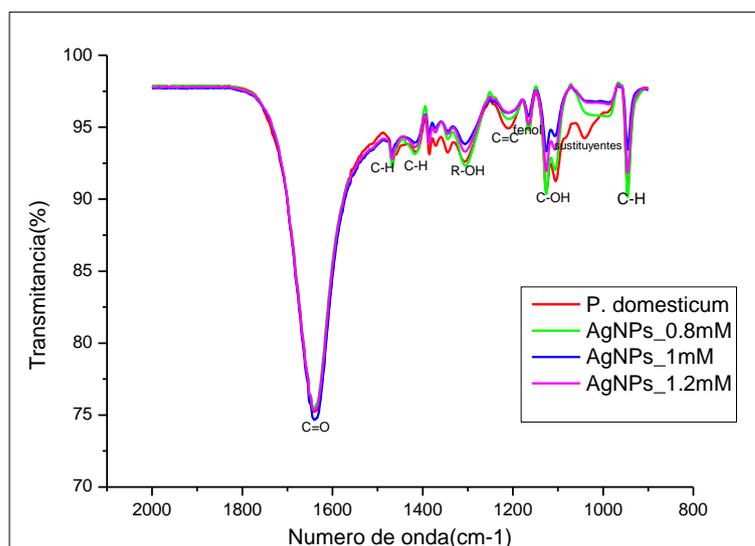
Los análisis indican que en la corriente anódica de las muestras originan una gran similitud entre sí, esto se puede relacionar con bandas irreversibles que se asocian con una reacción lenta y baja reactividad por parte de los sustituyentes hidroxilo propios de los dos extractos al estar en contacto con los electrodos (Zhang et al., 2011).

## 4.5. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

### 4.4.1 (FTIR) de AgNPs con extracto de *P. domesticum*.



**Figura 29. Bandas de (FTIR) de AgNPs con extracto de *P. domesticum* a 0 minutos de exposición a la lámpara solar.**



**Figura 30. Bandas de (FTIR) de AgNPs con extracto de *P. domesticum* a 24 horas de exposición a la lámpara solar.**

#### 4.4.2 (FTIR) de AgNPs con extracto de *V. vinifera*.

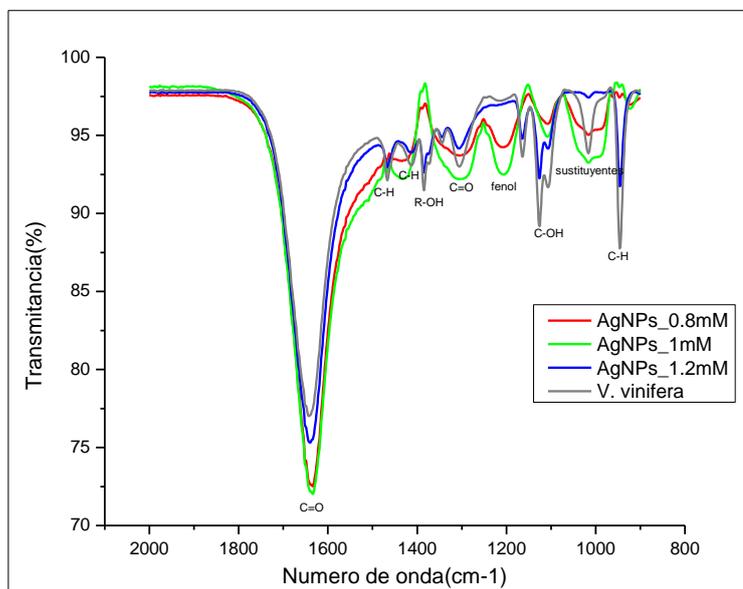


Figura 31. Bandas de (FTIR) de AgNPs con extracto de *V. vinifera* a 0 minutos de exposición a la lámpara solar

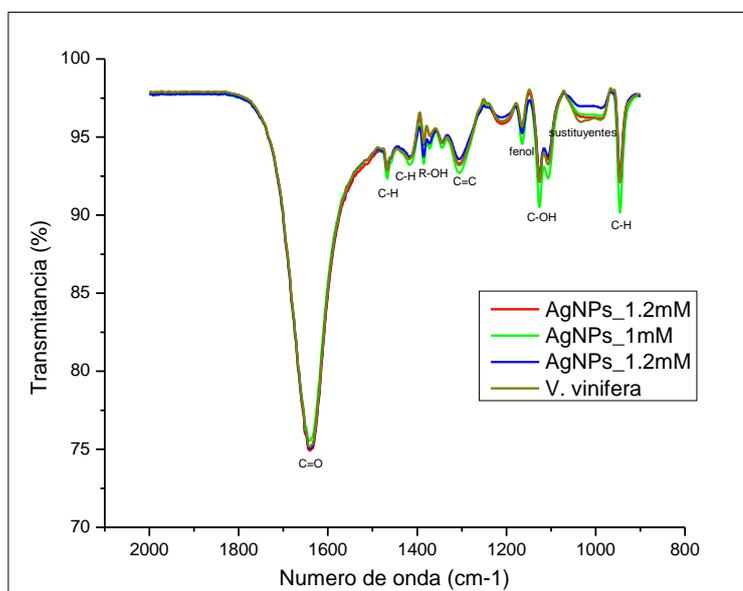


Figura 32. Bandas de (FTIR) de AgNPs con extracto de *V. vinifera* a 24 horas de exposición a la lámpara solar.

Tabla 18

## Resultados de los espectros de Infrarrojo para los dos extractos

Bandas de <i>P. domesticum</i> N° de onda (cm <sup>-1</sup> )	Bandas de <i>V. vinífera</i> N° de onda (cm <sup>-1</sup> )	Intervalo de referencia (cm <sup>-1</sup> )	Enlace molecular
945.6	945.3	990 -910	C-H
1016.2	1016.8	1070 -1000	Sustituyentes en 1:2, y 1:3
1125.9	1125.9	1200 -1050	C-OH (estiramiento)
1164.5	1164.3	1250 -1150	Fenol
1207.5	1207.3	1300 -1050	C=C (estiramiento asimétrico)
1304.9	1304.9	1500 -1300	R-OH (torsión)
1385.5	1385.3	1395 -1380	C-H (torsión asimétrica)
1467.1	1467.9	1480 -1460	C-H (anillo aromático)
1633.5	1640.7	1715 -1680	C=O (estiramiento)

FUENTE: (Wany & Kumar, 2014)

En la tabla 18 se puede identificar a los grupos funcionales presentes en las moléculas con su respectivo movimiento molecular, confirmando que la mayor cantidad de moléculas responsables del color de la cáscara de *V. vinífera* y pétalos de *P. domesticum* son antocianos como pelargonidina, malvidina, cianidina y peonidina (Borge, Solano, & Valverde, 2013).

Con el fin de predecir los grupos funcionales de los pigmentos de *V. vinifera* y *P. domesticum* y su rol en la síntesis de AgNPs se ensayó la degradación con FTIR. Los espectros obtenidos para los dos extractos muestran un número de bandas reflejando a los compuestos naturales propios de estos que con el paso del tiempo a exposición solar no desaparecen, pues se mantienen estables al formar AgNPs (Quintero, 2015).

Para el caso de *P. domesticum*; existe una banda que se encuentra en  $945.6\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden al enlace C-H de una cadena alifática, dentro de este rango también se encuentra *V. vinifera* en  $945.3\text{ cm}^{-1}$  (Kumar et al., 2015). Además se evidencia la presencia de sustituyentes en el rango de  $1070$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  en las posiciones 1:2 y 1:3 del núcleo aromático de las antocianinas antes mencionadas (Callejas, s. f.).

En el intervalo de  $1200$  a  $1050\text{ cm}^{-1}$  existe un estiramiento en el enlace C-OH del anillo A de las dos estructuras presentes en *P. domesticum* y *V. vinifera*. Según (Morcillo Rubio, 1974) la presencia de fenoles se observa en un intervalo de Infrarrojo de  $1250$ - $1150\text{ cm}^{-1}$ , donde  $1164\text{ cm}^{-1}$  corresponden a dicho intervalo para los dos extractos vegetales.

Enlaces correspondientes a diferentes antocianinas presentan bandas en  $964\text{ cm}^{-1}$  demostrando la forma trans de este fenol natural, bandas que se ubican entre  $964\text{ cm}^{-1}$  y  $3184\text{ cm}^{-1}$  sufren modificaciones cuando están actuando con metales como la plata, oro, etc., esto se atribuye a la formación de nuevos enlaces químicos (Nishihira, Fernandes, Mortari, Raffin, & Rech, 2013).

En el intervalo de  $1300$  - $1050\text{ cm}^{-1}$  existe un estiramiento asimétrico en el esqueleto de carbono C=C , en el rango de  $1500$  -  $1300\text{ cm}^{-1}$  se observa una torsión en el radical (R-OH) (Wany & Kumar, 2014).

Existen dos intervalos de interpretación de espectro infrarrojo para antocianinas en el rango de  $1395$  - $1380\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a una torsión asimétrica generada en el enlace C-H del anillo aromático, otro rango de

1480 -1460  $\text{cm}^{-1}$ . (Kumpugdee-Vollrath, Ibold, & Sriamornsak, 2012) confirman estas bandas dentro de dichos intervalos y aseguran la presencia de enlaces C=C del núcleo aromático.

En los resultados obtenidos se observa que las bandas dentro de estos intervalos se encuentran presentes en los dos extractos.

La banda más pronunciada e importante de FTIR se presenta en el rango de 1715 -1680, siendo 1633.5  $\text{cm}^{-1}$  para el caso de *P. domesticum* y 1640.5 para *V. vinífera*, mismo que confirma la presencia de dobles enlaces que corresponden al grupo carbonilo (Morcillo Rubio, 1974). Además se observan ligeros hombros ubicados en 1642 aproximadamente para los dos extractos, esto se debe a flexiones ocasionadas en el enlace C-H del anillo aromático (Borge, Solano, & Valverde, 2013). En los análisis de FTIR con respecto a las AgNPs de los dos extractos se pueden apreciar dichas bandas con mayor porcentaje de transmitancia en relación a los extractos.

## CAPÍTULO 5 : CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1 Conclusiones

- El estudio permitió el empleo de dos extractos pigmentados, que actuaron como agentes reductores y estabilizadores en la síntesis de nanopartículas de plata, presentando una banda característica en espectrofotometría UV-VIS de 423-428 nm, longitud en la que la plata absorbe la luz y una longitud de onda entre 450 a 550 nm, principal banda correspondiente a las antocianinas en los dos extractos.
- El ensayo con STEM mostró un tamaño promedio de nanopartículas de 28,06 nm y 12,44 nm correspondientes a las mayores concentraciones de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) para aquellas sintetizadas con extracto de *P. domesticum* y *V. vinifera* respectivamente, análisis que fueron corroborados con los ensayos de DLS, además de una buena homogeneidad y dispersión cuando fueron vistas en STEM.
- Los resultados electroquímicos registran diferentes bandas en la curva redox, que son característicos al grupo de los flavonoides que poseen los extractos, en la región anódica se observa una oxidación de los grupos hidroxilos y la banda característica de las AgNPs en 0.15 eV.
- Los análisis de degradación con el equipo de FTIR muestran que las AgNPs expuestas a un simulador solar no muestran cambios significativos con aquellas que no estuvieron expuestas a una radiación resultando idóneo para su posterior aplicación en celdas solares fotovoltaicas, además se corroboran los principales grupos funcionales presentes en las antocianinas de los dos extractos.

## 5.2 Recomendaciones

- Aumentar la concentración final de nanopartículas de plata, de tal manera que alcance una densidad adecuada para la formación de una película fina óptima para una celda solar orgánica fotovoltaica.
- Mejorar el proceso de síntesis para obtener nanopartículas más pequeñas y que alcancen una buena homogeneidad y estabilidad.
- Realizar ensayos de síntesis de AgNPs con plantas propias del Ecuador que dentro de su estructura química presenten compuestos que capten la energía solar y puedan emplearse en dispositivos fotovoltaicos.
- Investigar la reactividad de las nanopartículas antes de aplicarlas a las celdas solares ya sea a escala piloto, de laboratorio o real.

## BIBLIOGRAFÍA

- a, S. a, Ángel, I., Guillén, V., & Legal, M. (2008). Capítulo ii antecedentes, 11-13.
- Abou El-Nour, K. M. M., Eftaiha, A., Al-Warthan, A., & Ammar, R. a a. (2010). Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 3(3), 135-140. <http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.04.008>
- Abril Díaz, N., Bárcena Ruiz, J. A., Fernández Reyes, E., Galván Cejudo, A., Jorrín Novo, J., Peinado Peinado, J., ... Túnez Fiñana, I. (2010). Espectrofotetría : Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. *Campus Universitario de Rabanales. Departamento de Bioquímica y Biología Molecular*, 1, 1-8. Recuperado a partir de [http://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08\\_ESPECTROFOTOMETR?A.pdf](http://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR?A.pdf)
- Allafchian, A. R., Mirahmadi-Zare, S. Z., Jalali, S. A. H., Hashemi, S. S., & Vahabi, M. R. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using phlomis leaf extract and investigation of their antibacterial activity. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. <http://doi.org/10.1007/s40097-016-0187-0>
- Angelica, M. D., & Fong, Y. (2008). *NIH Public Access. October* (Vol. 141). <http://doi.org/10.1016/j.surg.2006.10.010.Use>
- Ávalos, a., Haza, A., & Morales, P. (2013). Nanopartículas de plata: aplicaciones y riesgos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*, 7(2), 1-23. [http://doi.org/10.5209/rev\\_RCCV.2013.v7.n2.43408](http://doi.org/10.5209/rev_RCCV.2013.v7.n2.43408)
- Ávalos, A., & Elena, G. (2009). Metabolismo secundario de plantas. *Reduca Biología Serie Fisiología Vegetal*, 2(3), 119-145. Recuperado a partir de <http://revistareduca.es/index.php/biologia/article/viewFile/798/814>
- Baeza, A., & Garcia, A. de J. M. (2011). Principios de electroquímica

analítica. *Principios de Electroquímica Analítica*, 1-77.

Barrio, J. V. (2012). de su deposición sobre nanoestructuras de base Justo Villanueva Barrio.

Beiroa, P. C., Rodríguez, R. H., Luis, J., & Pereira, B. (2015). Síntesis de nanopartículas con propiedades adsorbentes mediante métodos de química sostenible.

Biológicas, F. D. E. C. C. (2002). *Departamento de Genética*.

Borge, A. M., Solano, M. V., & Valverde, J. P. S. (2013). El resveratrol y sus posibles usos como nueva terapia farmacológica. *Revista médica de Costa Rica y Centro América LXX*, (608), 679-684. Recuperado a partir de <http://www.medigraphic.com/pdfs/revmedcoscen/rmc-2013/rmc134t.pdf>

Borrego, B., Lorenzo, G., Mota-Morales, J. D., Almanza-Reyes, H., Mateos, F., López-Gil, E., ... Bogdanchikova, N. (2016). Potential application of silver nanoparticles to control the infectivity of rift valley fever virus in vitro and in vivo. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 12(5), 1185-1192. <http://doi.org/10.1016/j.nano.2016.01.021>

Callejas, F. R. (s. f.). Tablas de Espectroscopía Infrarroja.

Cruz, D. A., & Rodríguez, M. C. (2012). Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: Una relación profunda. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(2), 67-78. Recuperado a partir de <http://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/3962777.pdf> \n <http://dialnet.unirioja.es/servlet/extart?codigo=3962777>

Del Carpio-Jiménez, Carla; Serrano-Flores, Carlos; Giusti, M. (2009). Caracterización de las antocianinas de los frutos de *Berberis boliviana* Lechler. *Rev Soc Quím Perú*, 75(1), 76-86.

Departamento de Química -Física/ Universidad de Granada. (2012). Espectroscopía Ultravioleta/Visible (U/V), 200-211.

- Devi, P. S., Saravanakumar, M., & Mohandas, S. (2012). The effects of temperature and pH on stability of anthocyanins from red sorghum ( *Sorghum bicolor* ) bran, 6(24), 567-573. <http://doi.org/10.5897/AJFS12.052>
- El, M., Del, A., Celular, C., Beas-b, L. C., La, E. N., & Celular, L. (2012). Determinación Del Potencial Genotóxico De Las Nanopartículas De Plata.
- Electric, W. (1992). Boletín IIE, 58-64.
- Eptember, S., & lego, S. a N. D. (2012). Uv/Vis/Ir Spectroscopy Analysis of Nanoparticles. *nanoComposix*, 1-6.
- Escudero, F. R., & Ureta, C. A. (2007). Evaluación De La Actividad Antioxidante Y Evaluation of the Antioxidant Activity and Content of Phenolics Compounds in Wines Produced. *Revista Soc Quim Perú*, 1, 30-40.
- Estévez, L., & Mosquera, R. A. (2009). Conformational and substitution effects on the electron distribution in a series of anthocyanidins. *Journal of Physical Chemistry A*, 113(36), 9908-9919. <http://doi.org/10.1021/jp904298z>
- García, I. N., Rodríguez, R. H., Luis, J., & Pereira, B. (2015). Síntesis verde de nanopartículas para la eliminación de colorantes en medios acuosos .
- González García, I. A. (2006). Medidor de voltametría cíclica para dispositivos de transmitancia controlable, 156.
- Gonzalez, E., Fougerousse, A., & Brouillard, R. (2001). Two diacylated malvidin glycosides from *Petunia hybrida* flowers. *Phytochemistry*, 58(8), 1257-1262. [http://doi.org/10.1016/S0031-9422\(01\)00280-1](http://doi.org/10.1016/S0031-9422(01)00280-1)
- González, J. W., Yeguerman, C., Marcovecchio, D., Delrieux, C., Ferrero, A., & Band, B. F. (2016). Evaluation of sublethal effects of polymer-based

essential oils nanoformulation on the german cockroach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 130, 11-18.  
<http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.03.045>

Guerrero, J. (2015). Pigmentos en frutas y hortalizas rojas : antocianinas, 9, 25-33.

Haiss, W., Thanh, N. T. K., Aveyard, J., & Fernig, D. G. (2015). Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV - Vis Spectra Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV - Vis Spectra, 79(October), 4215-4221.  
<http://doi.org/10.1021/ac0702084>

Heid, C. A., Stevens, J., Livak, K. J., & Williams, P. M. (1996). Real time quantitative PCR. *Genome Research*, 6(10), 986-994.  
<http://doi.org/10.1101/gr.6.10.986>

Industrial, U., & Arom, P. (s. f.). Analisis Químico De Plantas Aromáticas Y Medicinales. *Uso Industrial De Plantas Aromáticas Y Medicinales*, 108-120.

Ing, D. E. T., Luis, J., & Caviedes, C. (2014). Cálculo y diseño de Sistema Solar Fotovoltaico para uso doméstico.

Izaguirre, M. G. (2010). Obtención de Nanopartículas de Ag, Mediante dos Diferentes Métodos Químicos, 144.

J.D.Camacho Polo, L. a. D. M. (2013). Síntesis de nanopartículas de plata y modificación con pulpa de papel para aplicación antimicrobiana.

Kumar, B. (2014). *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2014, 1-7.

Kumar, B., Smita, K., Cumbal, L., & Debut, A. (2016). Ficus carica (Fig) Fruit Mediated Green Synthesis of Silver Nanoparticles and its Antioxidant Activity: a Comparison of Thermal and Ultrasonication Approach. *BioNanoScience*. <http://doi.org/10.1007/s12668-016-0193-1>

Kumar, B., Smita, K., Cumbal, L., Debut, A., Camacho, J., Hernández-

- Gallegos, E., ... Rosero, G. (2015). Pomosynthesis and biological activity of silver nanoparticles using *Passiflora tripartita* fruit extracts. *Advanced Materials Letters*, 6(2), 127-132. <http://doi.org/10.5185/amlett.2015.5697>
- Kumpugdee-Vollrath, M., Ibold, Y., & Sriamornsak, P. (2012). Solid state characterization of trans resveratrol complexes with different cyclodextrins, 1(2), 125-136.
- Lopez Iturbe, J., Vilchis Nestor, A. R., Sánchez Mendieta, V., & Avalos Borja, M. (2013). Obtención y caracterización de nanopartículas de plata soportadas en fibra de algodón. *Superficies y Vacío*, 26(3), 73-78.
- Leguizamón, G. del V., Alberto González, L., & Báez Sañudo, R. (2005). Antocianinas en uva (*Vitis vinifera* L.) y su relación con el color. *Rev. Fitotec. Mex.*, 28(4), 359-368.
- Long, M., Zhang, Y., Li, P., Yang, S.-H., Zhang, W.-K., Han, J.-X., ... He, J.-B. (2016). Intervention of Grape Seed Proanthocyanidin Extract on the Subchronic Immune Injury in Mice Induced by Aflatoxin B1. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(4), 516. <http://doi.org/10.3390/ijms17040516>
- Lopez Pinar, A., Rauhut, D., Ruehl, E., & Buettner, A. (2016). Effects of *Botrytis cinerea* and *Erysiphe necator* fungi on the aroma character of grape must: A comparative approach. *Food Chemistry*, 207, 251-260. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.03.110>
- Luis, B., & Avilés, E. (2011). Tesis, 1-119.
- Martínez-Periñán, E., Juan, A. de, Pouillon, Y., Schierl, C., Strauss, V., Rubio, Á., ... Lorenzo, E. (2015). Mechanical interlocking of carbon nanotubes: diameter-selective functionalization and effects on physical properties, to be submitted. <http://doi.org/10.1039/C6NR01182A>
- Matulis, V. E., & Ivaskevich, O. A. (2006). Comparative DFT study of electronic structure and geometry of copper and silver clusters: Interaction with NO molecule. *Computational Materials Science*, 35(3),

268-271. <http://doi.org/10.1016/j.commatsci.2004.08.011>

- Mendez, M. A. A. (2009). Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata: efecto sobre *Colletotrichum gloesporioides*, 90.
- Miao, X. M., Xiong, C., Wang, W. W., Ling, L. S., & Shuai, X. T. (2011). Dynamic-light-scattering-based sequence-specific recognition of double-stranded DNA with oligonucleotide-functionalized gold nanoparticles. *Chemistry - A European Journal*, 17(40), 11230-11236. <http://doi.org/10.1002/chem.201003010>
- Monge, M. (2009). Nanopartículas de plata : métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. *Investigación química*, (August), 33-41.
- Morales, J., Morán, J., Quintana, M., & Estrada, W. (2009). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA POR LA RUTA Sol-Gel A PARTIR DE NITRATO DE PLATA SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER NANOPARTICLES BY Sol-Gel ROUTE FROM SILVER NITRATE. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 75(2), 177-184.
- Morcillo Rubio, J. (1974). Espectroscopia infrarroja, 70.
- Mosquera, E., Rosas, N., Debut, A., Guerrero, V. H., & Morales, L. D. N. (2015). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Dióxido de Titanio Obtenidas por el Método de Sol-Gel, 36(3).
- Naik, a. (1926). Fundamentos del microscopio electrónico y su aplicación en la investigación textil VTGLT-, 12, 39-50.
- Nishihira, V. S. K., Fernandes, L. da S., Mortari, S. R., Raffin, R. P., & Rech, V. C. (2013). Characterization of Resveratrol/Hydroxypropyl- $\beta$ -Cyclodextrin inclusion complex for subsequent application in hyperglycemic rats. *Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas*, 14(1), 67-72.
- Oberderster, G., Oberderster, E., & Oberderster, J. (2005).

- Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives*, 113(7), 823-839. <http://doi.org/10.1289/ehp.7339>
- Olivares, M. C. (2007). Pelargonium graveolens , EN FUNCIÓN DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN Y ÉPOCA DE, (33), 183-184. <http://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.08.018.Article>
- Ortíz, M. A., Reza, C., Gerardo, R., Madinaveitia, C., Ciencias, F. De, Universidad, Q., ... Artículo, A. (2011). Propiedades funcionales de las antocianinas. *Biotecnia*, 13, 16-22. Recuperado a partir de <http://www.biotecnia.uson.mx/revistas/articulos/16-BIO-11-DPA-06.pdf>
- Ortiz, R., Martínez, Y., & Hernández, R. (2006). Técnicas electroquímicas Parte II. *Int. J. Electrochemical science*, 34. <http://doi.org/10.1201/9780203485309>
- Ovallo Serrano, S. A. (2012). Síntesis verde de nanopartículas de plata y óxido de cobre sobre fibras de fique, 89.
- Pimentel, R. C., & Martín-martínez, E. S. (2014). Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas. *Lat. Am. J. Phys. Educ.*, 8, 1-5.
- Piqué, T. M., & Vázquez, A. (2012). Uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier ( FTIR ) en el estudio de la hidratación del cemento. *Concreto Y Cemento. Investigacion Y Desarrollo*, 3(2), 63-71.
- Plantas, E. D. E., Of, C., Nanoparticles, S., & Plant, U. (2011). XXXII Encuentro Nacional y 1 er Congreso Internacional AMIDIQ XXXII Encuentro Nacional y 1 er Congreso Internacional AMIDIQ, 4118-4123.
- Pugazhendhi, S., Sathya, P., Palanisamy, P. K., & Gopalakrishnan, R. (2016). Synthesis of silver nanoparticles through green approach using Dioscorea alata and their characterization on antibacterial activities and optical limiting behavior. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 159, 155-160. <http://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.03.043>

- Qazi, S. J. S., Rennie, A. R., Cockcroft, J. K., & Vickers, M. (2009). Use of wide-angle X-ray diffraction to measure shape and size of dispersed colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 338(1), 105-110. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.006>
- Quintero, L. O. (2015). No Title.
- Ramos, M., & Castillo, C. (2011). Aplicaciones biomédicas de las nanopartículas magnéticas. *Ide@s CONCYTEG*, 6(72), 629-646.
- Raquel, J., Oliveira, S. De, Batista, A., Química, D. De, Federal, U., Carlos, D. S., ... Sp, S. C. (2010). *Quim. Nova*, 33(9), 1980-1986.
- Rebrikov, D. V., & Trofimov, D. Y. (2006). Real-time PCR: A review of approaches to data analysis. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 42(5), 455-463. <http://doi.org/10.1134/S0003683806050024>
- Ringuelet, J., & Viña, S. (2013). *Productos naturales vegetales*. Recuperado a partir de <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/27885>
- Ruiz Nova, C. Al. (2008). Estudio de los metabolitos secundarios volátiles de, 140.
- Sotés Ruiz, V. (2011). Avances en viticultura en el mundo 1. *Rev. Bras. Frutic. (online)*, 33, 131-143.
- Ubero Pascal, N. (2009). Fundamentos de Microscopía Electronica. *Técnicas de microscopía aplicadas a las Ciencias Forenses*, 1-12.
- Vanegas, D. M., & Vanegas, D. M. (2011). Universidad Tecnológica de Querétaro, 1-80.
- Vega, J. R., & León, E. (2013). Síntesis de nanopartículas metálicas a partir de microorganismos, 1-10.
- Wany, A., & Kumar, A. (2014). Extraction and characterization of essential oil components based on geraniol and citronellol from Java citronella (

*Cymbopogon winterianus* Jowitt ), 133-145.  
<http://doi.org/10.1007/s10725-013-9875-7>

Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Www.Mundonano.Unam.Mx*, 5(1), 69-81.  
Recuperado a partir de [www.mundonano.unam.mx](http://www.mundonano.unam.mx)

Zhang, D., Chu, L., Liu, Y., Wang, A., Ji, B., Wu, W., ... Jia, G. (2011). Analysis of the antioxidant capacities of flavonoids under different spectrophotometric assays using cyclic voltammetry and density functional theory. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(18), 10277-10285. <http://doi.org/10.1021/jf201773q>