



Universidad Autónoma del Estado de México

---

Facultad de Química

Licenciatura en Ingeniería Química

# Tesis

***Síntesis verde de nanopartículas de plata a partir de extracto acuoso de Artemisia ludoviciana y su capacidad catalítica frente al colorante rojo congo***

Ramón Omar Miranda León

Tutor académico:

Dr. Raúl Alberto Morales Luckie

Tutor adjunto:

Dra. María Guadalupe González Pedroza



Toluca, México; abril 2022

## ÍNDICE:

|  |    |
|--|----|
| ÍNDICE:.....   | 2  |
| ÍNDICE DE ILUSTRACIONES: .....   | 4  |
| ÍNDICE DE TABLAS.....  | 8  |
| ABREVIATURAS .....   | 9  |
| ABSTRACT .....   | 11 |
| RESUMEN .....  | 12 |
| INTRODUCCIÓN:.....   | 13 |
| CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....  | 15 |
| 1.1. NANOTECNOLOGÍA:.....  | 15 |
| 1.2. NANOMATERIALES:.....  | 15 |
| 1.3. NANOPARTÍCULAS:.....  | 16 |
| 1.3.1. TÉCNICAS PARA LA GENERACIÓN DE NANOPARTÍCULAS:.....                                     | 17 |
| 1.4. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS:.....  | 19 |
| 1.4.1. RESONANCIA DE PLASMÓN SUPERFICIAL (SPR):.....   | 21 |
| 1.5. NANOPARTÍCULAS DE Ag:.....  | 22 |
| 1.5.1.1 SÍNTESIS VERDE DE AgNPs:.....  | 24 |
| 1.5.1.2 BIOREDUCTORES:.....  | 26 |
| 1.6. AgNPs EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES:.....   | 28 |
| 1.7. COLORANTES EN AGUAS RESIDUALES:.....  | 28 |
| 1.7.1. COLORANTE ROJO CONGO:.....  | 29 |
| 1.7.2. TRATAMIENTO DE COLORANTES EN AGUAS RESIDUALES CON NPs:.....                             | 31 |
| CAPÍTULO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....  | 32 |
| 2.1.1. ESPECTROSCOPIA UV-Vis:.....   | 32 |
| 2.1.2. ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE INFRARROJO CON<br>TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR):..... | 36 |
| 2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA:.....   | 39 |
| 2.3. HIPOTESIS:.....   | 41 |
| 2.4. OBJETIVOS:.....   | 41 |
| 2.4.1. OBJETIVO GENERAL:.....  | 41 |
| 2.4.2. OBJETIVOS PARTICULARES:.....  | 42 |
| CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.....   | 43 |
| 3.1. ADQUISICIÓN Y CONSERVACIÓN DE HOJAS DE <i>A. ludoviciana</i> :.....                       | 43 |
| 3.2. BIOSÍNTESIS DE AgNPs CON EXTRACTO ACUOSO DE <i>A. ludoviciana</i> :.....                  | 44 |
| 3.2.1. PREPARACIÓN DE EXTRACTO ACUOSO CON HOJAS DE <i>A. ludoviciana</i> : ....                | 44 |

|   |   |    |
|---|---|----|
| 3.2.2.                                    | PREPARACIÓN SOLUCIÓN DE NITRATO DE PLATA:.....  | 44 |
| 3.2.3.                                    | SÍNTESIS DE AgNPs: .....  | 44 |
| 3.3.                                      | DEGRADACIÓN CATALÍTICA DEL COLORANTE ROJO CONGO: .....                                    | 46 |
| 3.3.1.                                    | SOLUCIÓN COLORANTE ROJO CONGO: .....  | 46 |
| 3.3.2.                                    | DEGRADACIÓN CÁTALITICA DEL COLORANTE ROJO CONGO: .....                                    | 46 |
| 3.4.                                      | CARACTERIZACIÓN:.....   | 47 |
| 3.4.1.                                    | GRUPOS FUNCIONALES EN EL EXTRACTO DE <i>A. ludoviciana</i> Y AgNPs: .....                 | 47 |
| 3.4.2.                                    | PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS AgNPs: .....   | 48 |
| 3.4.3.                                    | ÁNÁLISIS ELEMENTAL: .....   | 49 |
| 3.5.                                      | ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE ROJO CONGO: .....                                | 49 |
| CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... |   | 51 |
| 4.1.                                      | SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA (AgNPs):.....   | 51 |
| 4.2.                                      | CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA: .....  | 54 |
| 4.2.1.                                    | ESPECTROSCÓPICA UV-Vis: .....   | 54 |
| 4.2.2.                                    | ESPECTROSCOPIA FTIR: .....  | 56 |
| 4.2.3.                                    | ÁNÁLISIS ELEMENTAL SEM-EDS: .....   | 58 |
| 4.3.                                      | ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN DE COLORANTE ROJO CONGO: .....                                 | 60 |
| 4.4.                                      | ESTUDIOS ADICIONALES: .....   | 63 |
| 4.4.1.                                    | COLORANTE VERDE MALAQUITA:.....   | 63 |
| 4.4.1.1                                   | DEGRADACIÓN DEL COLORANTE VERDE MALAQUITA:.....   | 63 |
| 4.4.1.2                                   | ÁNÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE VERDE MALAQUITA:<br>64                           |    |
| 4.4.2.                                    | ÁNÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN DEL SISTEMA DE COLORANTES ROJO<br>CONGO/VERDE MALAQUITA: ..... | 67 |
| 4.4.2.1                                   | DEGRADACIÓN DEL SISTEMA ROJO CONGO/VERDE MALAQUITA:.....                                  | 67 |
| 4.4.2.1                                   | ÁNÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN DEL SISTEMA ROJO CONGO/VERDE<br>MALAQUITA: .....               | 67 |
| CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....             |   | 70 |
| BIBLIOGRAFÍA: .....                       |   | 71 |

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES:

|   |    |
|---|----|
| Ilustración 1.- Representación esquemática de los nanomateriales y sus aplicaciones (Baig et al., 2021) .....   | 16 |
| Ilustración 2.- Revisión de las rutas top-down y bottom-up (Jamkhande et al., 2019) .....   | 18 |
| Ilustración 3.- Tendencia de la publicación de artículos científicos sobre AgNPs a través de los años (Tran and Le, 2013) .....                           | 23 |
| Ilustración 4.- Representación esquemática de la síntesis de AgNPs utilizando extractos de planta como agentes bioreductores (Rafique et al., 2017) ..... | 26 |
| Ilustración 5.- Espectro FTIR de los grupos funcionales característicos presentes en la especie A. ludoviciana (Bañuelos-Valenzuela et al., 2018) .....   | 27 |
| Ilustración 6.- Molécula del colorante rojo congo (Yakupova et al., 2019).....  | 30 |
| Ilustración 7.- Representación esquemática del fenómeno UV-Vis (Akash and Rehman, 2020) .....   | 32 |
| Ilustración 8.- Representación esquemática de los componentes del monocromador (Akash and Rehman, 2020) .....   | 35 |
| Ilustración 9.- Ejemplos de cubetas para espectrofotómetros UV-Vis (Akash and Rehman, 2020) .....   | 35 |
| Ilustración 10.- Representación esquemática de la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico en distintas moléculas (Khan et al., 2018).....        | 37 |
| Ilustración 11.- Representación esquemática de las vibraciones de doblamiento (Khan et al., 2018) .....   | 37 |
| Ilustración 12.- Representación esquemática de un espectrofotómetro (Khan et al., 2018) .....   | 39 |
| Ilustración 13.- Representación esquemática de la interacción de los electrones y sus señales en SEM (Klein et al., 2012).....                            | 40 |

|   |    |
|---|----|
| Ilustración 14.- Representación esquemática interna y externa de un equipo FESEM (Khan et al., 2018) .....  | 41 |
| Ilustración 15.- a) Puesto de adquisición de la planta A. ludoviciana, b) Planta A. ludoviciana fresca, c) Secado de A. ludoviciana mediante freidora de aire. ....                     | 43 |
| Ilustración 16.- a) Cantidad de hojas de A. ludoviciana pesadas para la preparación de extracto acuoso, b) extracto acuoso de A. ludoviciana almacenado al término de su filtrado ..... | 44 |
| Ilustración 17.- Color de la solución AgNPs al principio de la reacción .....   | 45 |
| Ilustración 18.- Solución de colorante rojo congo a 100 ppm.....  | 46 |
| Ilustración 19.- Tubo de ensayo con la mezcla de colorante rojo congo y solución de AgNPs en el equipo de agitación.....  | 47 |
| Ilustración 20.- Muestras de la solución de extracto de A. ludoviciana ( muestra izquierda) y solución de AgNPs (muestra derecha) secas.....  | 48 |
| Ilustración 21.- Preparación de la muestra diluida de AgNPs para el análisis UV-Vis al principio de la reacción.....  | 48 |
| Ilustración 22.- Preparación de la muestra de AgNPs para el análisis SEM-EDS.....   | 49 |
| Ilustración 23.- a) Solución de AgNPs a 3 horas del inicio de la reacción, b) solución de AgNPs al final de la reacción .....   | 51 |
| Ilustración 24.- Precipitación de plata en la muestra .....   | 52 |
| Ilustración 25.- Formación del espejo de plata en la pared inferior del vial de la muestra .....  | 52 |
| Ilustración 26.- Espectros UV-Vis de la muestra de AgNPs a lo largo de 6 horas en la reacción de formación .....  | 55 |
| Ilustración 27.- Grafica de la cinética de formación de AgNPs sintetizadas con extracto acuoso de A. ludoviciana.....   | 56 |
| Ilustración 28.- Espectro FTIR de los grupos funcionales detectados en la muestra de A. ludoviciana .....   | 57 |
| Ilustración 29.- Espectro FTIR de la muestra de AgNPs analizada .....   | 58 |

|  |    |
|--|----|
| Ilustración 30.- a) Micrografías de SEM-EDS de la muestra de AgNPs a x500, b) cúmulos de micropartículas de Ag a x600, c) presencia de cúmulos de nanopartículas además de que se evidencia la presencia de AgNPs a x1700, d) cúmulos detectados de AgNPs y nanopartículas a x5500.....  | 59 |
| Ilustración 31.- Análisis EDS de la muestra con AgNPs.....   | 60 |
| Ilustración 32.- a) Muestra del colorante al principio de la reacción catalítica (0 minutos) , b) muestra del colorante al primer cambio notorio de color (naranja a los 2 minutos), c) muestra del colorante al momento de la desaparición del color característico (5 minutos), d) muestra del colorante tras transcurrir 24 horas de reacción sin la presencia de AgNPs como catalizador...       | 61 |
| Ilustración 33.- Espectros de la degradación de colorante rojo congo en presencia de AgNPs al inicio de la reacción (0 minutos), al primer cambio de color (2 minutos), al perder el color característico (5 minutos) y la muestra sin la presencia de AgNPs (24 horas).....   | 62 |
| Ilustración 34.- Solución de colorante verde malaquita a 100 ppm.....  | 64 |
| Ilustración 35.- a) Muestra del colorante al principio de la reacción catalítica (0 minutos) , b) muestra del colorante al primer cambio notorio de color (naranja a los 5 segundos), c) muestra del colorante al momento de la desaparición del color característico (10 segundos), d) muestra del colorante tras transcurrir 24 horas de reacción sin la presencia de AgNPs como catalizador ..... | 65 |
| Ilustración 36.- Espectros de la degradación de colorante rojo congo en presencia de AgNPs al inicio de la reacción (0 minutos), al primer cambio de color (2 minutos), al perder el color característico (5 minutos) y la muestra sin la presencia de AgNPs (24 horas).....   | 66 |
| Ilustración 37.- a) Muestra del colorante al principio de la reacción catalítica (0 minutos) , b) muestra del colorante al primer cambio notorio de color (1 minuto), c) muestra del colorante al momento de la desaparición de los colores característicos (3 minutos) .....  | 68 |

Ilustración 38.- Espectros de la degradación de colorante rojo congo/verde malaquita en presencia de AgNPs al inicio de la reacción (0 minutos), al primer cambio de color (1 minutos), al perder los colores característicos (3 minutos) ..... 69

## ÍNDICE DE TABLAS.

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1.- Colores típicos del espectro visible electromagnético (Magdalena, Magdalena, 2016) .....                   | 33 |
| Tabla 2.- Rangos para regiones espectrales de radiación electromagnética (Gaffney et al., 2002).....                 | 38 |
| Tabla 3.- Cantidades en ml de nitrato de plata y extracto de A. ludoviciana y sus respectivas relaciones .....       | 45 |
| Tabla 4.- Tamaño de partícula en nm y su longitud de onda en nm en el espectro UV-Vis (Mulfinger et al., 2007) ..... | 54 |

## ABREVIATURAS

|               |   |
|---------------|---|
| <b>Ag</b>     | Plata   |
| <b>AM</b>     | Azul de Metileno                                      |
| <b>AgNPs</b>  | Nanopartículas de Plata                               |
| <b>Al</b>     | Aluminio  |
| <b>ALD</b>    | Atomic Layer Deposition                               |
| <b>Au</b>     | Oro   |
| <b>C</b>      | Carbono   |
| <b>CTAB</b>   | Bromuro de Cetiltrimetilamonio                        |
| <b>Cu</b>     | Cobre   |
| <b>CVD</b>    | Chemical Vapor Deposition                             |
| <b>ssp</b>    | Especie o Especie de                                  |
| <b>subsp</b>  | Subespecie  |
| <b>M</b>      | Molar   |
| <b>Mg</b>     | Magnesio  |
| <b>NEs</b>    | Nanoestructura o Nanoestructuras                      |
| <b>NMs</b>    | Nanomaterial o Nanomateriales                         |
| <b>nm</b>     | Nanómetro o nanómetros                                |
| <b>NT</b>     | Nanotecnología  |
| <b>NPs</b>    | Nanopartículas  |
| <b>Pt</b>     | Platino   |
| <b>PWHM</b>   | Peak Width at Half Maximum                            |
| <b>Si</b>     | Silicio   |
| <b>SPR</b>    | Surface Plasmon Resonance                             |
| <b>UV</b>     | Ultravioleta  |
| <b>UV-vis</b> | Luz de rango de ultravioleta-visible                  |
| <b>VUV</b>    | Vacuum Ultraviolet                                    |
| <b>FT-IR</b>  | Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier |

**SEM** Scanning electron microscopy (Microscopia Electrónica de Barrido)

## ABSTRACT

Industrialization is a process to which a country must submit if it looks to develop economically, until a few decades ago the main objective of nations was to develop industrially, so the consequences of accelerated industrialization went unnoticed. A consequence of high relevance caused by industrialization is the pollution by the discharge of effluents with a high amount of organic dyes in aquifers, these effluents are of high toxicity both for the biodiversity of the aquifers and humans if the water from them is consumed, currently the treatment of these effluents is complicated by the persistence of these and the high cost of the processes so that it seeks to develop different sustainable ways for the treatment of effluents with organic dyes. In this paper was presented the catalytic degradation of organic dyes in the presence of silver nanoparticles as a catalyst agent. The nanoparticles used in the degradation process were synthesized by bioreduction using aqueous extracts of dried leaves of the plant *A. ludoviciana* as a reducing agent, this medicinal plant is commonly used in the Estado de México as a remedy for stomach ailments. The characterization of the synthesized silver nanoparticles was carried out by UV-Vis spectroscopy where the kinetics of the formation reaction was analyzed, the functional groups present in the extracts of *A. ludoviciana* were determined by FTIR in addition, the possible compounds responsible for the reduction of silver ions in the solution were identified, Additionally, an elemental analysis was performed using SEM-EDS to corroborate the presence of silver nanoparticles in the sample. Subsequently, UV-Vis studies were carried out on the dye samples that were degraded to measure the percentage of degradation in them and the percentage of degradation of the samples without the presence of silver nanoparticles was compared, as well as the times for the degradation of organic dyes.

## RESUMEN

La industrialización es un proceso al que un país debe someterse si busca desarrollarse económicamente, hasta hace unas décadas el principal objetivo de las naciones era desarrollarse industrialmente, por lo que pasaban desapercibidas las consecuencias de la industrialización acelerada. Una consecuencia de alta relevancia provocada por la industrialización es la contaminación por la descarga de efluentes con alta cantidad de colorantes orgánicos en mantos acuíferos, estos efluentes son de alta toxicidad tanto para la biodiversidad de los mantos acuíferos como de los humanos si se consume el agua proveniente de ellos, actualmente es complicado el tratamiento de estos efluentes por la persistencia de estos y el alto costo de los procesos por lo que se busca desarrollar distintas vías sustentables para el tratamiento de efluentes con colorantes orgánicos. En este trabajo se presentó la degradación catalítica de colorantes orgánicos en presencia de nanopartículas de plata como agente catalizador. Las nanopartículas utilizadas en el proceso de degradación se sintetizaron mediante bio-reducción utilizando extracto acuoso de hojas secas de la planta *A. ludoviciana* como agente reductor, esta planta medicinal es comúnmente utilizada en el Estado de México como remedio a padecimientos estomacales. La caracterización de las nanopartículas de plata sintetizadas se llevó a cabo mediante espectroscopia UV-Vis donde se analizó la cinética de la reacción de formación, los grupos funcionales presentes en el extracto de *A. ludoviciana* se determinaron mediante FTIR además se identificaron los posibles compuestos encargados de la reducción de los iones plata en la solución, adicionalmente se realizó un análisis elemental mediante SEM-EDS para corroborar la presencia de nanopartículas de plata en la muestra. Posteriormente, se realizaron estudios UV-Vis a las muestras de colorante que se degradaron para medir el porcentaje de degradación en estas y se comparó al porcentaje de degradación de las muestras sin la presencia de nanopartículas de plata, así mismo se compararon los tiempos para la degradación de colorantes orgánicos.

## INTRODUCCIÓN:

Los colorantes son un tipo de compuesto orgánico sintético, desechado por una gran cantidad de industrias, como la industria del papel, plástico, piel, comida, cosméticos, farmacéutica entre otras. Los efluentes mencionados anteriormente son una gran parte de las aguas residuales que se deben tratar (Vidhu and Philip, 2014). Se han detectado múltiples colorantes azoicos en aguas residuales, estos son compuestos orgánicos en el agua de alto riesgo debido a su elevado potencial carcinógeno, su mutagenicidad y su teratogenicidad en mamíferos. (Tsvetkov et al., 2020).

Los colorantes azoicos deben reducirse en gran cantidad al momento de tratar el agua residual. Los colorantes en aguas residuales son altamente resistentes a microorganismos, por lo que su reducción utilizando métodos biológicos convencionales es altamente ineficiente, debido a esto se busca el desarrollo de métodos alternativos que sean amigables al medio y de bajo costo (Vidhu and Philip, 2014).

Las nanopartículas de plata (AgNPs) han sido utilizadas eficazmente como catalizadores para la degradación de colorante y la desintoxicación de aguas residuales. Por consiguiente, la síntesis verde de AgNPs es un método económicamente viable por su biocompatibilidad y su comportamiento catalítico (Albeladi et al., 2020). AgNPs tienen distintos campos de aplicación; sus aplicaciones biológicas van encaminadas principalmente como agentes antibacteriales, antivirales, anticancerígenos entre otras (Zhang et al., 2016).

El género *artemisia* incluye varias especies, este género es altamente abundante en el hemisferio norte, es usada con fines médicos y en la industria de saborizantes principalmente. *Artemisia ludoviciana ssp.* es altamente utilizada en la medicina tradicional mexicana como antihelmíntico para tratar el dolor intestinal y malestares estomacales (Ruiz-Cancino et al., 1993). Su sencilla y particularmente económica obtención la convierten en un bioreductor ideal para la síntesis verde de AgNPs; estas se caracterizaron mediante las técnicas UV-Vis para observar sus características ópticas, utilizando la técnica FT-IR se lograron identificar los grupos funcionales en el extracto de

*Artemisia ludoviciana* y en la solución de AgNPs sintetizada, además se utilizó SEM-EDS y se realizó un mapeo químico para corroborar la presencia de AgNPs en la solución.

## CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.

### 1.1. NANOTECNOLOGÍA:

La imaginación y los sueños de los humanos en ocasiones conllevan al desarrollo de nueva ciencia y tecnología, la nanotecnología (NT) es definida como el entendimiento y control de la materia a dimensiones entre 1 y 100 nm donde sus fenómenos permiten tener aplicaciones únicas. El concepto de “nanómetro” fue propuesto por el premio nobel en química de 1925 Richard Zsigmondy. En 1959 American Physical Society introdujo el concepto de manipulación de la materia a nivel atómico gracias a las ideas de Richard Feynman, esta es la razón por la cual se considera a Feynman el padre de la NT moderna (Hulla et al., 2015). Actualmente el término es comúnmente usado en la fabricación, representación, manipulación y aplicación de estructuras a través del control de la forma y el tamaño a nano escala. (Sudha et al., 2018).

### 1.2. NANOMATERIALES:

El término “nanomaterial” (NM) se refiere comúnmente a materiales con dimensiones de estructura externa y/o interna medidas a nano escala que proveen características únicas o especiales; estos demuestran propiedades ópticas, mecánicas, magnéticas y conductivas diferentes a las propiedades de las mismas sustancias químicas en gran tamaño. Dependiendo del modo de síntesis la morfología de los NMs es distinta. Las características principales de la morfología incluyen rugosidad, esfericidad y relación de tamaño (Sudha et al., 2018).

Existen distintas clases de NM, principalmente se encuentran los base carbono (fullerenos, nanotubos de carbono, grafeno, nanodiamantes, etc.), porosos (macroporosos, mesoporosos y nanoporosos, en los cuales el tamaño de sus poros es mayor a 50 nm, entre 50 y 2 nm y menores a 2 nm), nanomateriales bidimensionales ultrafinos (Silicene y MXene), nanomateriales a base de metal y las nanopartículas (Baig

et al., 2021). La NT es un campo muy amplio para la investigación en ciencia de materiales (Ilustración 1) y con esto, la síntesis de NPs está tomando gran relevancia a nivel mundial (Rafique et al., 2017).

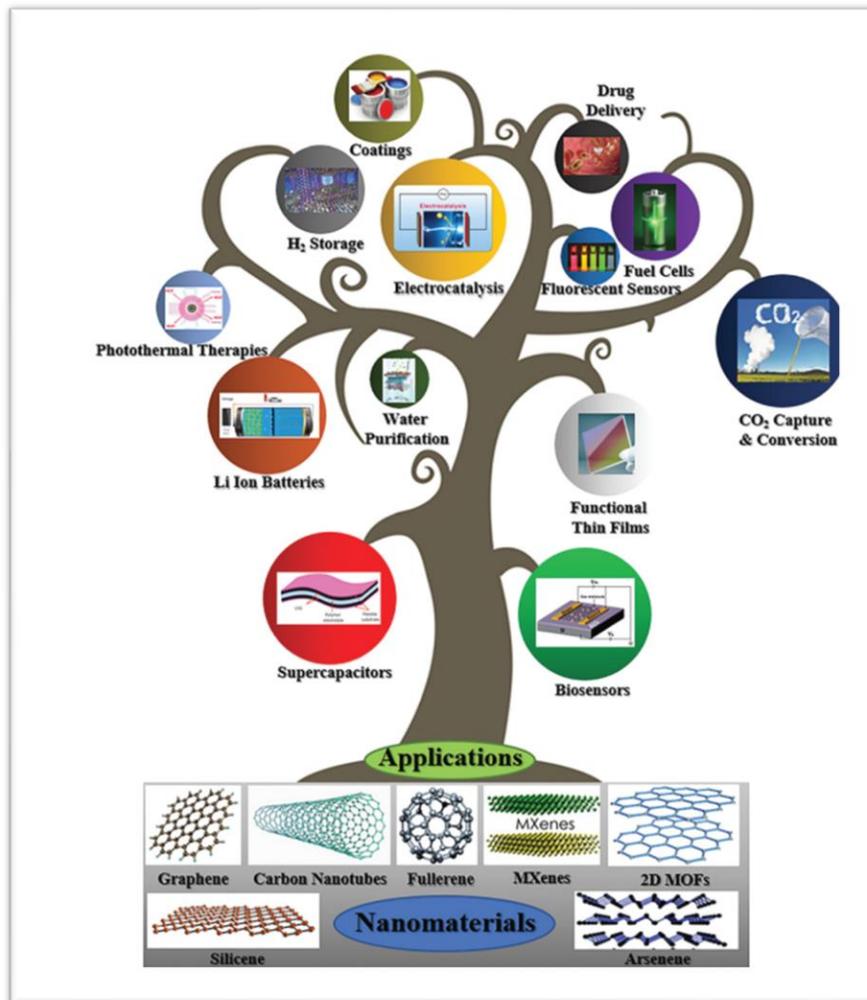


Ilustración 1.- Representación esquemática de los nanomateriales y sus aplicaciones (Baig et al., 2021)

### 1.3. NANOPARTÍCULAS:

Las nanopartículas (NPs) pueden ser categorizadas simplemente como composites o “core-shell”, esto depende si están formadas de uno o varios materiales. Las nanopartículas constituidas por un solo material comúnmente son solo llamadas

nanopartículas, a diferencia de las nanopartículas compuestas por dos o varios materiales las cuales se les denomina compositos o core-shell; se denominan nanopartículas core-shell a todas aquellas en las que un material se encuentra comprimido en el núcleo y está protegido por un caparazón de uno o más materiales (Hulla et al., 2015).

### 1.3.1. TÉCNICAS PARA LA GENERACIÓN DE NANOPARTÍCULAS:

La síntesis de NPs se caracteriza por tener 2 principales rutas (Ilustración 2): “*top-down*”, donde un *bulk* se divide sistemáticamente “bit tras bit” para la generación de nanopartículas finas (Dhand et al., 2015), entre las técnicas más comunes para este se encuentra el molienda y la ablación tanto térmica como láser (Jamkhande et al., 2019); por el contrario “*bottom-up*” ensambla átomos y moléculas para diseñar distintos tamaños o estructuras de NPs (Dhand et al., 2015), en el método *bottom up* se dividen en dos métodos de síntesis: a) Síntesis en estado sólido, en el que se encuentra la técnica “chemical vapor deposition” (CVD) y b) Síntesis en estado líquido, donde podemos mencionar la reducción química y la síntesis sol-gel (Jamkhande et al., 2019). Así mismo la síntesis de NPs puede catalogarse dependiendo el método de síntesis, en los cuales se encuentran los métodos físicos, químicos y biológicos (Dhand et al., 2015).

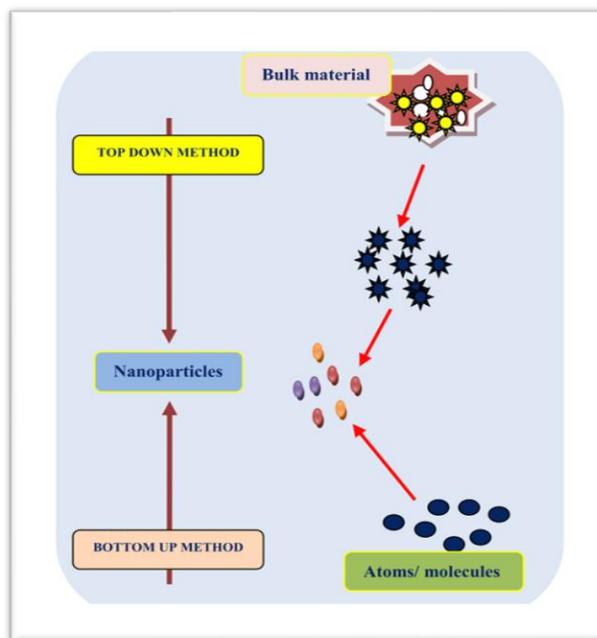


Ilustración 2.- Revisión de las rutas top-down y bottom-up (Jamkhande et al., 2019)

#### 1.3.1.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS TÉCNICAS *TOP-DOWN*:

Entre las técnicas más comunes del enfoque *top-down* se encuentran: molienda y la ablación láser, en estas técnicas de síntesis destaca el gran gasto de energético y los largos tiempos de síntesis lo que conlleva a un alto costo energético, no obstante esto se ve recompensado con una alta pureza de NPs y el poder controlar y modificar las propiedades de las NPs (Jamkhande et al., 2019).

#### 1.3.1.2 VENTAJAS Y DESVENTAJAS TÉCNICAS *BOTTOM-UP*:

El enfoque *bottom-up* cuenta con distintas técnicas para la síntesis de NPs como chemical vapor deposition y la reducción química, siendo este último el más común del

enfoque *bottom-up*, este enfoque se caracteriza principalmente por el uso de agentes precursores en sus distintas técnicas de síntesis, el interés principal de este enfoque es la facilidad para la síntesis de NPs, no obstante tiene una gran desventaja que es el manejo de agentes químicos con alta, corrosión, baja capacidad reductiva, impurezas y sobre todo la toxicidad y altos costos de estos (Jamkhande et al., 2019).

#### 1.4. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS:

Las NPs metálicas tienen especial interés, comparado a las NPs base carbono debido a su relativa alta actividad química y sus específicas interacciones (White et al., 2009). Las nanoestructuras (NEs) llevan siglos siendo utilizadas; por ejemplo, el oro coloidal se usaba desde la antigua Roma en el cristal, su función era teñir este con tonalidades amarillas y rojas. Posteriormente Michael Faraday demostró la reducción de oro coloidal con una reducción acuosa de cloruro de oro con fósforo (Zijlstra and Orrit, 2011).

Desde tiempos inmemorables la naturaleza ha hecho los metales nobles parte de nuestro día a día, a estos les hemos dado numerosas aplicaciones, principalmente en joyería, películas fotográficas, conductores eléctricos, objetos de comercio, entre otros (Pradeep, 2009). Actualmente investigadores tienen un interés particular por NPs, NEs, y NMs de metales nobles como el oro (Au), plata (Ag) y platino (Pt) debido a sus propiedades que son de gran utilidad en catálisis y por sus grandes beneficios a la salud (Jamkhande et al., 2019). Así mismo las NPs de metales nobles tienen aplicaciones en fotoquímica, sensores, optoelectrónica, conversión de energía, entre otras (Desireddy et al., 2013).

La literatura nos señala que el método más común de síntesis de NPs de metales nobles es el “wet-chemical”, este se basa en la reducción de iones metálicos en solución (Zijlstra and Orrit, 2011). Un aspecto clave de este método es que cuando una forma específica de NPs es requerida algunos químicos son adicionados a la solución, los cuales actúan como agentes “directores de forma”, estos mecanismos han sido desarrollados de forma empírica y no se sabe con certeza cómo funciona el control de forma, ante todo el campo se ha desarrollado significativamente rápido por lo que se pueden sintetizar distintas

formas de NPs con excelentes rendimientos (Zijlstra and Orrit, 2011). Algunas de las formas más comunes en NPs de metales nobles son:

- **Nanoesferas:** El método más común para la síntesis de esferas es la reducción de  $\text{HAuCl}_4$  en agua hirviendo, este método fue desarrollado en 1951 por Turkevich, este método producía partículas casi esféricas con un radio promedio de 10-20 nm, posteriormente este método se perfeccionó en 1973 por Frens el cual lograba sintetizar nanoesferas con un diámetro de 10 a 150 nm variando la concentración de sal de Au y el citrato, este proceso puede aplicarse para la síntesis de nanoesferas de Ag y Pt (Zijlstra and Orrit, 2011).
- **Nanovarillas:** Un método para una pura wet-chemical síntesis de nanovarillas fue desarrollado por Murphy en el cual podía sintetizar partículas con tamaños de 4-18 nm, este método servía tanto para oro y plata, este método consistía en la reducción de sales metálicas con un agente reductor suave (Zijlstra and Orrit, 2011). La forma más común de síntesis de nanovarillas de Au es usando una base de tetraamonio como el bromuro de Cetiltrimetilamonio (CTAB), es necesario resaltar que este método nos conlleva toxicidad (Chakraborty and Parak, 2019).
- **Estructuras planas:** Una gran variedad de métodos han sido desarrollados para la síntesis de estructuras planas, entre estas se encuentran formas circulares, hexagonales, planos circulares, entre otras. Estas formas presentan longitudes de 40 nm a 1  $\mu\text{m}$  con espesores de 5 a 50 nm. Para la síntesis de estas formas los métodos más utilizados han sido la conversión fotoquímica y la conocida “seed mediated synthesis” los cuales pueden sintetizar nanopartículas de gran calidad de Au y Ag (Zijlstra and Orrit, 2011).

Por otra parte, el tamaño y la forma de las NPs no solo se puede controlar al momento de la síntesis de estas, existen métodos en los cuales estas variables pueden ser modificadas al terminar el proceso de síntesis, si se utilizan sustancias químicas adicionales, a este proceso se le conoce como “fine tuned”, distintos autores han trabajado este método para modificar NPs de Au y Ag y han logrado modificar la longitud de nanovarillas de oro sin alterar su espesor, de igual manera este método ha servido para sintetizar nanocubos y tetraedros de Ag. El método fine tuned se cataloga como

“post procesamiento químico”, este no es el único que puede controlar las variables previamente mencionadas, algo semejante ocurre con la irradiación de partículas en suspensión utilizando pulsos láser donde las NPs se fragmentan significativamente (Zijlstra and Orrit, 2011).

El método más común para remover formas y tamaños no deseados en wet-chemical es la sedimentación por gravedad o centrifugación. En la centrifugación generalmente las partículas con mayor volumen precipitan primero mientras que las partículas de menor volumen permanecen en la solución, así mismo la sedimentación por gravedad se ha combinado con un proceso de oxidación para aumentar la cantidad de nanovarillas sintetizadas (Zijlstra and Orrit, 2011).

#### 1.4.1. RESONANCIA DE PLASMÓN SUPERFICIAL (SPR):

El interés de la comunidad científica en las NPs de metálicas se debe a su propiedad óptica única: resonancia de plasmón superficial (SPR) (Rai et al., 2016). La SPR es un método óptico para medir el índice de refracción de capas muy delgadas de material adsorbido sobre un metal (Pattnaik, 2005). Los plasmones de superficie son oscilaciones coherentes de electrones libres en los límites entre el metal y el dieléctrico (Chen and Ming, 2012), explicado de otra forma los plasmones son la oscilación colectiva de las cargas libres en un material conductor, la luz por debajo de la frecuencia del plasma se refleja porque los electrones en el metal filtran el campo eléctrico de la luz. La luz por encima de la frecuencia del plasma se transmite porque los electrones no pueden responder lo suficientemente rápido como para examinarla (Hou and Cronin, 2013), estos se a menudo se clasifican de dos formas: 1) Plasmón de Superficie de Propagación: Estos se pueden excitar en las películas metálicas que tienen varios enfoques como el acoplador de prisma de Kretschman y Otto por ejemplo, 2) Plasmón de Superficie Localizado: esta es una propiedad insignia de las NPs de metales nobles (Zhao et al., 2006). Estos se pueden excitar en nanopartículas metálicas, lo que puede producir una gran mejora en el archivo electromagnético de la región de campo cercano (Chen and Ming, 2012), este plasmón depende en gran medida de la geometría de las NPs

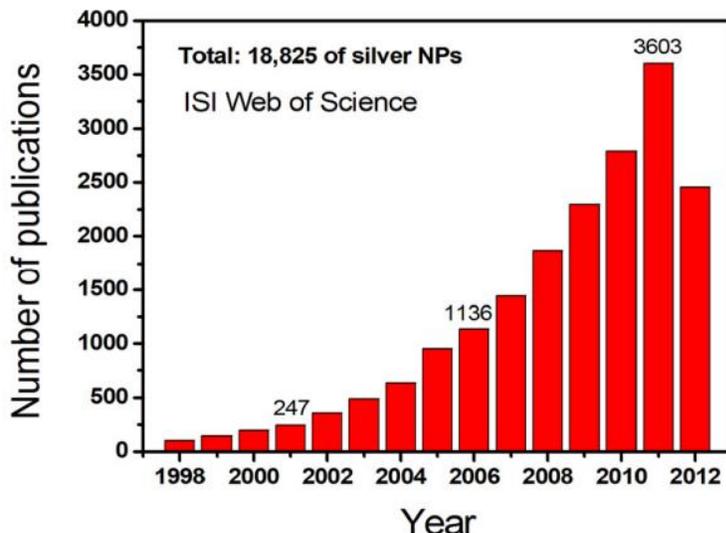
(Gonzalez et al., 2008). La frecuencia e intensidad de las bandas de absorción del plasmón superficial son características del tipo de material (comúnmente Au, Ag y Pt) (Hutter and Fendler, 2004). La excitación de la resonancia de plasmón superficial, junto a la luz de su respectiva longitud de onda dan como resultado diferentes colores (Rai et al., 2016), por ejemplo el intenso color rojo en dispersiones coloidales acuosas de partículas de Au es una manifestación de plasmón superficial localizado (Hutter and Fendler, 2004).

### 1.5. NANOPARTÍCULAS DE Ag:

La plata metálica (Ag) es un elemento de transición duradero y debido a su rareza tiene usos comunes en joyería, monedas e incluso ha sido usado como cubiertos (Yu et al., 2013). Al igual que con el Au esta ha sido utilizada desde tiempos antiguos, su principal uso en ese entonces era teñir cristales que comúnmente se usaban en la iglesia, esto utilizando pequeñas partículas de metal, las partículas de Ag teñían los cristales de color amarillo y el Au era utilizado para teñir cristales de un color muy semejante al rubí (Mulfinger et al., 2007). Actualmente la comunidad científica tiene interés en las AgNPs (también llama nanosilver) por sus propiedades físicas, químicas y biológicas únicas comparadas a sus contrapartes a macroescala (Ilustración 3). La propiedades de las AgNPs tienen un gran potencial en múltiples aplicaciones como en medicina, cosméticos, energías renovables, soluciones a problemas ambientales y dispositivos biomédicos (Tran and Le, 2013).

La Ag pura tiene un alta conductividad térmica y eléctrica además una resistencia moderadamente baja al contacto lo que la convierte en una opción muy común en electrónicos (Yu et al., 2013). AgNPs tienen propiedades fisicoquímicas distintivas como dispersión de Raman mejorada en la superficie, estabilidad química, actividad catalítica, comportamiento óptico no lineal y al igual que sus contrapartes a macroescala cuentan con alta conductividad térmica y eléctrica, además han demostrado actividad bactericida y fungicida de alto espectro, todas estas propiedades han hecho a la AgNPs extremadamente populares en una gran cantidad de productos de consumo en los que

se encuentran: plásticos, jabones, alimentos y textiles lo que ha aumentado su valor en el mercado (Tran and Le, 2013).



*Ilustración 3.- Tendencia de la publicación de artículos científicos sobre AgNPs a través de los años (Tran and Le, 2013)*

Como se mencionó previamente, a diferencia de su contraparte en bulk, las AgNPs muestran SPR bajo la irradiación de luz lo que conlleva a picos de SPR en el rango de la longitud de onda del UV-vis. La posición de los picos del SPR son influenciados por el tamaño, forma y dispersión de las AgNPs (Yu et al., 2013), el SPR produce un pico cerca de 400 nm con un “peak width at half maximum” (PWHM) 50 a 70 nm (Mulfinger et al., 2007).

La NT contribuye de manera significativa a la sostenibilidad y está teniendo un crecimiento importante en el campo de la industria (Beyene et al., 2017). Las AgNPs pueden ser utilizadas en forma líquida como en coloide (spray), contenidas en shampoo, suspendidas en una barra de jabón, incluso en la industria textil incorporadas en las fibras de los textiles; en todas estas ideas se busca incorporar los iones de plata al producto (Tran and Le, 2013). La tecnología “inkjet” es utilizada para la fabricación de circuitos a

bajo costo, cuando se producen displays flexibles utilizar NPs como Ag, Au y Cu es de gran utilidad en el proceso (Yaqoob et al., 2020). En cuanto las aplicaciones catalíticas de las AgNPs distintos autores han logrado la reducción de múltiples compuestos, entre los ejemplos de estas se encuentran la reducción de azul de metileno (AM) y verde malaquita (VM) con borohidruro de sodio, degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo iluminación, degradación de 4-nitrofenol con borohidruro de sodio, entre otras (Verma and Maheshwari, 2019). Por otra parte las AgNPs han demostrado una excelente capacidad de sanación de heridas, mejor apariencia cosmética y un sanado sin cicatrices en sus pruebas con animales (Rai et al., 2009). Entre otra de sus aplicaciones, distintos autores han reportado una gran actividad antimicrobiana, un ejemplo de esta es en el crecimiento de *E. coli* en platos de agar Luria-Bertani, sus propiedades fungicidas se han demostrado en múltiples cepas fúngicas de *Trichophyton mentagrophytes* y *Candida albicans* (Tran and Le, 2013). Un aspecto clave de las AgNPs son sus múltiples propiedades como la actividad antimicrobiana y catalítica que poseen, esto les da gran importancia en el campo del tratamiento de aguas residuales donde se ha mejorado la degradación de colorantes orgánicos a temperatura ambiente y en medio acuoso (Yaqoob et al., 2020).

#### 1.5.1.1 SÍNTESIS VERDE DE AgNPs:

Las aplicaciones de las AgNPs dependen en gran medida de propiedades en la superficie, distribución de tamaño, morfología aparente, composición de la partícula, entre otras, para cumplir aplicaciones específicas el proceso de síntesis debe lograr controlar estos parámetros. Actualmente se han catalogado los métodos de síntesis de las NPs en *top-down* y *bottom-up* mencionados previamente, además de esta clasificación los métodos de síntesis también se pueden identificar como físico, químico o biológico (Lee and Jun, 2019). En secciones anteriores se ha hablado acerca de estas clasificaciones y los métodos más comunes de síntesis de NPs, ante todo es importante mencionar que métodos como la ablación láser y reducción química son muy comunes en la síntesis de AgNPs, no obstante existen otras técnicas para la síntesis de AgNPs

como la síntesis asistida de microondas donde la reducción se lleva a cabo con la irradiación de microondas de velocidad variable, esta técnica da lugar a reacciones más rápidas y mayores concentraciones de AgNPs (Beyene et al., 2017). Por otra parte otro método de síntesis que ha tomado gran relevancia en la actualidad es la síntesis verde, este método utiliza entidades biológicas como microorganismos y extractos de plantas como rutas viables en la síntesis de NPs (Lee and Jun, 2019). Existe una necesidad de generar métodos de síntesis amigables al medio que no usen químicos nocivos. La síntesis física comúnmente producen una baja cantidad de AgNPs y los métodos químicos utilizan una gran cantidad de agentes nocivos y una gran cantidad de energía, en consecuencia es necesario el desarrollo de métodos de síntesis alternativos que logren superar estas problemáticas (Beyene et al., 2017).

La producción de NPs por métodos convencionales suele ser costosa, tóxica y no es amigable con el medio. Investigadores han descubierto metodologías de “síntesis verde” para la producción de NPs. La síntesis verde puede categorizarse en a) microorganismos (hongos, bacterias, etc.), b) Plantas y extractos de plantas y c) Soportes en membranas, virus de ADN y diatomeas (Rafique et al., 2017). Varias metodologías han sido puestas en práctica para la síntesis de AgNPs y estas han demostrado propiedades en común (Jasso-Ruiz et al., 2019).

Se ha reportado que las AgNPs al sintetizarse con métodos verdes, estas pueden obtener distintas formas como esferas, barras, octágonos, hexágonos, triángulos, forma de flor entre otras (Zhang et al., 2016). Las morfologías con relaciones de tamaño pequeñas comúnmente se obtienen formas esféricas, óvalos, cubicas, prismas, pilares y helicoidales, a relaciones de tamaño grande se obtienen formas de zigzag, hélices y campana (Sudha et al., 2018). La carga de la superficie de las AgNPs puede ser de utilidad en la administración de medicamentos anticancerígenos, debido a que se establecen con mayor facilidad en la sangre (Zhang et al., 2016). Las AgNPs actualmente tiene grandes aplicaciones, la principal de estas es el tratamiento de aguas residuales utilizando AgNPs como agente catalizador (Vidhu and Philip, 2014). Otra importante aplicación de las AgNPs es en medicina gracias a sus propiedades antibacteriales, antivirales, antiinflamatorias entre otras; así mismo tienen potencial aplicación en la

industria textil y cosmética (Zhang et al., 2016). Generalmente las plantas han demostrado resultados prometedores para la síntesis de NPs y son preferidas como método de síntesis a otros como el uso de algas y hongos, para la síntesis de AgNPs se han utilizado plantas como *Azadirachta indica*, *Aloe vera*, *Acalypha indica* y *Plectranthus amboinicus* de forma exitosa (De Silva et al., 2020).

#### 1.5.1.2 BIOREDUCTORES:

La utilización de compuestos orgánicos como bioreductores para la síntesis de nanopartículas se conoce como biosíntesis (Ilustración 4) (Wahab et al., 2018). El uso de plantas en el proceso de síntesis de nanopartículas aprovecha los compuestos orgánicos contenidos estas como enzimas, proteínas y carbohidratos; compuestos como flavonoides, terpenoides, taninos y especialmente compuestos con una alta actividad antioxidante pueden ser considerados como bioreductores (Wahab et al., 2019). Una gran variedad de plantas puede ser utilizadas como agentes bioreductores (Wahab et al., 2018).

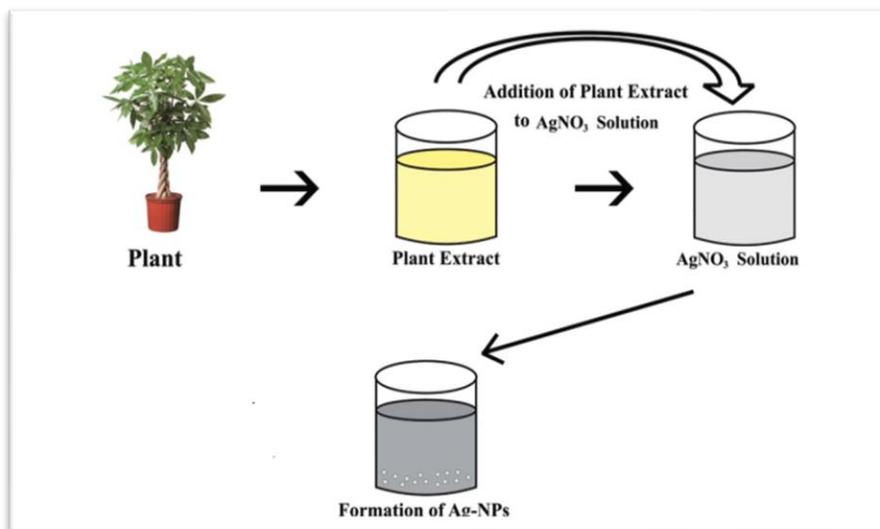


Ilustración 4.- Representación esquemática de la síntesis de AgNPs utilizando extractos de planta como agentes bioreductores (Rafique et al., 2017)

### 1.5.1.2.1 *Artemisia ludoviciana*:

En México, la familia de plantas Asteraceae tiene aproximadamente 380 géneros con más de 3000 especies reconocidas (Ezeta-Miranda et al., 2020), la subespecie (subsp) mexicana *A. ludoviciana* pertenece a un taxón infraespecífico de la especie *Artemisia ludoviciana* Nutt. en el género *Artemisia* la cual tiene otros 39 sinónimos. Esta especie ha sido utilizada medicinalmente en México desde la época precolombina (Palacios-Espinosa et al., 2021). La literatura demuestra el uso de extractos de *Artemisia ludoviciana* para el tratamiento de una variedad de afecciones de dolor, problemas gastrointestinales y respiratorios y como fármacos antiparasitarios en humanos (Ezeta-Miranda et al., 2020); esta planta es popularmente conocida de distintas formas como “estafiate”, “istafiate”, “ambfe”, “ajenjo” y “artemisia”, entre otros. Las partes volátiles de *A. ludoviciana* subsp mexicana han sido investigadas de forma exhaustiva tanto fitoquímica y farmacológicamente y se han identificado más de 70 compuestos (Palacios-Espinosa et al., 2021), los principales grupos identificados son monoterpenos como alcanfor, limoneno, sesquiterpenos y flavonoides (Ilustración 5) (Zavala-Sanchez et al., 2002).

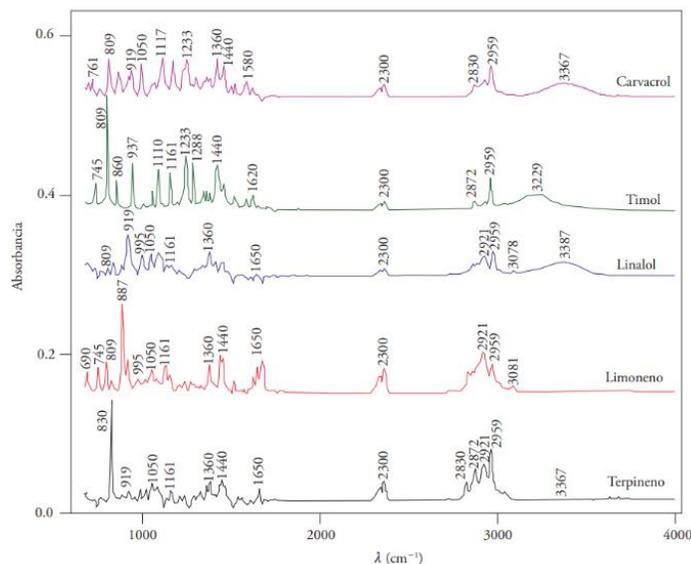


Ilustración 5.- Espectro FTIR de los grupos funcionales característicos presentes en la especie *A. ludoviciana* (Bañuelos-Valenzuela et al., 2018)

## 1.6. AgNPs EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES:

La industrialización es considerada un factor clave para el desarrollo de los países en términos económicos, sin embargo, esto también tiene un lado negativo, la industria provoca la eliminación inadecuada de desechos industriales como textiles, destilería, papel entre otras (Mani et al., 2019). La calidad del agua es uno de los mayores problemas que enfrenta actualmente la humanidad, la calidad del agua se está degradando día a día por distintas actividades antropogénicas incluyendo la industrialización y el aumento de urbanización (Varghese et al., 2019). Organizaciones reconocidas como la Organización Mundial de la Salud (OMS) y las Naciones Unidas presionan continuamente a las empresas pertenecientes al sector de filtrado de agua para desarrollar soluciones sostenibles que desarrollen el empoderamiento de naciones con la capacidad del filtrado de su propia agua, ya sea en el tratamiento de agua potable o en el tratamiento de aguas industriales (Morsi et al., 2017). El efecto antibacterial de la Ag se ha conocido por siglos, esta propiedad proviene de los iones de Ag disueltos en la superficie de un bulk de Ag, a pesar de esto es difícil utilizar esta propiedad en aplicaciones domésticas e industriales por el alto costo de Ag en bulk (Lv et al., 2009). Recientemente varios NMs naturales se han desarrollado, por ejemplo el quitosano, AgNPs, nanopartículas de Cobre (CuNPs) y nanotubos de carbono y han demostrado propiedades antimicrobianas (Morsi et al., 2017). En comparación con los iones de Ag, las AgNPs son de larga duración y son de bajo costo comparadas a la Ag a granel (Lv et al., 2009), si estas se incorporan en los procesos de tratamiento, estas tienen el potencial de reemplazar métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales (Morsi et al., 2017).

## 1.7. COLORANTES EN AGUAS RESIDUALES:

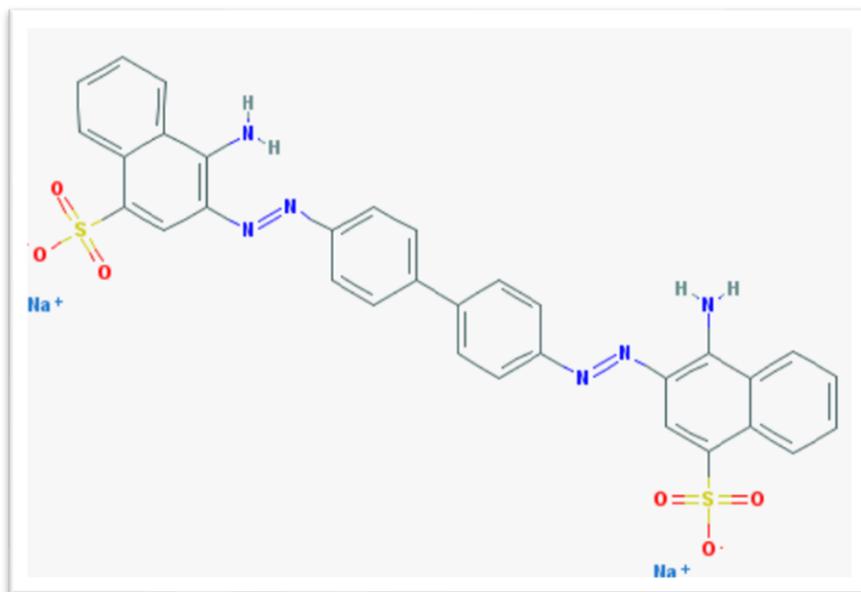
Hay una gran variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos encontrados en las aguas residuales, entre los más destacados se encuentran colorantes y metales pesados los cuales tienen un impacto crítico en el ambiente acuático (Varghese et al., 2019). Un

estudio realizado a las descargas de agua utilizada en la industria textil registra que, entre el 10-50% de estas son los colorantes utilizados en el teñido, los cuales terminan contaminando otros cuerpos de agua o filtrándose en el agua subterránea lo que provoca su contaminación de la misma manera (Chaudhary and Violet, 2020). Debido a la alta intensidad de color y su alta variabilidad de composición es alta la dificultad para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil (Mani et al., 2019), esto provoca un riesgo para los ambientes acuáticos y para la salud humana (Varghese et al., 2019). Los colorantes tienen una alta fotoestabilidad y termoestabilidad lo que provoca que permanezcan en el ambiente por largos periodos de tiempo, bajo condiciones aerobias se ha demostrado la alta resistencia a la biodegradación, especialmente en colorantes azoicos, ahora bien se ha demostrado que bajo condiciones anaerobias los colorantes azoicos tienen una fácil reducción de los enlaces azoicos obteniendo como producto aminas aromáticas (Mani et al., 2019). Los colorantes azoicos son el 70% de todos los colorantes orgánicos producidos a nivel mundial, el éxito de estos en la industria se debe en gran medida a sus sencillos procesos de síntesis (Bafana et al., 2011). Los grupos azoico se forma en la reacción de ácido nitroso con aminas primarias aromáticas formando sales de diazonio, este grupo está unido a dos radicales aromáticos (Chaudhary and Violet, 2020). La toxicidad de los colorantes azoicos ha sido clasificada por la Unión Europea como baja en su mayoría, el peligro de los colorantes azoicos no está directamente a estos, sino a sus productos de degradación, el enlace azoico es la porción más débil de la molécula y tiende a degradarse de forma sencilla con una enzima llamada azoreductasa la cual se encuentra en mamíferos incluyendo humanos, los productos de los colorantes azoicos con esta enzima origina aminas aromáticas las cuales muestran un nivel alto de toxicidad tanto aguda como crónica al mismo tiempo que han demostrado una alta carcinogenicidad (Bafana et al., 2011).

#### 1.7.1. COLORANTE ROJO CONGO:

El colorante Rojo Congo (RC) es un colorante diazoico (Ilustración 6) que está destinado principalmente a la coloración de productos de papel, es considerado tóxico (Yakupova

et al., 2019), este colorante posee una estructura química compleja, tiene una alta solubilidad en medios acuosos y tiene una alta persistencia en la naturaleza una vez descargado en el ambiente (Raval et al., 2016), al contacto con el agua el colorante rojo congo crea una solución rojo coloidal la cual puede metabolizar bencidina, la cual se conoce por su carcinogenicidad y su mutagenicidad (Swan and Zaini, 2019), la ingestión constante de agua que posee rojo congo puede afectar gravemente el hígado y el sistema circulatorio provocando hematopoyesis en los seres humanos, otros malestares que puede provocar la ingesta de rojo congo en el agua son vomito, diarrea y dificultad para respirar (Manzoor et al., 2022). Por lo mencionado anteriormente rojo congo ha sido prohibido en varios países por sus peligros a la salud, a pesar de esto aún sigue usado en la industria por muchos otros países y debido a esto se han desarrollado muchos procesos para remover RC de aguas residuales como la degradación (Raval et al., 2016).



*Ilustración 6.- Molécula del colorante rojo congo (Yakupova et al., 2019)*

### 1.7.2. TRATAMIENTO DE COLORANTES EN AGUAS RESIDUALES CON

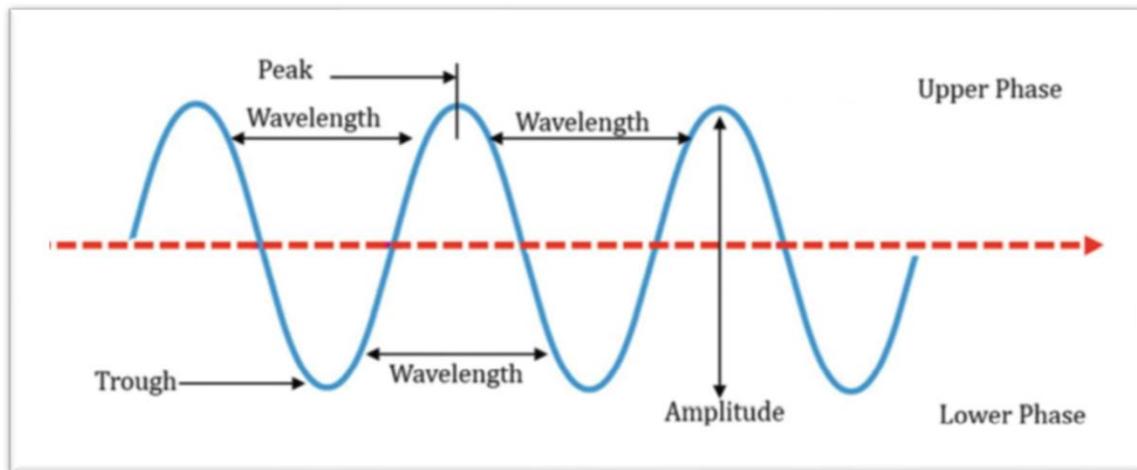
NPs:

La NT ha impulsado el tratamiento de aguas residuales, cada año la necesidad de tratar aguas residuales ha aumentado por lo que se han desarrollado procesos de degradación de colorantes usando NPs de materiales como óxido de zinc, titanio, óxido de hierro y plata las cuales han demostrado actividades fotocatalítica, antimicrobianas y rápidas oxidantes (Mehta et al., 2021). Las NPs de distintos materiales se han usado para la degradación reductiva de distintos colorantes tóxicos debido a sus propiedades físicas y químicas, en específico por ser altamente efectivas en la catálisis de reacciones reductivas (Nandhini et al., 2019). Se han utilizado compositos de ferritas y AgNPs para la catálisis colorantes azoicos, dependiendo el tipo de composito se obtienen distintos tipos de actividades, como actividad antibacterial o actividad fotocatalítica (Tsvetkov et al., 2020). La reacción de reducción entre rojo congo y  $\text{NaBH}_4$  ha demostrado altos tiempos de reacción; el máximo espectro de absorción del RC es 497 nm, al adicionar cierta cantidad de catalizador a la reacción ha demostrado un aumento en la reacción y disminución de tiempo, esto se confirma por la disminución del máximo pico de absorción (Mehta et al., 2021).

## CAPÍTULO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

### 2.1.1. ESPECTROSCOPIA UV-Vis:

La técnica de espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis) se basa en la medición de las interacciones de las radiaciones electromagnéticas con materia en una longitud de onda específica (Ilustración 7) (Akash and Rehman, 2020).



*Ilustración 7.- Representación esquemática del fenómeno UV-Vis (Akash and Rehman, 2020)*

La región ultravioleta (UV) se encuentra aproximadamente en el rango de 10 a 380 nm del espectro electromagnético en la que comúnmente se divide en 3 principales subregiones: UVA en 320-380 nm; UVB en 280-320 nm y UVC de 100-280 nm, adicionalmente se denomina Vacuum Ultraviolet (VUV) al rango de 10-200 nm debido a que este rango solo puede ser trabajado al vacío (Picollo et al., 2019), el rango visible llega a 800 nm (Tabla 1), una gran cantidad de espectrofotómetros trabajan rangos de longitud de onda de 200-1100 nm, comúnmente es considerado más práctico un rango de 200-800 nm debido que arriba de 800 nm se llega al infrarrojo (Rocha et al., 2018). El analito absorbe luz con una específica longitud de onda y la cantidad de radiación absorbida por el analito es medida. El espectro se produce después de las interacciones electromagnéticas con el analito (Akash and Rehman, 2020).

Existen compuestos covalentemente insaturados con diferencias de energía de transición electrónica equivalentes a la energía de la luz UV-visible absorbida en longitudes de onda específicas, estos compuestos se denominan cromóforos y son

responsables de su color. Los grupos covalentemente saturados que no absorben la radiación electromagnética UV-Vis, pero afectan la absorción de los grupos cromóforos se denominan auxocromos (Rocha et al., 2018).

*Tabla 1.- Colores típicos del espectro visible electromagnético (Magdalena, Magdalena, 2016)*

| $\lambda$ (nm) | Color absorbido | Color observado        |
|----------------|-----------------|------------------------|
| 380-450        | Violeta         | Amarillo-verdoso       |
| 450-495        | Azul            | Amarillo               |
| 495-570        | Verde           | Violeta o rojo violeta |
| 570-590        | Naranja         | Azul                   |
| 590-620        | Amarillo        | Azul verdoso           |
| 620-750        | Rojo            | Verde-azuloso          |

La base de la espectroscopia UV-Vis es que la cantidad de luz absorbida es directamente proporcional a la cantidad de analito presente en la muestra de solución, mientras la concentración del analito aumenta, la absorción de luz también aumentara linealmente a diferencia de la transmisión de luz que esta disminuye exponencialmente. En esta técnica la absorción de radiación depende de la configuración electrónica de las especies absorbentes como átomos, moléculas o iones (Akash and Rehman, 2020). En otras palabras la luz de longitud de onda específica es absorbida por el movimiento de los electrones desde el estado fundamental a un estado excitado, lo que reduce la cantidad de luz transmitida (Guo et al., 2020). Cuando un fotón interactúa con una molécula, puede inducir una transición en los niveles de energía electrónica si la energía proporcionada por el fotón coincide con la diferencia de energía en estos niveles (Akash and Rehman, 2020). Cuando la radiación UV-Vis golpea los cromóforos, los electrones en el estado fundamental saltan a un estado excitado, al que nos referimos como excitación de electrones, mientras que los auxocromos son donantes de electrones y tienen la capacidad de afectar el color de los cromóforos mientras no cambian de color ellos mismos. El agua y los alcoholes son en su mayoría transparentes y no se absorben en el rango UV-vis, por lo que son excelentes medios para espectroscopia UV-Vis (Rocha et al., 2018). La cantidad de radiaciones absorbidas por el analito se mide y se traza contra la longitud de onda de radiación electromagnética para obtener el espectro. Por lo tanto, un espectro UV-VIS típico es una gráfica de longitud de onda o frecuencia frente a la intensidad de absorción (Akash and Rehman, 2020).

Para comprender la absorbancia existen 3 leyes básicas para espectroscopia que describen la absorbancia de luz a través de un material.

La ley de Beer describe que la intensidad de un haz de luz monocromático disminuye cuando la concentración del analito aumenta aritméticamente. La cual se expresa de la siguiente forma:

$$I = I_0 e^{-kcl}$$

La ley de Lambert describe que la tasa de disminución en la intensidad de luz incidente con el grosor del medio es directamente proporcional a la intensidad de luz incidente, además afirma que la intensidad de luz emitida disminuye exponencialmente a medida que el espesor del medio absorbente. Esto se expresa de la siguiente forma:

$$I = I_0 e^{-k2l}$$

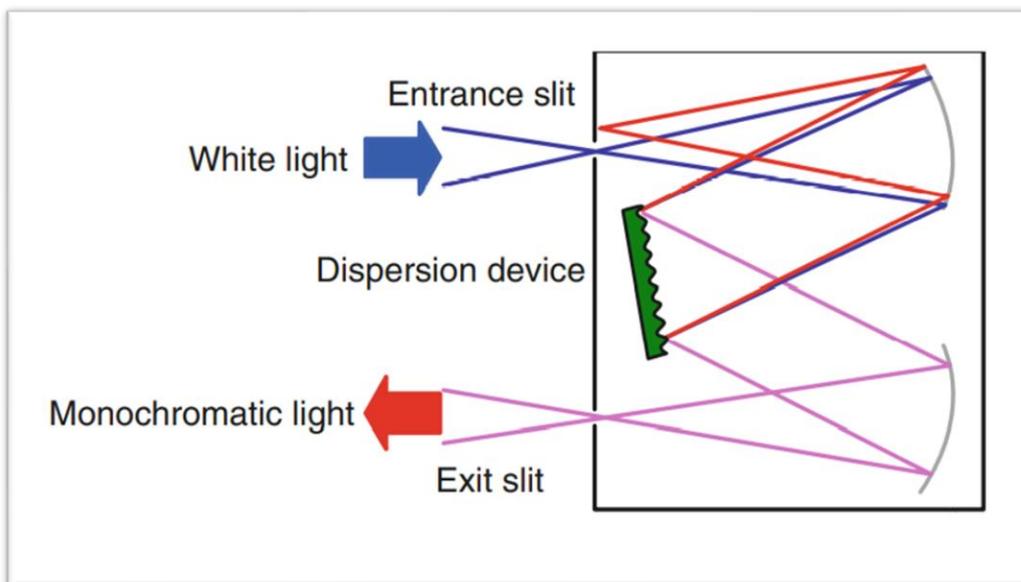
La ley de Beer-Lambert describe la relación lineal entre la absorbancia de luz y la concentración de las especies absorbentes, esta ley combina las dos mencionadas previamente y asocia la absorción de luz con las propiedades de la muestra a través de la cual viaja la luz. Se describe de la siguiente forma:

$$I = I_0 e^{-kcl}$$

Los componentes principales de un espectrómetro UV-Vis son los siguientes:

Fuente de luz: Proporciona un haz de luz policromática en una amplia gama de espectro, en este equipo se usan 2 tipos de fuentes de luz. Para la fuente UV se utilizan lámparas de deuterio, hidrogeno, tungsteno, mercurio y xenón, mientras que para Visible se utilizan lámparas de tungsteno, vapor de mercurio y carbono.

Monocromador: Recibe en la entrada luz policromática provista de una lampara y entrega luz monocromática, este componente dispersa las radiaciones de una luz policromática de acuerdo con su longitud de onda, este se compone de 3 principales partes: La hendidura de entrada define el haz de luz policromático y lo dirige al componente dispersante; el componente dispersante es una placa la cual contiene cientos de líneas acanaladas paralelas, estas separan la luz policromática proveniente de la hendidura de entrada en las longitudes de onda correspondientes con ayuda de un lente de enfoque; por último la hendidura de salida permite la longitud de onda mínima junto con la banda de longitudes de onda a cada lado (Ilustración 8).



*Ilustración 8.- Representación esquemática de los componentes del monocromador (Akash and Rehman, 2020)*

Cubetas: Estas están disponibles en varias formas para la región UV-Vis, su función es contener la muestra para el análisis del espectrofotómetro, estas varían con respecto a su forma, tamaño y propiedades de transmitancia y los principales materiales son plástico, cristal o cuarzo grado óptico, dependiendo del material tienen distintos rangos de absorción de longitud de onda (Ilustración 9).



*Ilustración 9.- Ejemplos de cubetas para espectrofotómetros UV-Vis (Akash and Rehman, 2020)*

Detector: Es el componente que mide la cantidad de luz que pasa a través de la muestra y lo convierte las señales de luz en señales eléctricas.

Registro: El espectrómetro provee señales al registro, la intensidad de las señales depende de la absorción de la luz en el analito a cierta longitud de onda, estas señales se amplifican y se elaboran en un computador (Akash and Rehman, 2020).

### 2.1.2. ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR):

El Infrarrojo (IR) o Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) (Berthomieu and Hienerwadel, 2009) es la medición de la absorción o transmisión de radiación infrarroja por un material en función de su longitud de onda o frecuencia. Si graficamos absorción (o transmisión) vs longitud de onda (o frecuencia) obtenemos el espectro IR (Gaffney et al., 2002). Se observan fuertes absorciones de IR para grupos con un dipolo permanente (enlaces polares) (Berthomieu and Hienerwadel, 2009). Este tiene gran variedad de aplicaciones como el análisis de moléculas pequeñas o complejos moleculares para el análisis de células o tejidos o la imagen de tejidos es uno de los desarrollos recientes de la espectroscopía infrarroja entre otras aplicaciones (Berthomieu and Hienerwadel, 2009). Los espectrómetros FTIR otorgan un espectro IR mucho más rápido comparado a los espectrómetros tradicionales (Mohamed et al., 2017).

La espectroscopía infrarroja sondea las vibraciones moleculares. Los grupos funcionales pueden asociarse con bandas de absorción infrarrojas características, que corresponden a las vibraciones fundamentales del grupo funcional (Berthomieu and Hienerwadel, 2009). Este movimiento de los enlaces en la molécula da dos modos de vibración: vibración de estiramiento y flexión (Khan et al., 2018).

En la vibración de estiramiento debemos saber si la molécula tiene al menos dos o tres grupos idénticos para identificar si es un estiramiento simétrico o asimétrico (Ilustración 10). El estiramiento asimétrico tiene mayor energía que el estiramiento simétrico. En el estiramiento simétrico, las longitudes de enlace de los átomos participantes aumentan o disminuyen simultáneamente, mientras que en el estiramiento asimétrico una de las longitudes de enlace aumenta, mientras que la otra disminuye (Khan et al., 2018).

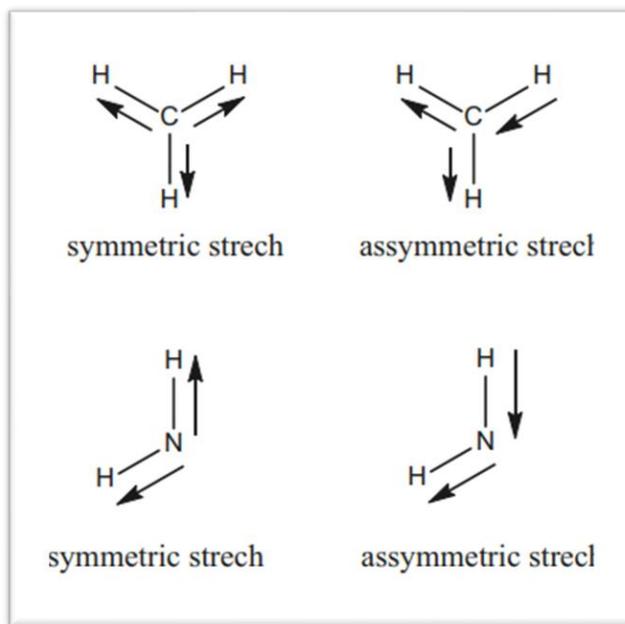


Ilustración 10.- Representación esquemática de la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico en distintas moléculas (Khan et al., 2018)

La vibración de doblamiento (Ilustración 11), también llamada deformamiento se caracteriza por tener cambios en la longitud del enlace, para este tipo de vibración se divide en dos tipos de doblamientos: In plane y Out of plane (Khan et al., 2018).

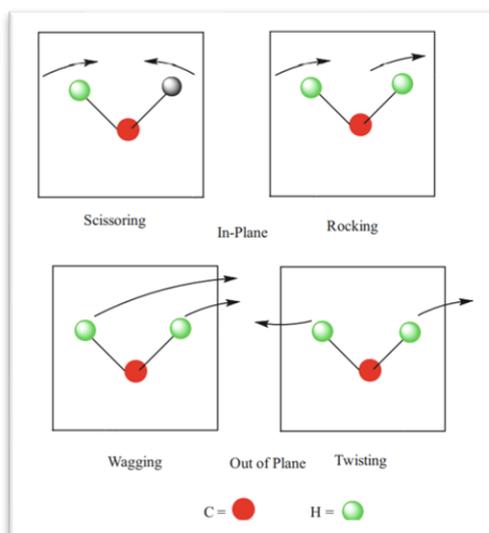


Ilustración 11.- Representación esquemática de las vibraciones de doblamiento (Khan et al., 2018)

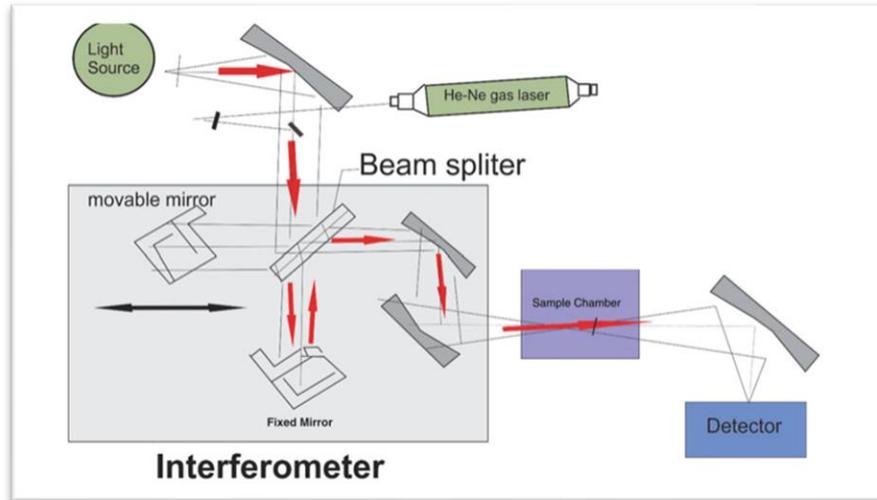
El instrumento produce un haz de irradiación IR, que se emite desde una fuente brillante de cuerpo negro. Posteriormente, el haz pasa a través del interferómetro donde tiene lugar la codificación espectral. La recombinación de haces con diferentes longitudes (Tabla 2) de trayectoria en el interferómetro crea una interferencia constructiva y destructiva llamada interferograma. El haz ahora entra en el compartimento de muestras y la muestra absorbe frecuencias específicas de energía, que son características únicas de la muestra del interferograma. Luego, el detector mide la señal especial de interferograma en energía versus tiempo para todas las frecuencias simultáneamente. Mientras tanto, se superpone un haz para proporcionar una referencia (fondo) para la operación del instrumento. Finalmente, el espectro deseable se obtuvo después de que el interferograma restara automáticamente el espectro del fondo del espectro de muestra mediante el software informático de transformación de Fourier (Mohamed et al., 2017).

*Tabla 2.- Rangos para regiones espectrales de radiación electromagnética (Gaffney et al., 2002)*

| Región             | Longitud de onda ( $\lambda$ ) ( $\mu\text{m}$ ) | Frecuencia óptica ( $\nu$ ) (Hz)            |
|--------------------|--|---|
| UV lejano          | 0.01-0.2   | $3.0 \times 10^{16}$ - $1.5 \times 10^{15}$ |
| UV cercano         | 0.2-0.38   | $1.5 \times 10^{15}$ - $7.9 \times 10^{14}$ |
| Visible            | 0.38-0.78  | $7.9 \times 10^{14}$ - $3.8 \times 10^{14}$ |
| Infrarrojo cercano | 0.78-3.0   | $3.8 \times 10^{14}$ - $1.2 \times 10^{14}$ |
| Infrarrojo medio   | 3.0-50   | $1.2 \times 10^{14}$ - $6.0 \times 10^{12}$ |
| Infrarrojo lejano  | 50-1000  | $6.0 \times 10^{12}$ - $3.0 \times 10^{11}$ |
| Microonda          | 1000-1,000,000                                   | $3.0 \times 10^{11}$ - $3.0 \times 10^8$    |

El espectrómetro FTIR típico (Ilustración 12) consiste en una fuente de luz IR, interferómetro, compartimento de muestras, detector, amplificador y computadora. La fuente de luz genera radiación que golpea la muestra que pasa a través del interferómetro y llega al detector. Luego, la señal es amplificada y convertida en señal digital (interferograma) por el amplificador y el convertidor de analógico a digital, respectivamente. Eventualmente, el interferograma se traduce al espectro a través del algoritmo de transformada rápida de Fourier. El interferómetro consiste en un divisor de haz, un espejo fijo y un espejo móvil que se traduce hacia adelante y hacia atrás, con mucha precisión. El divisor de haz está hecho de un material especial que transmite la mitad de la radiación que lo golpea y refleja la mitad restante de la radiación. Funciona con el principio de que la luz de la fuente se recoge colimando el espejo y hace que sus rayos sean paralelos, lo que golpea el divisor de haz, en consecuencia, se divide en dos haces. Un haz se transmite a través del divisor de haz al espejo fijo, y el segundo se refleja desde el divisor de haz al espejo móvil. Los espejos fijos y móviles reflejan la radiación de vuelta al divisor de haz. En consecuencia, ambas radiaciones reflejadas se

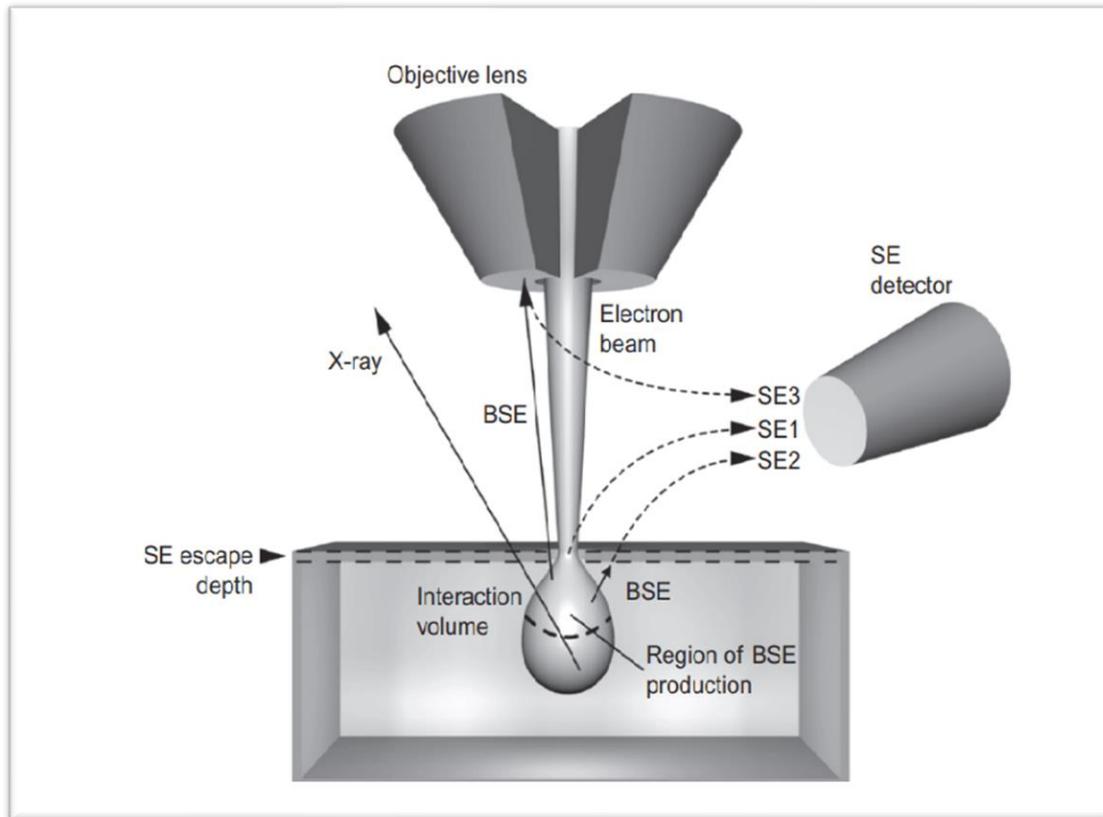
recombinan en el divisor de haz, lo que resulta en un haz que sale del interferómetro e interactúa con la muestra y golpea el detector (Khan et al., 2018).



*Ilustración 12.- Representación esquemática de un espectrofotómetro (Khan et al., 2018)*

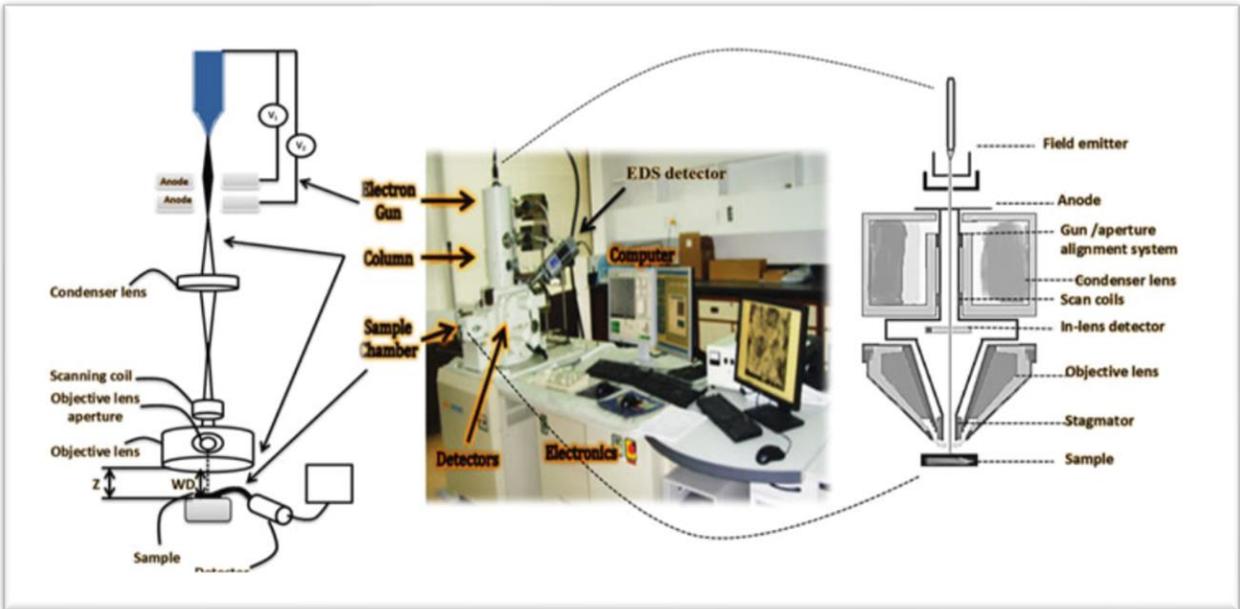
## 2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA:

La microscopía electrónica se desarrolló originalmente como una herramienta de investigación para observar materiales inorgánicos a aproximadamente 1000 veces más resolución en comparación a ver con un microscopio de luz, esto basado en el uso de electrones en lugar de ondas de luz (Gordon, 2014). La microscopía electrónica de barrido (Scanning electron microscopy SEM) es un instrumento avanzado el cual se utiliza para observar los fenómenos superficiales de los materiales, la muestra es bombardeada en un SEM por un haz de electrones de alta energía y los electrones/rayos X a la salida se analizan dando información sobre topografía, morfología, composición, información cristalográfica, entre otros datos de un material (Khan et al., 2018). La interacción de los electrones primarios con la muestra nos brinda una variedad de señales que se pueden usar para obtener información, una porción de los electrones primarios se dispersa hacia atrás y escapa de la muestra. El número de electrones secundarios liberados depende de la geometría de la muestra y del ángulo de incidencia del haz de electrones (Ilustración 13). La unión de estos elementos nos brinda una imagen cuasi tridimensional (Klein et al., 2012).



*Ilustración 13.- Representación esquemática de la interacción de los electrones y sus señales en SEM (Klein et al., 2012)*

Los equipos SEM (Ilustración 14) consisten en 3 elementos principales: Cañón, el vacío y la columna (la cual contiene el lente de condensador, la bobina de escaneo, el lente de objetivo, estigmatizador, muestra soporte y detector). Este proceso inicia con el cañón que emite el haz de electrones el cual se mantiene en un vacío viajando verticalmente a través de campos electromagnéticos y lentes, posteriormente el haz se enfoca por una lente objetiva en la muestra, con esto se obtiene un escaneo del área enfocada por el haz de electrones donde este rasteriza en la superficie con ayuda de bobinas deflectoras que se pueden controlar. Cuando el haz de electrones golpea el material produce una gran cantidad de señales, electrones y rayos X. Estas señales son captadas por un detector y convertidas en señales las cuales son capaces de producir imágenes. Esto nos otorga información detallada del material como morfología externa (textura), composición química y su estructura cristalina (Khan et al., 2018).



*Ilustración 14.- Representación esquemática interna y externa de un equipo FESEM (Khan et al., 2018)*

Una vez explicados los métodos se planteó lo siguiente:

### 2.3. HIPOTESIS:

“Las nanopartículas de plata generadas tienen la capacidad de degradar colorantes como rojo congo”

### 2.4. OBJETIVOS:

#### 2.4.1. OBJETIVO GENERAL:

Evaluar la capacidad de degradación de las nanopartículas de plata en el colorante rojo congo.

#### 2.4.2. OBJETIVOS PARTICULARES:

- Sintetizar nanopartículas de plata a partir de extracto acuoso de la planta *Artemisia ludoviciana*.
- Caracterizar las nanopartículas de plata sintetizadas a partir del extracto de la planta *Artemisia ludoviciana* mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDS) e Infrarrojo por Transformada de Fourier (FITR).
- Evaluar la degradación del colorante rojo congo mediante espectroscopia UV-Vis.

### CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.

#### 3.1. ADQUISICIÓN Y CONSERVACIÓN DE HOJAS DE *A. ludoviciana*:

Las hojas de *A. ludoviciana* se adquirieron en el Mercado Juárez (Ilustración 15a) en la zona de hierbas medicinales, este se ubica en Valle Verde y Terminal con código postal 50140 en el municipio de Toluca, Estado de México.

Las hojas de *A. ludoviciana* (Ilustración 15b) se lavaron con agua destilada para retirar el polvo e impurezas, posteriormente se secaron mediante una freidora de aire de la marca Oster con la función de deshidratado, las condiciones de este proceso fueron 3 horas de deshidratado a 50 °C (Ilustración 15c).

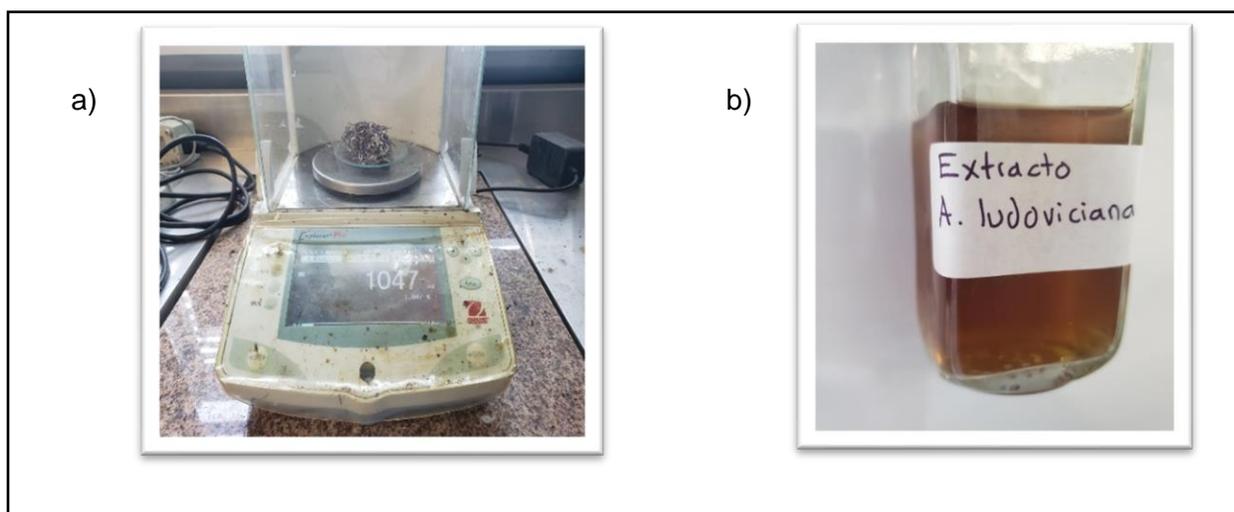


Ilustración 15.- a) Puesto de adquisición de la planta *A. ludoviciana*, b) Planta *A. ludoviciana* fresca, c) Secado de *A. ludoviciana* mediante freidora de aire.

### 3.2. BIOSÍNTESIS DE AgNPs CON EXTRACTO ACUOSO DE *A. ludoviciana*:

#### 3.2.1. PREPARACIÓN DE EXTRACTO ACUOSO CON HOJAS DE *A. ludoviciana*:

Para preparar la solución de extracto se tomó 1 g de hojas secas de *A. ludoviciana* (Ilustración 16a) en un vaso de precipitados en 100 ml de agua destilada, se llevó el agua a punto de ebullición y se colocaron las hojas durante 5 minutos, posteriormente se dejó enfriar el extracto, se filtró y se almacenó (Ilustración 16b).



*Ilustración 16.- a) Cantidad de hojas de A. ludoviciana pesadas para la preparación de extracto acuoso, b) extracto acuoso de A. ludoviciana almacenado al término de su filtrado*

#### 3.2.2. PREPARACIÓN SOLUCIÓN DE NITRATO DE PLATA:

Se preparó una solución de nitrato de plata  $1 \times 10^{-2}$  M en 100 ml de agua destilada.

#### 3.2.3. SÍNTESIS DE AgNPs:

Para la selección de la concentración de extracto acuoso y solución de nitrato de plata se desarrolló un análisis experimental como se describe a continuación (Tabla 3):

Tabla 3.- Cantidades en ml de nitrato de plata y extracto de *A. ludoviciana* y sus respectivas relaciones

| Nitrato de Plata (ml)<br>0.05 M | Extracto <i>A. ludoviciana</i><br>(ml) | Relación (Nitrato de plata:Extracto) |
|---------------------------------|--|--------------------------------------|
| 1                               | 1                                      | (1:1)                                |
| 2                               | 1                                      | (2:1)                                |
| 1                               | 2                                      | (1:2)                                |
| 5                               | 1                                      | (5:1)                                |
| 1                               | 5                                      | (1:5)                                |
| 10                              | 1                                      | (10:1)                               |
| 1                               | 10                                     | (1:10)                               |

Para la síntesis de AgNPs se busca la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  en la solución de nitrato de plata con el extracto acuoso de *A. ludoviciana*. La selección de la relación se llevó a cabo de manera empírica, el objetivo de esto es obtener la mayor cantidad de AgNPs cuidando que estas no precipiten; para la preparación de las muestras se adicionó la cantidad indicada en la Tabla 3, tanto de nitrato de plata a una concentración  $1 \times 10^{-2}$  M y extracto acuoso de *A. ludoviciana*. Posteriormente las muestras comenzaron la reacción de formación de AgNPs (Ilustración 17) hasta cumplir 6 horas de reacción; la determinación del tiempo de reacción está sustentada en la literatura, autores como (Ali et al., 2016) demuestra en sus trabajos que las primeras 6 horas de reacción completan más del 75% de esta, llegando a transcurrir un total de 48 horas para llegar al límite de reacción. Al concluir el tiempo de reacción se seleccionó la relación adecuada para catalizar la reacción de degradación de colorante rojo congo, esto con la muestra que mejor cumpla los objetivos mencionados con anterioridad. Posteriormente se realizó un estudio con la técnica de espectroscopia UV-Vis donde se corrobora la presencia de AgNPs en la solución.



Ilustración 17.- Color de la solución AgNPs al principio de la reacción

### 3.3. DEGRADACIÓN CATALÍTICA DEL COLORANTE ROJO CONGO:

#### 3.3.1. SOLUCIÓN COLORANTE ROJO CONGO:

Se preparó la solución de colorante rojo congo a una concentración de 100 ppm (Ilustración 18), para esto se pesaron 25 mg de colorante en 250 ml de agua destilada y se almacenó para su posterior uso en la reacción de degradación.

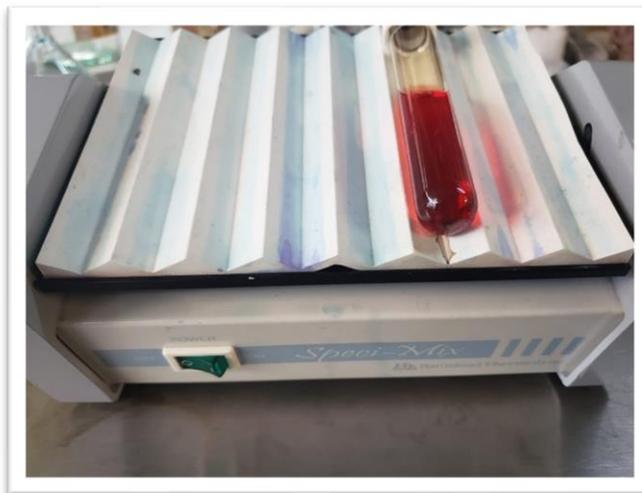


*Ilustración 18.- Solución de colorante rojo congo a 100 ppm*

#### 3.3.2. DEGRADACIÓN CATALÍTICA DEL COLORANTE ROJO CONGO:

La degradación catalítica del colorante rojo congo se llevó a cabo utilizando borohidruro de sodio como agente reductor a una concentración  $5 \times 10^{-2}$  M, para esto se trabajó en un tubo de ensayo con 8 ml de solución del colorante rojo congo a una concentración de 100 ppm adicionando 100  $\mu$ l de solución AgNPs con ayuda de una micropipeta, posteriormente se mezcló durante 2 minutos buscando la distribución adecuada de la solución de AgNPs en la solución de colorante rojo congo (Ilustración 19), a continuación se adicionó 0.5 ml de la solución de borohidruro de sodio fresco y se mezcló en un agitador de tubos de ensayo a una agitación constante y temperatura ambiente hasta la

desaparición del color rojo característico, posteriormente la reacción se analizó mediante espectroscopia UV-Vis para corroborar la degradación del colorante rojo congo.



*Ilustración 19.- Tubo de ensayo con la mezcla de colorante rojo congo y solución de AgNPs en el equipo de agitación*

### 3.4. CARACTERIZACIÓN:

#### 3.4.1. GRUPOS FUNCIONALES EN EL EXTRACTO DE *A. ludoviciana* Y AgNPs:

Para identificar los principales grupos funcionales en el extracto de *A. ludoviciana* y confirmar la presencia de NPs en la solución de AgNPs se realizó la técnica FTIR. Para la preparación de las muestras de extracto de *A. ludoviciana* y AgNPs se dejaron secar 10 ml a temperatura ambiente las respectivas soluciones buscando no afectar los grupos funcionales de las muestras con un aumento de temperatura (Ilustración 20), posteriormente se rasparon ambas muestras hasta obtener un polvo el cual se analizó en un equipo de la marca Bruker, con accesorio platinum ATR (Attenuated Total Reflection) modelo Tensor 27, ubicado en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) campus El Rosedal de la Facultad de Química UAEMéx en el kilómetro 12.5 de la carretera Toluca-Ixtlahuaca con código postal 50200. El equipo operó en un modo de transmitancia de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



*Ilustración 20.- Muestras de la solución de extracto de A. ludoviciana ( muestra izquierda) y solución de AgNPs (muestra derecha) secas.*

#### 3.4.2. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS AgNPs:

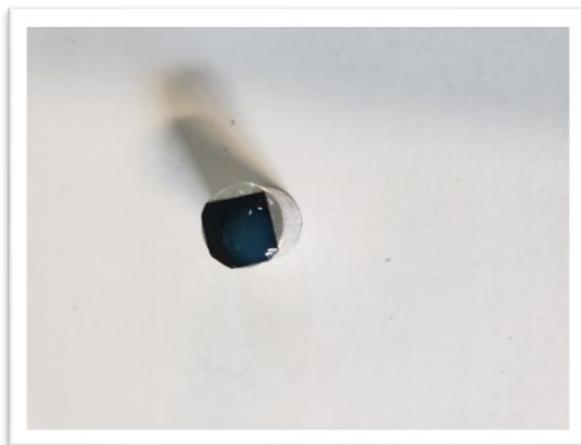
La caracterización de las propiedades ópticas de las AgNPs relación seleccionada se realizó mediante la técnica UV-Vis diluyendo 3 ml de la solución de AgNPs en agua destilada hasta llenar la celda, se analizaron muestras desde el inicio de la reacción hasta concluir 6 horas de reacción, tomando muestras con un intervalo de 1 hora cada una (Ilustración 21). Este análisis se realizó en un equipo VELAB (VE-5100UV, USA) ubicado en Campus El Cerrillo, Carretera Toluca - Ixtlahuaca Km 15.5, Piedras Blancas con código postal 50200, municipio Toluca, Estado de México, la operación se llevó a cabo en un intervalo de 200 a 800 nm en modo absorción.



*Ilustración 21.- Preparación de la muestra diluida de AgNPs para el análisis UV-Vis al principio de la reacción*

### 3.4.3. ANÁLISIS ELEMENTAL:

Para determinar los principales elementos presentes en la muestra y corroborar la presencia de AgNPs se realizó un análisis elemental con un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) acompañado de un estudio EDS. La muestra se preparó utilizando un cilindro metálico donde se adicionó un trozo de cinta de carbono en el cual se dejó secar a temperatura ambiente 2 gotas de la solución de AgNPs (Ilustración 22), posteriormente se llevó la muestra a un a cámara de sputtering marca DENTON Desk IV con recubridor de oro y de grafito. Para este análisis se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido equipo JEOL JSM-6510LV; voltaje de aceleración de 1 a 30 kV ubicado en la planta baja del edificio A en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CCIQS UAEM-UNAM) en el kilómetro 12.5 de la carretera Toluca-Ixtlahuaca con código postal 50200.



*Ilustración 22.- Preparación de la muestra de AgNPs para el análisis SEM-EDS*

### 3.5. ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE ROJO CONGO:

El análisis de la degradación del colorante rojo congo se llevó a cabo mediante espectroscopia UV-Vis, para este estudio se analizaron 2 muestras distintas, el primer estudio se realizó a la mezcla de las soluciones de colorante rojo congo, AgNPs y borohidruro de sodio (Solución 1); el segundo estudio se realizó a la mezcla de soluciones de colorante rojo congo y borohidruro de sodio (Solución 2). El primer análisis se realizó en 3 momentos distintos, el primero al inicio de la reacción, el siguiente se realizó al primer cambio de color distintivo de la solución y por último al momento de la pérdida del color característico; para esto se tomaron 3 ml de la Solución 1 y se adicionó

1 ml de agua destilada en la celda del equipo UV-Vis para llenarla por completo; por otra parte, el segundo análisis se realizó posterior a 24 horas de reacción repitiendo el proceso para análisis por UV-Vis. Todas las muestras se analizaron a temperatura ambiente y a una agitación constante. El análisis de degradado en el colorante rojo congo se realizó en un espectrofotómetro marca Thermo-Scientific modelo Evolution 220 con resolución de 1nm y un barrido de 300 a 800 nm. El equipo se ubica en el Laboratorio de Materiales del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CCIQS UAEM-UNAM) en el kilómetro 12.5 de la carretera Toluca-Ixtlahuaca con código postal 50200.

Para calcular el porcentaje de degradación de la reacción catalítica del colorante rojo congo utilizando AgNPs como catalizar utilizaremos los valores de absorbancia registrados en los análisis realizados a las muestras del colorante rojo congo al inicio de la reacción y al final de esta, para esto nos apoyaremos de la ecuación (1):

$$\% = \left( \frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$A_0$ : Absorbancia inicial.

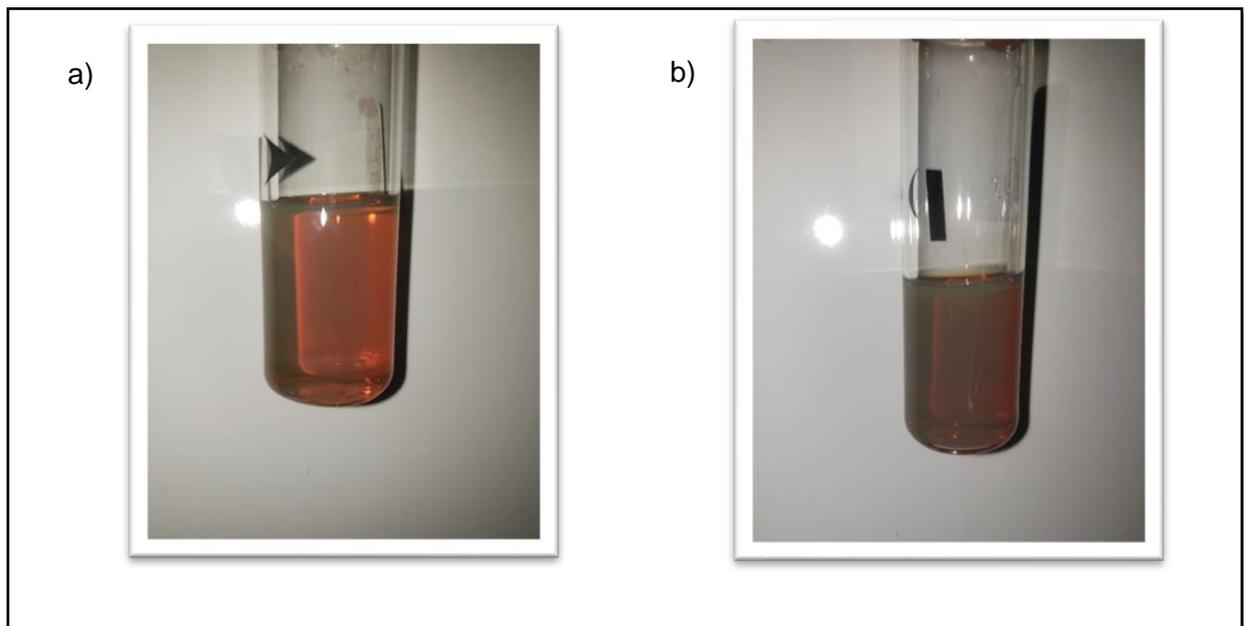
$A_f$ : Absorbancia final.

De esta forma obtendremos un valor cuantitativo para poder analizar la eficiencia de la reacción catalítica de degradación.

## CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

### 4.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA (AgNPs):

A lo largo del proceso de síntesis de AgNPs se obtuvieron distintos colores en la solución, al principio de la reacción se obtuvo un color ámbar claro el cual se debía al color del extracto de *A. ludoviciana* diluido con la solución de nitrato de plata (Ilustración 17), al transcurrir la reacción esta se tornaba color marrón y se oscurecía mientras la reacción se realizaba (Ilustración 23a y 23b). Autores como (Ahmed and Ikram, 2015) reportan obtener colores amarillo pálido, marrón claro o marrón oscuro en la síntesis verde de AgNPs, esto dependiendo del tiempo de reacción de la muestra por lo que se considera el color marrón un color característico de las AgNPs en solución, por lo que a simple vista podemos deducir que la formación de AgNPs se realizó de manera exitosa por el color marrón obtenido similar al que los autores reportan los autores en la literatura.



*Ilustración 23.- a) Solución de AgNPs a 3 horas del inicio de la reacción, b) solución de AgNPs al final de la reacción*

Para realizar la síntesis de AgNPs se seleccionó la relación más viable propuesta en la tabla 3, en la selección se consideraron factores con los que una muestra dejaba de ser viable, por lo tanto, dichas muestras se descartaban; los factores a considerar se enlistan a continuación:

- La muestra se precipitó, lo que significa que la plata reducida en la solución se encuentra a un tamaño superior al nanométrico ya que una característica de la plata por encima del tamaño nanométrico es la sedimentación (Ilustración 24).



*Ilustración 24.- Precipitación de plata en la muestra*

- La muestra formó los denominados “espejos de plata” en el recipiente; la formación de estos es indicio de plata por encima del tamaño nanométrico (Ilustración 25).



*Ilustración 25.- Formación del espejo de plata en la pared inferior del vial de la muestra*

La relación 10:1 no presentó los puntos mencionados con anterioridad, además se consideraron los siguientes puntos para su selección como muestra viable:

- La solución de plata se tornó marrón el cual es un color característico de las AgNPs en solución.
- La formación de AgNPs utilizando la mínima cantidad de extracto lo que demuestra un gran potencial como agente reductor del extracto acuoso de *A. ludoviciana*.

Para corroborar la formación de AgNPs se realizó la técnica de espectroscopia UV-Vis donde se buscó obtener una respuesta óptica de la resonancia de plasmón superficial en las AgNPs.

## 4.2. CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA:

### 4.2.1. ESPECTROSCÓPICA UV-Vis:

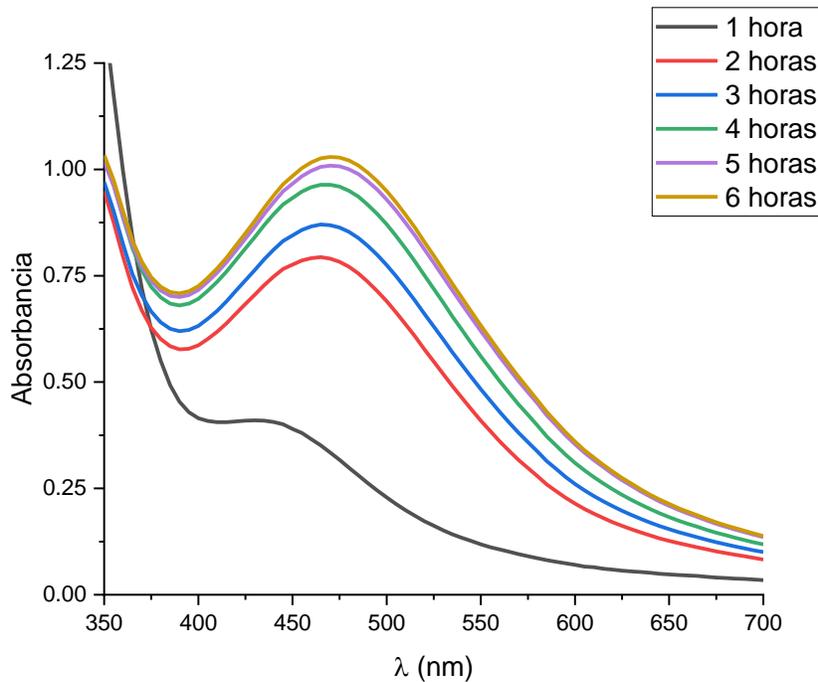
Entre la amplia variedad de propiedades que las AgNPs tiene se encuentra la resonancia de plasmón superficial, esta propiedad tuvo gran relevancia al momento de corroborar la presencia de plata en la muestra.

Para corroborar la presencia de Ag en la muestra se usó como referencia la literatura, la cual registra longitudes de onda donde se detecta AgNPs; (Mulfinger et al., 2007) registró las longitudes de onda donde se registran señales de AgNPs como se muestra en la Tabla 4.

*Tabla 4.- Tamaño de partícula en nm y su longitud de onda en nm en el espectro UV-Vis (Mulfinger et al., 2007)*

| <b>Tamaño de partícula (nm)</b> | <b>Longitud de onda (<math>\lambda</math>) (nm)</b> |
|---------------------------------|---|
| 10-14                           | 395-405   |
| 35-50                           | 420   |
| 60-80                           | 438   |

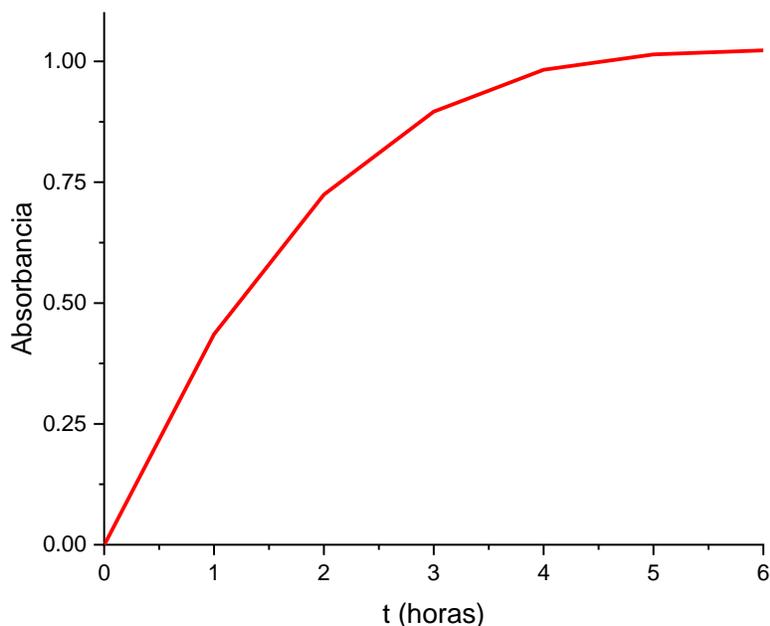
Las AgNPs sintetizadas con extracto acuoso de plantas pertenecientes al género *Artemisia* han sido reportados con anterioridad; (Ali et al., 2016) reportó los espectros de AgNPs en solución sintetizadas con *Artemisia absinthium* a distintas relaciones y tiempos de reacción; sus resultados registran picos característicos en sus espectros en una longitud de onda de 440 nm; (Baghbani-Arani et al., 2017) reporta espectros de AgNPs en solución los cuales registran picos característicos en una longitud de onda de 420 nm utilizando extracto acuoso de *Artemisia tournefortiana*. Con estos antecedentes se interpretó la Ilustración 26.



*Ilustración 26.- Espectros UV-Vis de la muestra de AgNPs a lo largo de 6 horas en la reacción de formación*

Los resultados obtenidos en la Ilustración 26 confirman la presencia de AgNPs en la solución donde se observa el pico característico de las AgNPs en solución en una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 470 nm.

Con los valores registrados de absorbancia en la Ilustración 26 se realizó el grafico para la cinética de reacción en la reacción de formación de AgNPs a lo largo de 6 horas.

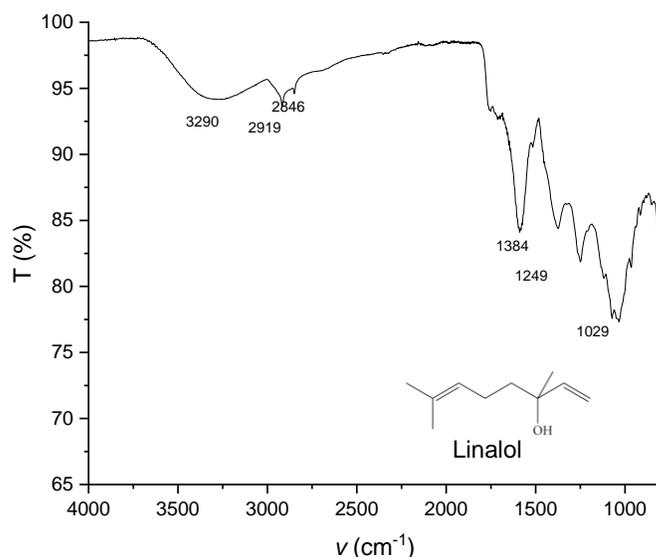


*Ilustración 27.- Grafica de la cinética de formación de AgNPs sintetizadas con extracto acuoso de A. ludoviciana*

La ilustración 26 demostró que durante las primeras 3.5 horas de reacción se completó más del 85% de la reacción de formación y que el tiempo posterior a las 3.5 horas el grafico forma una asíntota. Por lo tanto, las primeras 3.5 horas de reacción son de vital importancia en la reacción de formación de AgNPs con extracto acuosos de *A. ludoviciana*.

#### 4.2.2. ESPECTROSCOPIA FTIR:

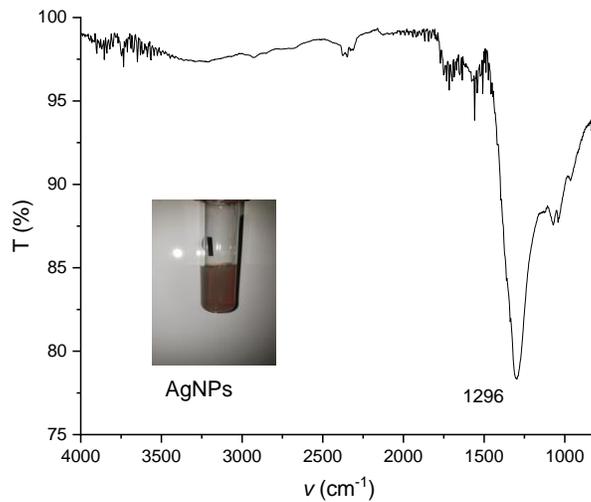
Para realizar la caracterización de los principales grupos funcionales para la muestra seca de *A. ludoviciana* es necesario conocer los grupos funcionales característicos de esta especie reportados en la literatura; se han realizado estudios detallados a la especie *A. ludoviciana* donde resalta el estudio de (Bañuelos-Valenzuela et al., 2018), este estudio menciona que factores como la ubicación, condiciones de desarrollo, suelo, entre otras, los grupos funcionales registrados en muestras de *A. ludoviciana* pueden variar, no siendo los mismos grupos funcionales en todas las muestras estudiadas, además en su trabajo registra los espectros FTIR de algunos grupos característicos presentes en la especie *A. ludoviciana* (Ilustración 5). Con esta información la interpretación del espectro FTIR obtenido (Ilustración 28).



*Ilustración 28.- Espectro FTIR de los grupos funcionales detectados en la muestra de A. ludoviciana*

La muestra de *A. ludoviciana* registra grupos funcionales similares al carvacrol, timol y linalol. El espectro muestra señales en la región de  $3290\text{ cm}^{-1}$  la cual se atribuye a la señal de estiramiento de un enlace O-H, las señales de  $2919\text{ cm}^{-1}$  y  $2846\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces C-H, de igual forma que las señales en  $1384\text{ cm}^{-1}$ ,  $1249\text{ cm}^{-1}$  y  $1029\text{ cm}^{-1}$  los cuales son característicos en la celulosa en los grupos  $\text{CH}_2$  Y  $\text{CH}_3$ . Siendo el grupo funcional linalol el más probable a presentarse en la muestra debido a su similitud con los reportados en la literatura (Ilustración 5).

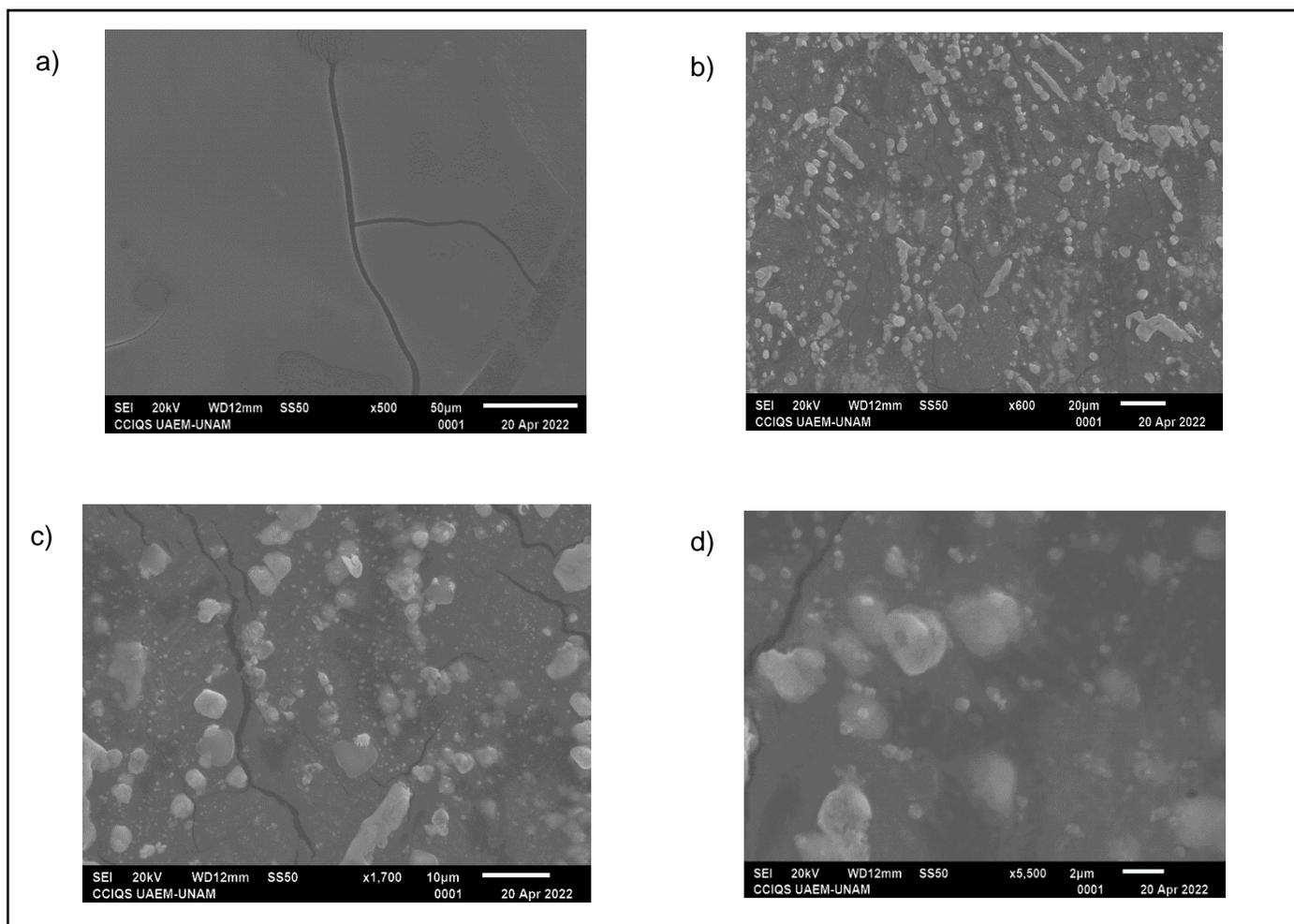
Por otra parte, (El-Naggar et al., 2020) observó que las AgNPs al ser analizadas en un estudio FTIR, este tiende a registrar altas señales en  $1400\text{ cm}^{-1}$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , por lo que al analizar el estudio FTIR realizado a la muestra de AgNPs (Ilustración 29) se detectó una alta señal en  $1296\text{ cm}^{-1}$  y una significativa reducción en las señales  $1384\text{ cm}^{-1}$  y  $1029\text{ cm}^{-1}$  (enlaces  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), lo que confirma la presencia de AgNPs en la muestra estudiada por ser estos últimos los encargados de la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$ .



*Ilustración 29.- Espectro FTIR de la muestra de AgNPs analizada*

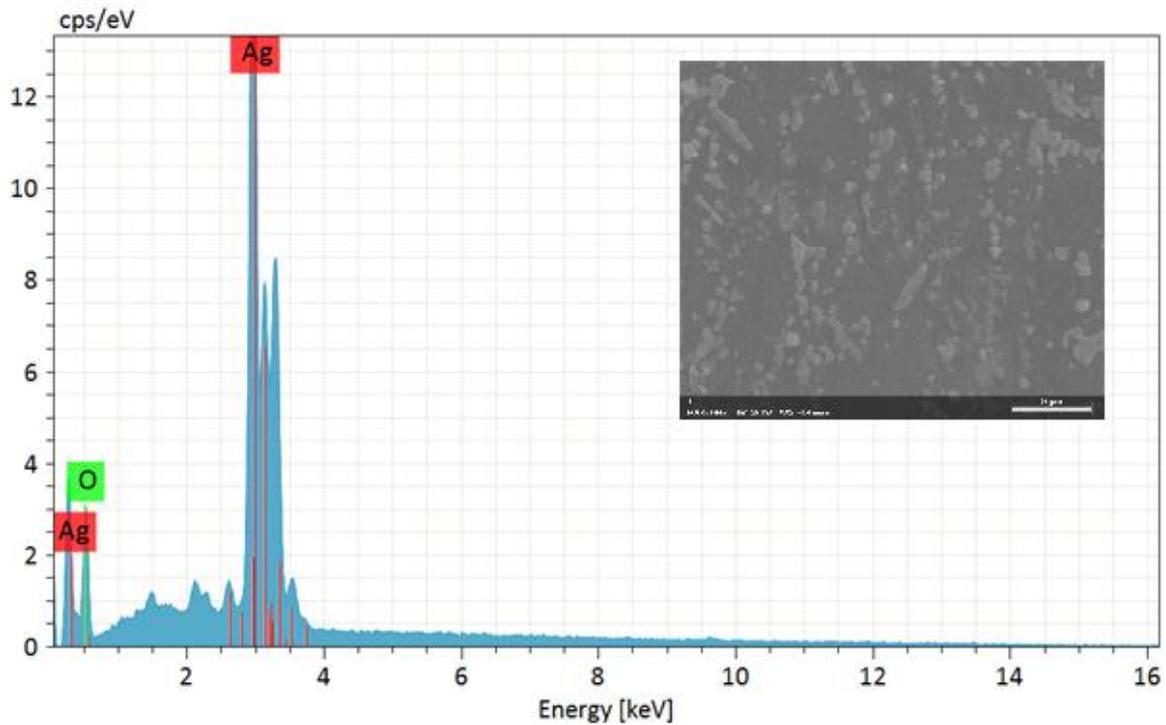
#### 4.2.3. ANÁLISIS ELEMENTAL SEM-EDS:

Se realizó el estudio SEM-EDS a las muestras previamente preparadas para corroborar la presencia de AgNPs, la Ilustración 30a realizada a x500 muestra una capa de material homogéneo, en la imagen a x600 (Ilustración 30b) se pueden observar cúmulos de nanopartículas de entre 1 a 2 micras, a x1700 (Ilustración 30c) se pueden observar micropartículas con definición de forma y facetadas, pero también se observan una gran cantidad de nanopartículas de aproximadamente entre 50 a 100 nm, la Ilustración 30d a x5500 muestra de manera clara la presencia de estas AgNPs.



*Ilustración 30.- a) Micrografías de SEM-EDS de la muestra de AgNPs a x500, b) cúmulos de micropartículas de Ag a x600, c) presencia de cúmulos de nanopartículas además de que se evidencia la presencia de AgNPs a x1700, d) cúmulos detectados de AgNPs y nanopartículas a x5500.*

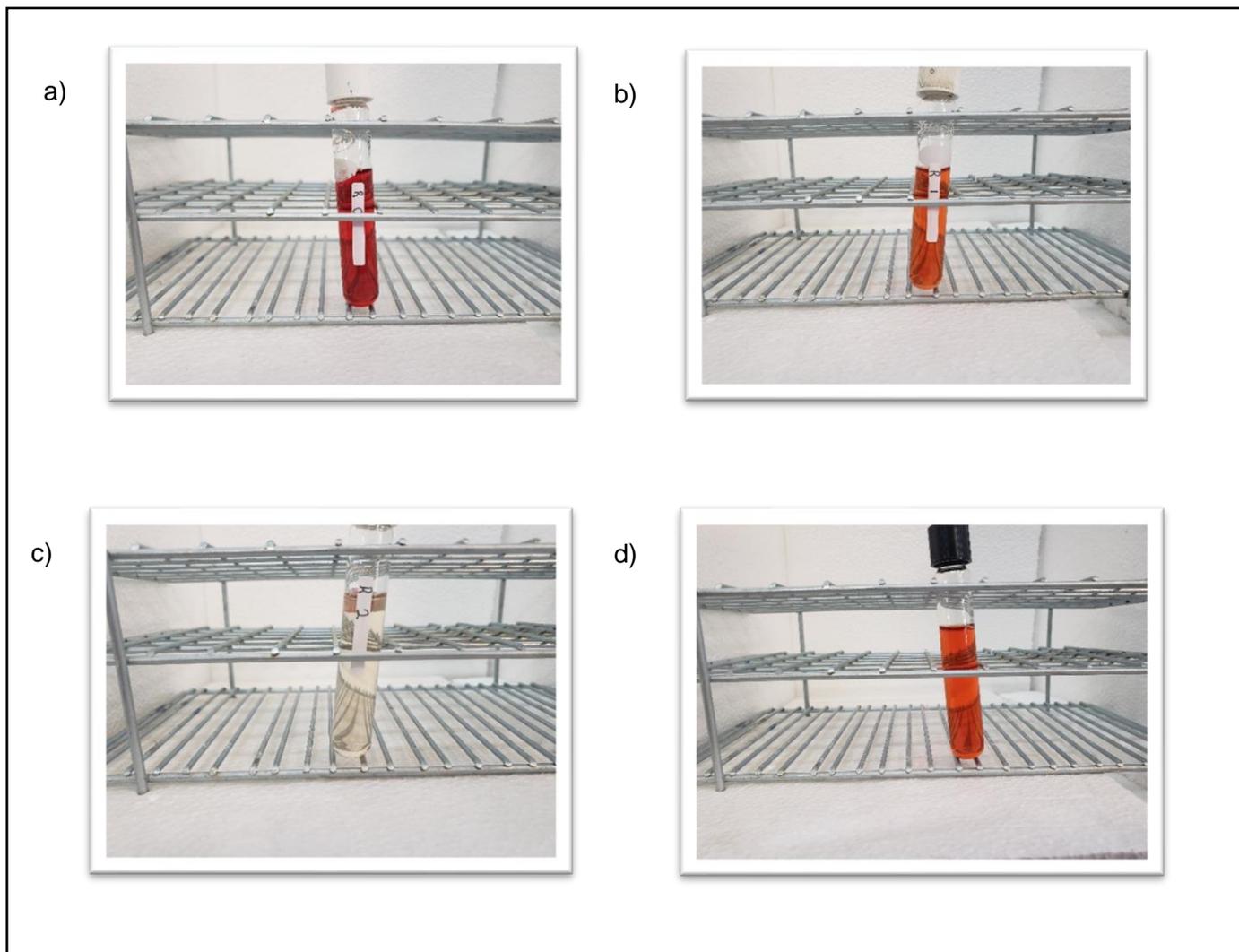
Además, el análisis de Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS) (Ilustración 31) corroboró la presencia del elemento plata en la muestra mediante la señal de la  $L\alpha$  a 2.98 eV esto corroborar el gran potencial como agente reductor que presenta el extracto acuoso de *A. ludoviciana*.



*Ilustración 31.- Análisis EDS de la muestra con AgNPs*

#### 4.3. ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN DE COLORANTE ROJO CONGO:

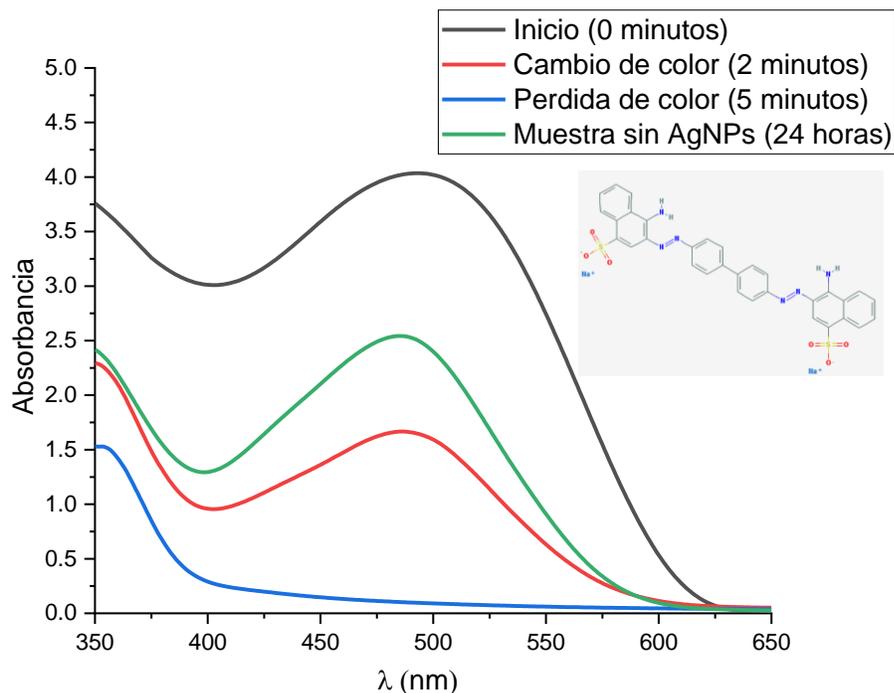
Para el análisis de la degradación catalítica de rojo congo en presencia de AgNPs se puede demostrar la degradación de este debido a la evidente pérdida del color rojo característico del colorante (Ilustración 32a, 32b, 32c y 32d).



*Ilustración 32.- a) Muestra del colorante al principio de la reacción catalítica (0 minutos), b) muestra del colorante al primer cambio notorio de color (naranja a los 2 minutos), c) muestra del colorante al momento de la desaparición del color característico (5 minutos), d) muestra del colorante tras transcurrir 24 horas de reacción sin la presencia de AgNPs como catalizador*

Adicionalmente para calcular el porcentaje de degradación se utilizaron los valores registrados en los espectros obtenidos. (Han et al., 2016) y (Umamaheswari et al., 2018) realizaron estudios espectroscópicos al colorante rojo congo y registran el pico que otorga el color característico al colorante rojo congo en la región de los 485 nm y 497 nm respectivamente, por lo tanto al analizar los espectros obtenidos de las muestras se corrobora el pico característico a una longitud de onda de 497 nm, además de este se encontraron picos en la región de 350 nm, estos se atribuyen a los anillos aromáticos de la molécula, en este estudio se analizó específicamente el pico ubicado en 497 nm al ser

este el que brinda el color característico de la molécula, al transcurrir el tiempo se observa la notoria desaparición de este, así mismo los resultados obtenidos se compararon con la muestra que no incluía AgNPs donde se observa una baja degradación en un largo periodo de tiempo (Ilustración 33).



*Ilustración 33.- Espectros de la degradación de colorante rojo congo en presencia de AgNPs al inicio de la reacción (0 minutos), al primer cambio de color (2 minutos), al perder el color característico (5 minutos) y la muestra sin la presencia de AgNPs (24 horas)*

Para analizar matemáticamente la degradación del colorante rojo congo en presencia de AgNPs como catalizador se trabajó con la ecuación (1) de la siguiente forma:

$$\% = \left( \frac{4.035 - 0}{4.035} \right) \times 100$$

$$\% = 100$$

El análisis de la degradación de colorante rojo congo sin la presencia de AgNPs como catalizador se llevó a cabo de forma similar:

$$\% = \left( \frac{4.035 - 2.5427}{4.035} \right) \times 100$$

$$\% = 36.98$$

#### 4.4. ESTUDIOS ADICIONALES:

En este trabajo se presentó un análisis detallado de la reacción de degradación catalítica del colorante rojo en presencia de AgNPs; los resultados obtenidos, el tiempo y recursos disponibles motivaron a ampliar el estudio de las AgNPs en distintos colorantes. En esta sección se realizaron pruebas al colorante verde malaquita y a un sistema de colorante rojo congo y verde malaquita en la misma relación, esto con el fin de conocer el potencial catalítico para la degradación de colorantes en presencia de AgNPs sintetizadas con extracto acuoso de *A. ludoviciana* como catalizador.

##### 4.4.1. COLORANTE VERDE MALAQUITA:

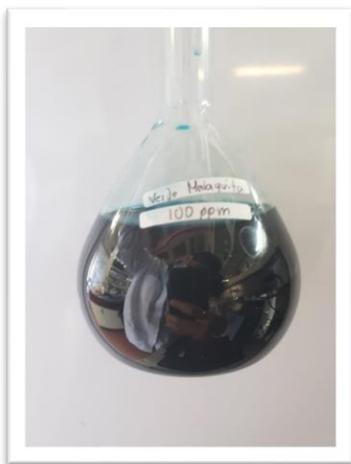
El colorante verde malaquita (VM) pertenece al grupo de colorantes metano de arilo por ser un colorante derivado del metano, donde algunos de sus átomos de hidrogeno son sustituidos por anillos de arilo (Chaudhary and Violet, 2020), es un biocida de amplio uso en la industria de la acuicultura a través del mundo, registrando excelentes resultados contra infecciones protozoarias y fúngicas, además se han utilizado para el control de aletas branquiales y en la piel (Srivastava et al., 2004), esto se ha realizado como una práctica común en dicho ámbito sin prestar atención a los efectos provocados por el uso de este compuesto al estar incluido en la familia de los colorantes azoicos los cuales son altamente tóxicos en mamíferos, no obstante es un desecho común en los efluentes industriales por ser un colorante económicamente viable. El colorante verde malaquita no es aprobado para la administración en medicamentos y comida por los Estados Unidos (Ayed et al., 2009) por su conocido riesgo a la salud, a pesar de esto el colorante verde malaquita es un colorante de uso común en una gran cantidad de países alrededor del mundo.

El estudio del porcentaje de degradación en la reacción catalítica de degradación del colorante verde malaquita en presencia de AgNPs sintetizadas con extracto acuoso de *A. ludoviciana* ayuda a conocer la variedad de colorantes que pueden ser degradados con esta técnica basado en el principal requerimiento que debe cumplir el colorante, el cual es el enlace azoico característico de esta familia.

##### 4.4.1.1 DEGRADACIÓN DEL COLORANTE VERDE MALAQUITA:

La metodología para la degradación del colorante verde malaquita se realizó repitiendo la mayoría de condiciones establecidas para la degradación del colorante rojo congo en la sección 3.3.2, por lo tanto el procedimiento a trabajar se llevó a cabo de la siguiente forma: Se preparó una solución a 100 ppm de colorante verde malaquita (Ilustración 34); en un tubo de ensayo se adicionaron 8 ml de solución de colorante verde malaquita y

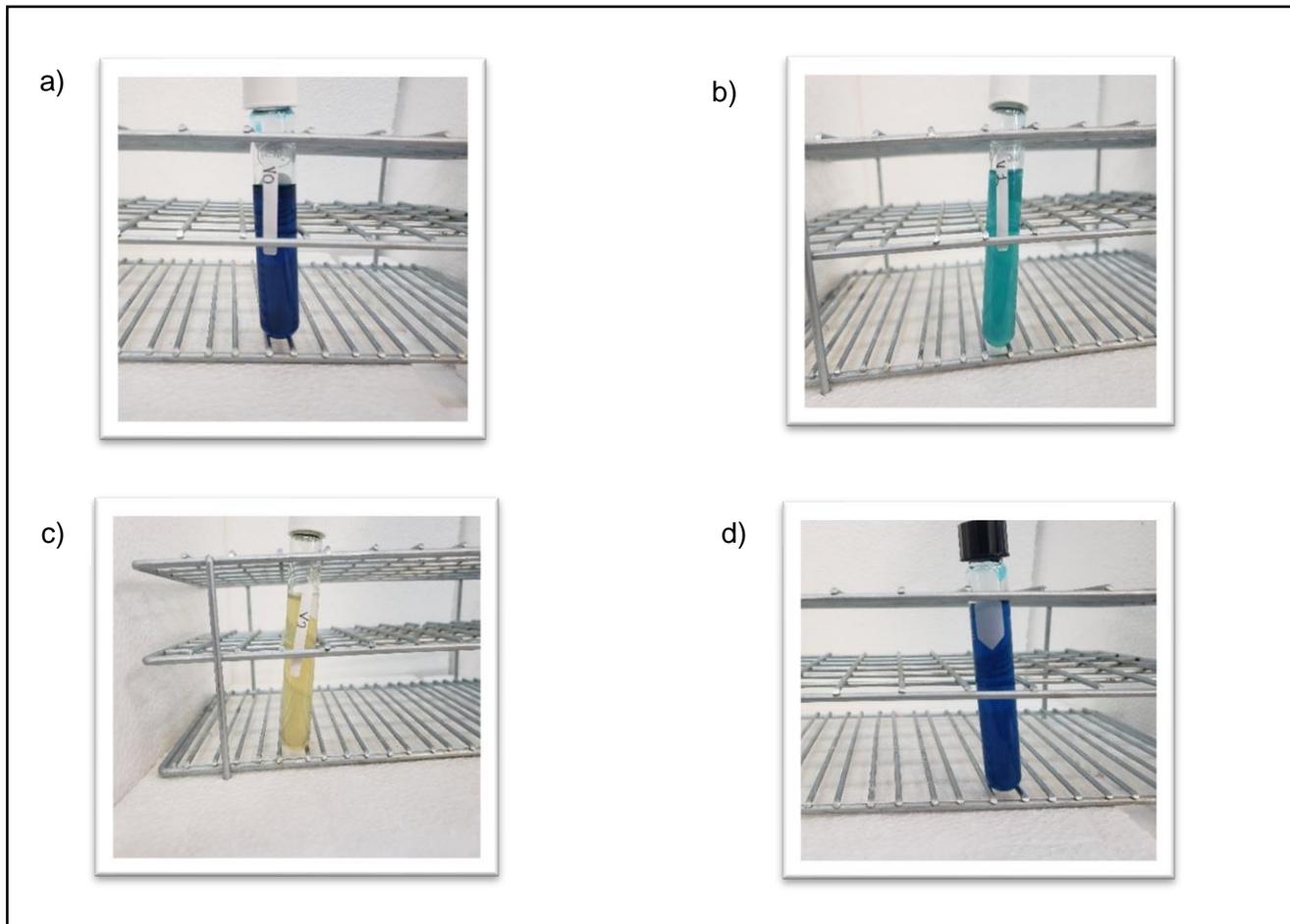
con ayuda de una micropipeta se adicionaron 100  $\mu$ l de solución de AgNPs sintetizadas con extracto acuoso de *A. ludoviciana*, a continuación se mezcló durante 2 minutos en un agitador de tubos de ensayo buscando la correcta distribución de AgNPs en el colorante verde malaquita, posteriormente se adicionó 0.1 ml de solución  $5 \times 10^{-2}$  M de borohidruro de sodio y se agitó la muestra hasta la desaparición del color verde característico del colorante. Por lo que la única variable modificada fue la cantidad de solución de agente reductor adicionado en la muestra, pasando de una cantidad de 0.5 ml a 0.1 ml de borohidruro de sodio  $5 \times 10^{-2}$  M.



*Ilustración 34.- Solución de colorante verde malaquita a 100 ppm*

#### 4.4.1.2 ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE VERDE MALAQUITA:

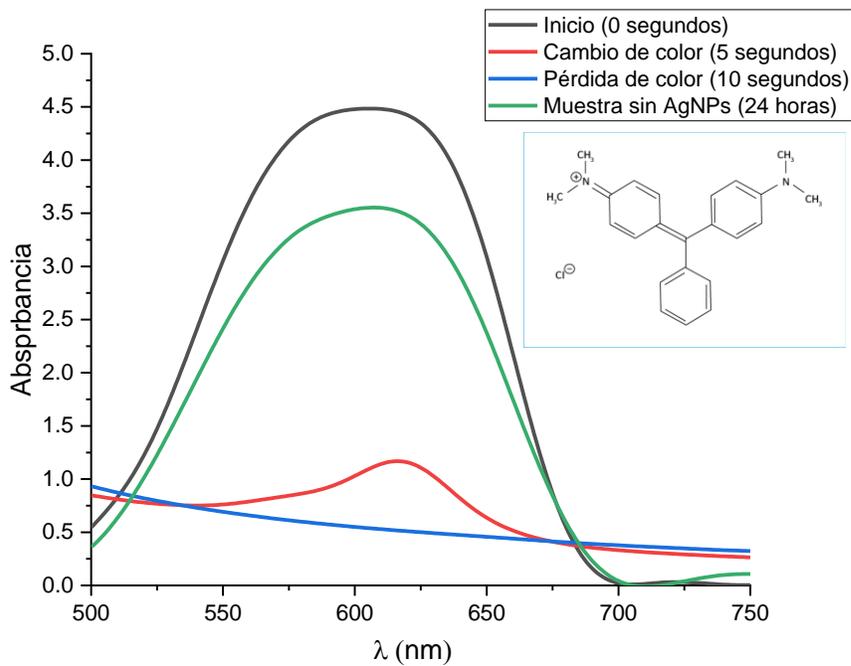
La metodología para la degradación del colorante verde malaquita se realizó repitiendo la mayoría de las condiciones establecidas para la degradación del colorante rojo congo en la sección 3.5 donde se analizaron 2 muestras. El primer análisis se realizó a la mezcla de soluciones de colorante verde malaquita, AgNPs y borohidruro de sodio (Solución 3) repitiendo la metodología para la Solución 1, por otra parte el segundo análisis se realizó a la mezcla de soluciones de colorante verde malaquita y borohidruro de sodio (Solución 4) repitiendo la metodología para la Solución 2 (Ilustración 35a, 35b, 35c y 35d), adicionalmente para calcular el porcentaje de degradación se utilizaron los valores registrados en los espectros obtenidos.



*Ilustración 35.- a) Muestra del colorante al principio de la reacción catalítica (0 minutos), b) muestra del colorante al primer cambio notorio de color (naranja a los 5 segundos), c) muestra del colorante al momento de la desaparición del color característico (10 segundos), d) muestra del colorante tras transcurrir 24 horas de reacción sin la presencia de AgNPs como catalizador*

En la literatura autores como (Cho et al., 2003) registran el pico característico del colorante verde malaquita en longitudes de onda de 550 a 650 nm de longitud de onda, (Huang et al., 2014) reporta el pico característico en una longitud de onda de 610 nm, por lo tanto al analizar los espectros obtenidos del estudio se detectó el pico característico del colorante en una longitud de onda de 600 nm y se corrobora la degradación de este a través del tiempo de reacción, de igual forma que en el colorante rojo congo se observaron picos en 310 y 420 nm los cuales se atribuyen a componentes de la molécula, no obstante el interés particular del estudio se encuentra en el pico de 600 nm por ser el que brinda el color característico de la molécula, Además, se comparó

este estudio con la muestra obtenida de colorante sin AgNPs donde se observa una baja degradación en un largo periodo de tiempo (Ilustración 36).



*Ilustración 36.- Espectros de la degradación de colorante rojo congo en presencia de AgNPs al inicio de la reacción (0 minutos), al primer cambio de color (2 minutos), al perder el color característico (5 minutos) y la muestra sin la presencia de AgNPs (24 horas)*

Para analizar matemáticamente la degradación del colorante verde malaquita en presencia de AgNPs como catalizador se trabajó con la ecuación (1) de la siguiente forma:

$$\% = \left( \frac{4.4829 - 0}{4.4829} \right) \times 100$$

$$\% = 100$$

El análisis de la degradación de colorante verde malaquita sin la presencia de AgNPs como catalizador se llevó a cabo de forma similar:

$$\% = \left( \frac{4.4829 - 3.5533}{4.4829} \right) \times 100$$

$$\% = 20.74$$

#### 4.4.2. ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN DEL SISTEMA DE COLORANTES ROJO CONGO/VERDE MALAQUITA:

Para analizar el comportamiento de la reacción de degradación en un sistema con más de un colorante se trabajó con un sistema rojo congo/verde malaquita a una relación 1:1.

##### 4.4.2.1 DEGRADACIÓN DEL SISTEMA ROJO CONGO/VERDE MALAQUITA:

Para realizar el análisis de la degradación catalítica del sistema rojo congo/verde malaquita a una relación 1:1 en presencia de AgNPs como catalizador se trabajó repitiendo en su mayoría el procedimiento en la sección 3.3.2, cambiando en este sistema las cantidades de colorante adicionados al tubo de ensayo donde se utilizaron 4 ml de cada colorante a 100 ppm.

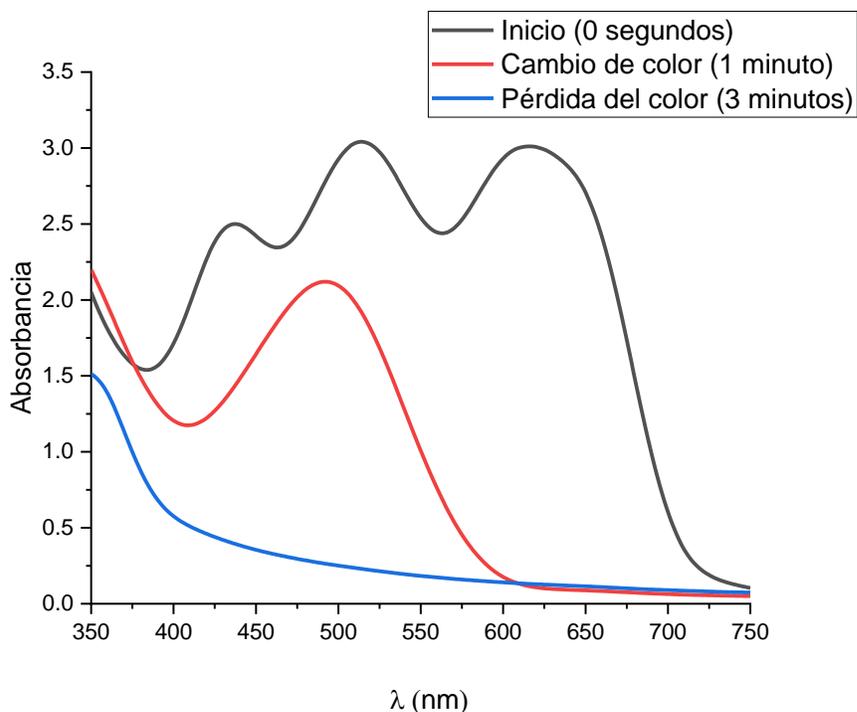
##### 4.4.2.1 ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN DEL SISTEMA ROJO CONGO/VERDE MALAQUITA:

Al realizar la reacción de reducción catalítica en el sistema rojo congo/verde malaquita se puede deducir la reducción del color visual y analíticamente, esto gracias al claro cambio de color en las muestras pasando de un color negro a un color ámbar el cual se puede justificar a la presencia de AgNPs en la solución (Ilustración 37).



*Ilustración 37.- a) Muestra del colorante al principio de la reacción catalítica (0 minutos), b) muestra del colorante al primer cambio notorio de color (1 minuto), c) muestra del colorante al momento de la desaparición de los colores característicos (3 minutos)*

Al analizar los espectros obtenidos se observó la presencia de los picos característicos de los colorantes rojo congo y verde malaquita presentes en 497 y 610 nm respectivamente donde se observa una clara reducción de estos a través del tiempo dando prioridad la reacción a la reducción del colorante verde malaquita para posteriormente degradar el colorante rojo congo (Ilustración 38).



*Ilustración 38.- Espectros de la degradación de colorante rojo congo/verde malaquita en presencia de AgNPs al inicio de la reacción (0 minutos), al primer cambio de color (1 minutos), al perder los colores característicos (3 minutos)*

Para analizar matemáticamente la degradación del sistema colorante rojo congo/verde malaquita en presencia de AgNPs como catalizador se trabajó con la ecuación (1) considerando los 2 picos más altos de 497 nm y 610 nm comparados a su respectiva longitud de onda al final de la reacción, esto se llevó a cabo de la siguiente forma:

Para 610 nm:

$$\% = \left( \frac{2.9942 - 0}{2.9942} \right) \times 100$$

$$\% = 100$$

Para 497 nm:

$$\% = \left( \frac{3.0113 - 0}{3.0113} \right) \times 100$$

$$\% = 100$$

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.

- El extracto de *A. ludoviciana* demostró ser un agente reductor de gran potencial al reducir 10 veces un volumen mayor de nitrato de plata en la relación 10:1.
- Las AgNPs sintetizadas con extracto acuoso de *A. ludoviciana* se produjeron de forma satisfactoria.
- Se obtuvo la cinética de reacción con los espectros obtenidos de la reacción de síntesis de AgNPs en un periodo de 6 horas donde las primeras 3.5 horas completan más del 85% de la reacción de formación de AgNPs.
- Mediante la técnica de caracterización FTIR se detectó el compuesto linalol en la muestra de extracto de *A. ludoviciana* y se detectó la frecuencia característica de las AgNPs en la muestra seca de AgNPs producida.
- Se obtuvo imágenes de las aglomeraciones de AgNPs en la muestra mediante SEM, además se corroboró la presencia del elemento plata mediante análisis EDS.
- La degradación del colorante rojo congo en presencia de AgNPs como catalizador se llevó a cabo de manera satisfactoria reflejándose esto tanto de forma visual como de forma analítica mediante los espectros, además se comparó estos resultados con una muestra sin AgNPs como catalizador demostrando la alta efectividad de estas como agente catalizador tanto en % de degradación como en tiempo de reacción. Por otra parte, se realizaron las mismas pruebas en el colorante verde malaquita obteniendo resultados satisfactorios en lapsos de tiempo aun menores; para completar este estudio se realizó una prueba combinando ambos colorantes en un sistema obteniendo resultados satisfactorios en los que la presencia de ambos colorantes no afecta la eficiencia de la reacción.

## BIBLIOGRAFÍA:

- AHMED, S. & IKRAM, S. 2015. Silver nanoparticles: one pot green synthesis using Terminalia arjuna extract for biological application. *J. Nanomed. Nanotechnol*, 6, 1-6.
- AKASH, M. S. H. & REHMAN, K. 2020. Ultraviolet-visible (UV-VIS) spectroscopy. *Essentials of Pharmaceutical Analysis*. Springer.
- ALBELADI, S. S. R., MALIK, M. A. & AL-THABAITI, S. A. 2020. Facile biofabrication of silver nanoparticles using Salvia officinalis leaf extract and its catalytic activity towards Congo red dye degradation. *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 10031-10044.
- ALI, M., KIM, B., BELFIELD, K. D., NORMAN, D., BRENNAN, M. & ALI, G. S. 2016. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using Artemisia absinthium aqueous extract—a comprehensive study. *Materials Science and Engineering: C*, 58, 359-365.
- AYED, L., CHAIEB, K., CHEREF, A. & BAKHROUF, A. 2009. Biodegradation of triphenylmethane dye Malachite Green by Sphingomonas paucimobilis. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 25, 705-711.
- BAFANA, A., DEVI, S. S. & CHAKRABARTI, T. 2011. Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews*, 19, 350-371.
- BAGHBANI-ARANI, F., MOVAGHARNIA, R., SHARIFIAN, A., SALEHI, S. & SHANDIZ, S. A. S. 2017. Photocatalytic, anti-bacterial, and anti-cancer properties of phyto-mediated synthesis of silver nanoparticles from Artemisia tournefortiana Rchb extract. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 173, 640-649.
- BAIG, N., KAMMAKAKAM, I. & FALATH, W. 2021. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2, 1821-1871.
- BAÑUELOS-VALENZUELA, R., DELGADILLO-RUIZ, L., ECHAVARRÍA-CHÁIREZ, F., DELGADILLO-RUIZ, O. & MEZA-LÓPEZ, C. 2018. Composición química y FTIR de extractos etanólicos de Larrea tridentata, Origanum vulgare, Artemisa ludoviciana y Ruta graveolens. *Agrociencia*, 52, 309-321.
- BERTHOMIEU, C. & HIENERWADEL, R. 2009. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis research*, 101, 157-170.
- BEYENE, H. D., WERKNEH, A. A., BEZABH, H. K. & AMBAYE, T. G. 2017. Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review. *Sustainable materials and technologies*, 13, 18-23.
- CHAKRABORTY, I. & PARAK, W. J. 2019. Protein-Induced Shape Control of Noble Metal Nanoparticles. *Advanced Materials Interfaces*, 6, 1801407.
- CHAUDHARY, B. & VIOLET, T. 2020. Chemistry of synthetic dyes: a review. *J. Interdiscipl. Cycle Res*, 12, 390-396.
- CHEN, Y. & MING, H. 2012. Review of surface plasmon resonance and localized surface plasmon resonance sensor. *Photonic Sensors*, 2, 37-49.
- CHO, B. P., YANG, T., BLANKENSHIP, L. R., MOODY, J. D., CHURCHWELL, M., BELAND, F. A. & CULP, S. J. 2003. Synthesis and characterization of N-demethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green. *Chemical research in toxicology*, 16, 285-294.
- DE SILVA, C., NOOR, A. M., ABD KARIM, M., GUNASEKARAN, B., ABD GANI, S., CABRERA, M. & AHMAD, S. 2020. The green synthesis and characterisation of silver nanoparticles from Serratia spp. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19, 1327-1339.
- DESIREDDY, A., CONN, B. E., GUO, J., YOON, B., BARNETT, R. N., MONAHAN, B. M., KIRSCHBAUM, K., GRIFFITH, W. P., WHETTEN, R. L. & LANDMAN, U. 2013. Ultrastable silver nanoparticles. *Nature*, 501, 399-402.

- DHAND, C., DWIVEDI, N., LOH, X. J., YING, A. N. J., VERMA, N. K., BEUERMAN, R. W., LAKSHMINARAYANAN, R. & RAMAKRISHNA, S. 2015. Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview. *Rsc Advances*, 5, 105003-105037.
- EL-NAGGAR, N. E.-A., HUSSEIN, M. H., SHAABAN-DESSUUKI, S. A. & DALAL, S. R. 2020. Production, extraction and characterization of *Chlorella vulgaris* soluble polysaccharides and their applications in AgNPs biosynthesis and biostimulation of plant growth. *Scientific Reports*, 10, 1-19.
- EZETA-MIRANDA, A., VERA-MONTENEGRO, Y., AVILA-ACEVEDO, J. G., GARCÍA-BORES, A. M., ESTRELLA-PARRA, E. A., FRANCISCO-MARQUEZ, G. & IBARRA-VELARDE, F. 2020. Efficacy of purified fractions of *Artemisia ludoviciana* Nutt. mexicana and ultrastructural damage to newly excysted juveniles of *Fasciola hepatica* in vitro. *Veterinary Parasitology*, 285, 109184.
- GAFFNEY, J. S., MARLEY, N. A. & JONES, D. E. 2002. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Characterization of Materials*, 1-33.
- GONZALEZ, A., REYES-ESQUEDA, J. & NOGUEZ, C. 2008. Optical properties of elongated noble metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 7356-7362.
- GORDON, R. E. 2014. Electron microscopy: a brief history and review of current clinical application. *Histopathology*. Springer.
- GUO, Y., LIU, C., YE, R. & DUAN, Q. 2020. Advances on water quality detection by uv-vis spectroscopy. *Applied Sciences*, 10, 6874.
- HAN, L.-J., KONG, Y.-J., YAN, T.-J., FAN, L.-T., ZHANG, Q., ZHAO, H.-J. & ZHENG, H.-G. 2016. A new five-coordinated copper compound for efficient degradation of methyl orange and Congo red in the absence of UV-visible radiation. *Dalton Transactions*, 45, 18566-18571.
- HOU, W. & CRONIN, S. B. 2013. A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 23, 1612-1619.
- HUANG, L., WENG, X., CHEN, Z., MEGHARAJ, M. & NAIDU, R. 2014. Synthesis of iron-based nanoparticles using oolong tea extract for the degradation of malachite green. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 801-804.
- HULLA, J., SAHU, S. & HAYES, A. 2015. Nanotechnology: History and future. *Human & experimental toxicology*, 34, 1318-1321.
- HUTTER, E. & FENDLER, J. H. 2004. Exploitation of localized surface plasmon resonance. *Advanced materials*, 16, 1685-1706.
- JAMKHANDE, P. G., GHULE, N. W., BAMER, A. H. & KALASKAR, M. G. 2019. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of drug delivery science and technology*, 53, 101174.
- JASSO-RUIZ, I., VELAZQUEZ-ENRIQUEZ, U., SCOUGALL-VILCHIS, R. J., LARA-CARRILLO, E., TORAL-RIZO, V. H., LÓPEZ-CASTAÑARES, R. & MORALES-LUCKIE, R. A. 2019. Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles on Orthodontic Brackets: A New Alternative in the Prevention of White Spots. *Coatings*, 9, 480.
- KHAN, S. A., KHAN, S. B., KHAN, L. U., FAROOQ, A., AKHTAR, K. & ASIRI, A. M. 2018. Fourier transform infrared spectroscopy: fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization. *Handbook of materials characterization*. Springer.
- KLEIN, T., BUHR, E. & FRASE, C. G. 2012. TSEM: A review of scanning electron microscopy in transmission mode and its applications. *Advances in imaging and electron physics*, 171, 297-356.
- LEE, S. H. & JUN, B.-H. 2019. Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine. *International journal of molecular sciences*, 20, 865.
- LV, Y., LIU, H., WANG, Z., LIU, S., HAO, L., SANG, Y., LIU, D., WANG, J. & BOUGHTON, R. 2009. Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment. *Journal of Membrane Science*, 331, 50-56.

- MANI, S., CHOWDHARY, P. & BHARAGAVA, R. N. 2019. Textile wastewater dyes: toxicity profile and treatment approaches. *Emerging and eco-friendly approaches for waste management*. Springer.
- MANZOOR, K., BATOOL, M., NAZ, F., NAZAR, M. F., HAMEED, B. H. & ZAFAR, M. N. 2022. A comprehensive review on application of plant-based bioadsorbents for Congo red removal. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-27.
- MEHTA, M., SHARMA, M., PATHANIA, K., JENA, P. K. & BHUSHAN, I. 2021. Degradation of synthetic dyes using nanoparticles: a mini-review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 49434-49446.
- MOHAMED, M. A., JAAFAR, J., ISMAIL, A., OTHMAN, M. & RAHMAN, M. 2017. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Membrane characterization*. Elsevier.
- MORSI, R. E., ALSABAGH, A. M., NASR, S. A. & ZAKI, M. M. 2017. Multifunctional nanocomposites of chitosan, silver nanoparticles, copper nanoparticles and carbon nanotubes for water treatment: antimicrobial characteristics. *International journal of biological macromolecules*, 97, 264-269.
- MULFINGER, L., SOLOMON, S. D., BAHADORY, M., JEYARAJASINGAM, A. V., RUTKOWSKY, S. A. & BORITZ, C. 2007. Synthesis and study of silver nanoparticles. *Journal of chemical education*, 84, 322.
- NANDHINI, N., RAJESHKUMAR, S. & MYTHILI, S. 2019. The possible mechanism of eco-friendly synthesized nanoparticles on hazardous dyes degradation. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 19, 101138.
- PALACIOS-ESPINOSA, J. F., NÚÑEZ-ARAGÓN, P. N., GOMEZ-CHANG, E., LINARES, E., BYE, R. & ROMERO, I. 2021. Anti-Helicobacter pylori activity of Artemisia ludoviciana subsp. mexicana and two of its bioactive components, Estafiatin and Eupatilin. *Molecules*, 26, 3654.
- PATTNAIK, P. 2005. Surface plasmon resonance. *Applied biochemistry and biotechnology*, 126, 79-92.
- PICOLLO, M., ACETO, M. & VITORINO, T. 2019. UV-Vis spectroscopy. *Physical sciences reviews*, 4.
- PRADEEP, T. 2009. Noble metal nanoparticles for water purification: a critical review. *Thin solid films*, 517, 6441-6478.
- RAFIQUE, M., SADAF, I., RAFIQUE, M. S. & TAHIR, M. B. 2017. A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 45, 1272-1291.
- RAI, M., INGLE, A. P., BIRLA, S., YADAV, A. & SANTOS, C. A. D. 2016. Strategic role of selected noble metal nanoparticles in medicine. *Critical reviews in microbiology*, 42, 696-719.
- RAI, M., YADAV, A. & GADE, A. 2009. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology advances*, 27, 76-83.
- RAVAL, N. P., SHAH, P. U. & SHAH, N. K. 2016. Adsorptive amputation of hazardous azo dye Congo red from wastewater: a critical review. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 14810-14853.
- ROCHA, F. S., GOMES, A. J., LUNARDI, C. N., KALIAGUINE, S. & PATIENCE, G. S. 2018. Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96, 2512-2517.
- RUIZ-CANCINO, A., CANO, A. E. & DELGADO, G. 1993. Sesquiterpene lactones and flavonoids from Artemisia ludoviciana ssp. mexicana. *Phytochemistry*, 33, 1113-1115.
- SRIVASTAVA, S., SINHA, R. & ROY, D. 2004. Toxicological effects of malachite green. *Aquatic toxicology*, 66, 319-329.
- SUDHA, P. N., SANGEETHA, K., VIJAYALAKSHMI, K. & BARHOUM, A. 2018. Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market. *Emerging applications of nanoparticles and architecture nanostructures*. Elsevier.
- SWAN, N. B. & ZAINI, M. A. A. 2019. Adsorption of malachite green and congo red dyes from water: recent progress and future outlook. *Ecological Chemistry and Engineering*, 26, 119-132.

- TRAN, Q. H. & LE, A.-T. 2013. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *Advances in natural sciences: nanoscience and nanotechnology*, 4, 033001.
- TSVETKOV, M., ZAHARIEVA, J. & MILANOVA, M. 2020. Ferrites, modified with silver nanoparticles, for photocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions. *Catalysis Today*, 357, 453-459.
- UMAMAHESWARI, C., LAKSHMANAN, A. & NAGARAJAN, N. 2018. Green synthesis, characterization and catalytic degradation studies of gold nanoparticles against congo red and methyl orange. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 178, 33-39.
- VARGHESE, A. G., PAUL, S. A. & LATHA, M. 2019. Remediation of heavy metals and dyes from wastewater using cellulose-based adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 867-877.
- VERMA, P. & MAHESHWARI, S. K. 2019. Applications of Silver nanoparticles in diverse sectors. *International Journal of Nano Dimension*, 10, 18-36.
- VIDHU, V. & PHILIP, D. 2014. Catalytic degradation of organic dyes using biosynthesized silver nanoparticles. *Micron*, 56, 54-62.
- WAHAB, A., KARIM, A., LA NAFIE, N., SATRIMAFITRAH, P. & SUTAPA, I. Production of the nanoparticles using leaf of *Muntingia calabura* L. as bioreductor and potential as a blood sugar nanosensor. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019. IOP Publishing, 012004.
- WAHAB, A. W., KARIM, A., LA NAFIE, N. & SUTAPA, I. W. 2018. Synthesis of silver nanoparticles using *Muntingia calabura* L. Leaf extract as bioreductor and applied as glucose nanosensor. *Oriental Journal of Chemistry*, 34, 3088.
- WHITE, R. J., LUQUE, R., BUDARIN, V. L., CLARK, J. H. & MACQUARRIE, D. J. 2009. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. *Chemical Society Reviews*, 38, 481-494.
- YAKUPOVA, E. I., BOBYLEVA, L. G., VIKHLYANTSEV, I. M. & BOBYLEV, A. G. 2019. Congo Red and amyloids: history and relationship. *Bioscience reports*, 39.
- YAQOOB, A. A., UMAR, K. & IBRAHIM, M. N. M. 2020. Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review. *Applied Nanoscience*, 10, 1369-1378.
- YU, S.-J., YIN, Y.-G. & LIU, J.-F. 2013. Silver nanoparticles in the environment. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15, 78-92.
- ZAVALA-SANCHEZ, M. A., PÉREZ-GUTIÉRREZ, S., P? REZ-GONZÁLEZ, C., SÁNCHEZ-SALDIVAR, D. & ARIAS-GARCÍA, L. 2002. Antidiarrhoeal activity of nonanal, an aldehyde isolated from *Artemisia ludoviciana*. *Pharmaceutical biology*, 40, 263-268.
- ZHANG, X.-F., LIU, Z.-G., SHEN, W. & GURUNATHAN, S. 2016. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *International Journal of Molecular Sciences*, 17, 1534.
- ZHAO, J., ZHANG, X., YONZON, C. R., HAES, A. J. & VAN DUYNE, R. P. 2006. Localized surface plasmon resonance biosensors.
- ZIJLSTRA, P. & ORRIT, M. 2011. Single metal nanoparticles: optical detection, spectroscopy and applications. *Reports on Progress in Physics*, 74, 106401.