



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**CARACTERIZACIÓN POR TEM DE
NANOPARTÍCULAS DE PLATA OBTENIDAS POR
BIOREDUCCIÓN EMPLEANDO EICHORNIA
CRASSIPES (LIRIO ACUÁTICO)**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A:

EMMANUEL DE LA CRUZ PIÑA



**DIRECTOR DE TESIS:
Dr. PABLO SAMUEL SCHABES
RETKHIMAN**

Cd. Universitaria, México D.F., 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hoja de jurado

1. Datos del alumno de la Cruz

Piña

Emmanuel

55 48 24 77 78

Universidad Nacional Autónoma de
México

Facultad de Ciencias

Física

410066580

2. Datos del tutor

Dr

Pablo Samuel

Schabes

Retchkiman

3. Datos del sinodal 1

Dr

Jesús Ángel

Arenas

Alatorre

4. Datos del sinodal 2

Dr

Erick Leonardo

Patiño

Jaidar

5. Datos del sinodal 3

Fís

Josué Esau

Romero

Ibarra

6. Datos del sinodal 4

M en C

Erick

Barrios

Barocio

7. Datos del trabajo escrito

Caracterización por TEM de nanopartículas de plata obtenidas por bio-reducción
empleando Eichornia Crassipes (Lirio Acuático)

60 p

2016

Dedicado a mi madre, hermano y familia

Agradecimientos

*A mi Pablo, mi tutor, por su guía tanto académica como personal
en esta etapa y por su infinita paciencia*

*Agradezco a Roberto Hernández por guía en el manejo y
comprensión del TEM*

A Angelica Silva por su gran aporte en el proyecto

*A mis sinodales, quienes me ayudaron a concretar un mejor
trabajo*

Contenido

Lista de Figuras	I
Lista de Tablas	II
Resumen	1
Capítulo 1 - Introducción	2
1.1 Nanopartículas	3
1.2 Síntesis de Nanopartículas	6
1.3 Estructuras Cristalinas	12
1.4 Microscopio Electrónico de Transmisión	18
1.5 Objetivos e Hipótesis	33
Capítulo 2 - Materiales y Métodos	34
2.1 Síntesis	34
2.2 Caracterización	35
Capítulo 3 - Resultados	38
3.1 Distribución de Tamaño	38
3.2 Composición Química	42
3.3 Estructura	46
Capítulo 4 - Conclusiones y Discusión	52
4.1 Conclusiones	52
4.2 Discusión	55
Bibliografía	57

Lista de Figuras

- Figura 1.1.1. Imágenes de TEM de *E. coli* con NPs-Ag@CAT a distintos tiempos: (a) 0 min. (b) 60 min. (c) 120 min. (d) 180 min. 5
- Figura 1.1.2. Simulación de la excitación de plasmon como función de la longitud de onda para NPs-Ag de volumen equivalente a una esfera de radio $r = 2.2\text{nm}$. 6
- Figura 1.2.1. Proceso químico para la obtención de taninos y la reducción de partículas metálicas cero-valentes. 9
- Figura 1.3.1. Estructuras Cristalinas bidimensional formadas por una base y la misma red. 12
- Figura 1.3.2 Esquema de las redes que presenta la Plata. a) Esquema de una red bcc-tetragonal, b) red fcc y c) esquema de las aristas de una red ortorrómbica 13
- Figura 1.3.3. Algunos planos cristalográficos y sus índices de Miller. 14
- Figura 1.3.4. Esquema de la ley de Bragg [47]. 16
- Figura 1.3.5. Esquema de difracción de Rayos-X al atravesar un cristal. 17
- Figura 1.4.1. Funciones de amplitud de un haz transmitido antes y después de ser redirigido por un arreglo convergente de lentes. 21
- Figura 1.4.2. Transformada de Fourier de del coseno. 22
- Figura 1.4.3. Imagen de estructura cristalina e imagen en el espacio recíproco generada con la Transformada Rápida de Fourier de la estructura. 23
- Figura 1.4.4. Convolución de una función de intensidad y una barrera que la restringe. 24
- Figura 1.4.5. Convolución de una distribución de intensidad con una delta de Dirac. 24
- Figura 1.4.6. Variaciones en la imagen de una nanopartícula por efectos de desenfoque. a) Imagen de una NP con ligero desenfoque. b) Imagen de NP correctamente enfocada. 27
- Figura 1.4.7. Imágenes de una NP a distintos enfoques. Al lado de cada Imagen se presenta su patrón en el Espacio Recíproco por sección de la NPs. a) Imagen con ligero desenfoque. b) Imagen correctamente enfocada. 28

Figura 1.4.8. Esquema del camino que sigue un haz al atravesar una muestra y ser enfocado. Un porcentaje del haz se transmite con minima o nula difracción y el otro es completamente difractado.	29
Figura 1.4.9. Imagenes de TEM de NPs de una misma muestra. a) Imagen en campo oscuro. b) Imagen a campo oscuro.c) Imagen de TEM a alta resolución.	30
Figura 1.4.10. a) Patrón de difracción generado con un objeto, parcial o total. b) Imagen reconstruida con la sección del patron correspondiente.	30
Figura 1.4.11. Un electrón libre choca contra un átomo liberando uno de sus electrones, haciendo que uno de los electrones de las capas superiores descienda y libere un fotón de alta energía (un rayo-X).	31
Figura 1.4.12. a) Notación que recibe un fotón que se emite cuando un electrón desciende de capa de valencia. b) Energía y longitud de onda de los fotones que emite un átomo de oro.	32
Figura 2.2.1. Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM-2010F Instituto de Física, UNAM.	36
Figura 2.2.2. Método empleado para la medicion del larrgo de las NPs.	36
Figura 2.2.3. Imagen de NP tomada con TEM, FFT de la NP y medición de la longitud de los vectores en el espacio recíproco.	37
Figura 3.1.1. Distribucion de tamaños obtenidos al emplear la hoja y un pH 4.1.	39
Figura 3.1.2 Distribución de tamaños obtenidos empleando tallo y raíz con un pH 4.1.	39
Figura 3.1.3 Imágenes de distribución de tamaño de las muestras con un pH 4.1 y a) hoja b) tallo c) raíz.	39
Figura 3.1.4. Distribucion de tamaños obtenidos al emplear la hoja y un pH 7.1.	40
Figura 3.1.5. Distribución de tamaños obtenidos empleando tallo y raíz con un pH 7.1.	40
Figura 1.3.6. Imágenes de distribución de tamaño de las muestras con un pH 7.1 y a) hoja b) tallo c) raíz.	40
Figura 3.1.7. Distribución de tamaños de las NPs sintetizadas empleando la hoja del lirio y un pH de 12.1 en la solución.	41
Figura 3.1.8. Frecuencia de tamaños de las NPs con el tallo y la raíz del lirio y un pH de 12.1	41
Figura 1.3.9. Imágenes de distribución de tamaño de las muestras con un pH 12.1 y a) hoja b) tallo c) raíz.	41
Figura 3.2.1. EDS de un conjunto de NPs de la muestra generada con la hoja del lirio y pH 4.1.	42

Figura 3.2.2. EDS de una NP generada con el tallo del lirio y un pH de 4.1.	42
Figura 3.2.7. EDS de una NP generada con la raíz del lirio y un pH de 4.1.	43
Figura 3.2.8. EDS de un conjunto de NPs de la muestra generada con la hoja del lirio y pH 7.1.	43
Figura 3.2.5. EDS de un conjunto de NPs de la muestra generada con tallo del lirio y pH 7.1.	44
Figura 3.2.6. EDS de un conjunto de NPs de la muestra generada con la raíz del lirio y pH 7.1.	44
Figura 3.2.8. EDS de una NP generada con el tallo del lirio y un pH de 12.1.	45
Figura 3.3.1. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con hoja y pH 4.1.	46
Figura 3.3.2. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con hoja y pH 4.1.	46
Figura 3.3.3. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con tallo y pH 4.1.	47
Figura 3.3.4. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con tallo y pH 4.1.	47
Figura 3.3.5. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con raíz y pH 4.1.	47
Figura 3.3.6. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con raíz y pH 4.1.	48
Figura 3.3.7. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con hoja y pH 7.1.	48
Figura 3.3.8. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con hoja y pH 7.1.	49
Figura 3.3.9. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con tallo y pH 7.1.	49
Figura 3.3.10. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con tallo y pH 7.1.	49
Figura 3.3.11. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con raíz y pH 7.1.	50
Figura 3.3.12. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con raíz y pH 7.1.	50

Figura 3.3.13. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con hoja y pH 12.1 50

Figura 3.3.14. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con hoja y pH 12.1 51

Figura 3.3.15. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con tallo y pH 12.1 51

Figura 3.3.16. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con tallo y pH 12.1 51

Lista de Tablas

Tabla 1.2.1. Nanopartículas metálicas sintetizadas empleando plantas	7
Tabla 1.2.2 Trabajos publicados utilizando Eichhornia crassipes como agente reductor en la biosíntesis de NPs metálicas.	10
Tabla 1.2.3. Porcentaje de biomasa en forma de taninos hidrolizables (T.H.) por sección de la planta.	11
Tabla 1.3.1. Distancias interplanares de la Plata para los distintos planos cristalográficos	15
Tabla 1.3.2. Distancias interplanares de AgO con sus respectivos planos cristalográficos	15
Tabla 1.3.3. Distancias interplanares de Ag ₂ O ₃ con sus respectivos planos cristalográficos	16
Tabla 4.1.1. Promedio y desviación estaándar de los tamaños de las NPs para las distintas muestras.	53

Resumen

En este trabajo se presenta la caracterización de Nanopartículas de Plata (NPs-Ag) sintetizadas por el método de bioreducción empleando lirio acuático (*Eichhornia crassipes*). Con el empleo de un microscopio electrónico de transmisión (TEM, JEOL JEM-2010F Instituto de Física, UNAM), con una magnificación de hasta x800K, se determinó la composición, estructura, forma y tamaño de las nanopartículas. Se observó la influencia del pH y la concentración de taninos en la solución en las nanopartículas. Para analizar las imágenes obtenidas con el TEM se empleó el programa DigitalMicrograph, el cual calcula la Transformada Rápida de Fourier de la imagen y mide el tamaño de objetos en ella. Se observó que las fases de las NPs fueron Ag, AgO y Ag₂O₃, con formas poliedrales y tamaños desde 1 a 60 nm; con estructura FCC la Plata y cúbica y tetragonal los óxidos. Se observaron NPs cuboctaédricas, así como MTP con defectos. También se examinó la relación de las NPs con la parte de la planta empleada para la biorreducción, que se asigna a la presencia de polifenoles taninos.

Palabras clave: Nanopartículas Ag, Microscopio Electrónico de Transmisión, Análisis por FFT, síntesis por bioreducción.

Capítulo 1

Introducción

Este trabajo representa una pequeña contribución al estudio de las nanopartículas. Debido a que las partículas de dimensiones nano-métricas tienen propiedades físicas distintas a una estructura de mayor escala, las nanopartículas han tomado gran relevancia en el desarrollo tecnológico. El fin de estos estudios es implementar las nano-partículas en el desarrollo de tecnología para la industria y el medio ambiente.

Las partículas de plata se agrupan en estructuras cristalinas que les otorgan propiedades físicas sobresalientes. Una fuerte carga eléctrica es una de las propiedades de las nano-partículas de plata. Esta propiedad junto con su tamaño las vuelve potentes bactericidas, lo que les da gran relevancia en el desarrollo de la tecnología ambiental.

Uno de los principales métodos para generar nanopartículas y que ha cobrado importancia en los últimos años es el método de biorreducción. Este método emplea biomasa, obtenida al procesar alguna planta, y sales metálicas para generar las nano-partículas.

En este trabajo se estudiaron las nano-partículas de Plata que se generaron por el método de biorreducción con biomasa de lirio acuático. El instrumento con el que se estudiaron las nano-partículas fue un Microscopio Electrónico de Transmisión. Se

observó el tamaño, composición elemental y estructura de las nanopartículas. Así mismo, se relacionó el pH de la solución en la que se encontraban las nanopartículas con sus propiedades.

1.1 Nanopartículas

Las nanopartículas son materiales con un tamaño del orden de los nanómetros (10^{-9}m), cuyo confinamiento espacial es menor a los 100 nm. Éstas no representan compuestos químicos con un enlace metal-metal bien definido y con una determinada nuclearidad, sino son racimos de átomos estabilizados [1].

Las propiedades fisico-químicas y óptico-electrónicas de las nanopartículas metálicas son fuertemente dependientes de su tamaño, forma y composición, lo cual a su vez depende del tipo de método utilizado para la síntesis [2]. La mayor reactividad de los nanomateriales también se puede atribuir a su gran número de bordes, esquinas y defectos de la superficie [3].

En general, las nanopartículas metálicas pueden ser sintetizadas por métodos físicos, químicos y biológicos, presentando arreglos geométricos simples como esféricos, triangulares y hexagonales [4]. Éstas han ganado mucha atención por las propiedades ópticas, magnéticas, mecánicas y electromagnéticas que ofrecen [5].

El aumento en las soluciones tecnológicas que se puede obtener de las nanopartículas sintetizadas, debe ir acompañada de métodos "verdes" de obtención. En los esfuerzos mundiales para reducir los residuos peligrosos generados, la "química verde" está siendo integrada progresivamente en los avances modernos de la ciencia y la industria [6].

- **Aplicaciones**

Las nanopartículas de metales nobles han ganado gran importancia en los últimos años debido a las múltiples aplicaciones que se les proponen. Estas aplicaciones van desde la purificación del agua y el tratamiento del cáncer hasta la generación de plasmones con luz visible y monitoreo ambiental [7].

Propiedades bactericidas y purificación del agua.

En la actualidad, se estima que el 15% de la población mundial no tiene acceso a agua potable [8]. En gran parte, esto se debe a que las fuentes de agua dulce se encuentran contaminadas por diversos microorganismos [9] causando enfermedades como cólera, septicemia, gastroenteritis y diarrea y generando millones de muertes anuales [10].

Aunque ya se cuenta con métodos para desinfectar el agua de microorganismos, éstos pueden resultar poco eficientes o de difícil acceso para países subdesarrollados. Algunos métodos químicos de desinfección generan mutaciones en los microorganismos, lo que con el tiempo vuelve a estos métodos poco eficientes. La desinfección del agua por luz ultravioleta es poco óptima, ya que la luz-UV tiene limitaciones al penetrar el agua y requiere alta intensidad energética [11].

El estudio de las nanopartículas de Plata (NPs-Ag) como bactericida se ha desarrollado fructíferamente en los últimos años. La ventaja que presentan las NPs-Ag es que sus propiedades bactericidas se activan bajo luz solar [12].

Si bien, las NPs-Ag por sí mismas son un eficiente agente purificador del agua [46], al combinarlas con Dióxido de Titanio (TiO₂) como catalizador genera mejores resultados. Acoplado NPs-Ag con TiO₂ y Quitosano (NPs-Ag@CTA) se genera un bactericida de una excelente eficiencia y reutilizable (Figura 1.1.1). Se ha observado que NPs-Ag@CTA bajo luz visible llega a eliminar 99.0% de cepas de *E. coli* suspendidas en agua, manteniendo esta eficiencia hasta en dos reutilizaciones [13].

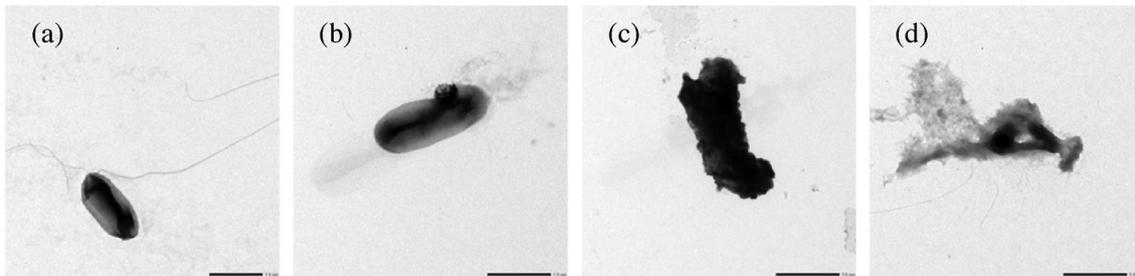


Figura 1.1.1. Imágenes de TEM de *E. coli* con NPs-Ag@CAT a distintos tiempos: (a) 0 min. (b) 60 min. (c) 120 min. (d) 180 min [13].

Generadoras de plasmones con frecuencia SPR en el espectro visible

Los plasmones son oscilaciones de los electrones libres o de los electrones de las últimas capas de valencia de un material. La propiedad más destacada de los plasmones es que se generan con fotones de una frecuencia que depende del material, sus dimensiones y forma. La frecuencia de absorción a la que se genera un plasmon es la frecuencia de Resonancia de los Plasmones de Superficie (SPR, por sus siglas en inglés). El estudio de los plasmones es muy prometedor ya que se prevén aplicaciones en el tratamiento de cáncer, en biomedicina, desarrollo de energía solar, monitoreo ambiental, etc. [1,14].

Se ha observado que solo se generan plasmones en una partícula cuando la longitud de onda del fotón incidente supera al menos en un orden de magnitud al tamaño de la partícula. Esto vuelve dependiente el estudio de los plasmones del estudio y desarrollo de las nanopartículas ya que si se desea manipular plasmones cuya SPR se encuentre en el espectro visible, la partícula no debería exceder los 100nm [15].

Las NPs-Ag generan plasmones cuando se les hace incidir luz visible y éstas cuentan con un tamaño aproximado de 5nm. La morfología de las NPs tiene un impacto directo en las frecuencias SPRs. Para NPs-Ag, se ha pronosticado que las frecuencias de SPRs se encuentran en el visible para formas cúbicas, esféricas y poligonales con distintos valores dependiendo de la forma (Figura 1.1.2) [16].

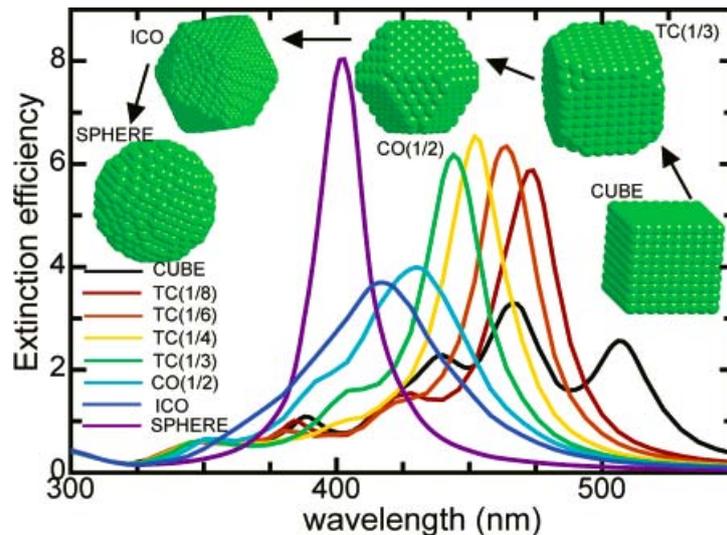


Figura 1.1.2. Simulación de la excitación de plasmon como función de la longitud de onda para NPs-Ag de volumen equivalente a una esfera de radio $r = 2.2\text{nm}$ [16].

La dependencia que presentan los plasmones al tamaño, forma y estructura de las NPs es una fuerte motivación más para la generación y estudio de métodos de síntesis de NPs que garanticen el control de sus dimensiones.

1.2 Síntesis de Nanopartículas de Plata

- **Método de Síntesis y Biorreducción de NPs**

En la actualidad existen diversos métodos de síntesis de nanopartículas. Se clasifican en Top-down y Bottom-up. Los métodos Top-down generan NPs de un material a granel y se modifican por procesos químicos o físicos. Los métodos Bottom-up toman átomos o moléculas de un material para reagruparlos en nanopartículas a partir de métodos químicos, físicos o biológicos [17]. En particular, los métodos biológicos emplean microorganismos que en su metabolismo sintetizan las NPs o sustancias extraídas de una planta [18]. A los productos químicos, microorganismos o sustancias de una planta que generan las NPs se les llama agentes reductores. A los métodos biológicos de síntesis de NPs también se les conoce como biorreducción [50].

Los métodos físicos y químicos de síntesis de NPs son eficientes y permiten controlar del tamaño de las NPs. Las grandes desventajas que presentan estos métodos es que generan residuos altamente tóxicos y no son económicos [19].

Los métodos Bottom-up que emplean bacterias son los más explotados. Muchas bacterias sintetizan NPs eficientemente debido al procesamiento del Nitrógeno por sus enzimas [20].

El empleo de plantas para la síntesis de NPs tiene la ventaja sobre otros procesos biológicos de evitar el cultivo de bacterias, así como poder variar el tamaño de las NPs de forma controlada [21].

Los métodos de biosíntesis empleando extractos de plantas han ganado gran atención debido a su simplicidad y a que se encuentran libres de productos químicos tóxicos. Otra ventaja que presentan los métodos que emplean plantas son las proteínas de sus agentes reductores. Estas proteínas pueden generar capas que cubran a las NPs metálicas, limitando su superficie y evitando su aglomeración y degradación [22].

Cada planta cuenta con agentes bioreductores propios, por lo que las características de las NPs dependerán de la planta usada en el proceso de bio-reducción. En la tabla 1.2.1 se muestran las características de las NPs obtenidas al emplear distintas plantas.

Planta	Metal	Tamaño (nm)	Referencia
<i>Avena sativa</i>	Au	5-85,	[23]
<i>Azadirachta indica</i>	Ag, Au y Ag/Au	50-100	[24]
<i>Aloe vera</i>	Ag	13-19	[25]
<i>Medicago sativa</i>	Ti/Ni	01-4	[26]
<i>Emblica Officinalis</i>	Ag y Au	10-20 y 15-25	[27]
<i>Pelargonium graveolens</i>	Ag	16-40	[28]
<i>Cinnamomum camphora</i>	Ag y Au	55-80	[29]
<i>Tamarindus indica</i>	Au	20-40	[30]
<i>Eichornia crassipes</i>	Mn	01-abr	[31]

Tabla 1.2.1. Nanopartículas metálicas sintetizadas empleando plantas.

La reducción de iones metálicos a través de plantas es posible cuando dentro de éstas se encuentran antioxidantes, flavonas o polifenoles [5, 32-33].

- **Taninos**

Los polifenoles son elaborados en el metabolismo de plantas. La complejidad de su estructura varía desde monómeros (un fenol, C_6H_5OH) hasta polímeros complejos de peso molecular alto, denominados taninos. La concentración y composición de los taninos varía considerablemente con la especie, edad y sección de la planta. Los taninos son potencialmente fuertes agentes reductores debido a sus numerosos grupos -OH que promueven la actividad antioxidante [34].

Uno de los grupos de taninos son los hidrolizables, como el ácido gálico. Los taninos hidrolizables forman productos solubles en agua por hidrólisis en medios ácidos [35].

Una de las aplicaciones de taninos hidrolizables fue la desarrollada por Rosano-Ortega(2009), como agentes reductores en la síntesis de nanopartículas metálicas. Primero, se reducen los iones metálicos a metales cero-valentes utilizando los taninos hidrolizables, los cuales se descomponen a través del lavado ácido que se le da a la biomasa de la planta, favoreciendo la formación de radicales de compuestos orgánicos donde la carga negativa recae sobre los átomos de carbono los cuales interaccionan con los iones metálicos presentes en las soluciones acuosas hasta reducirlos a su estado cero-valente (Ver figura 1.2.1). La estabilización de las nanopartículas obtenidas se realiza a través de fuerzas de Van der Waals en donde las moléculas orgánicas quedan adheridas en la superficie de las nanopartículas y proporcionan una barrera, de manera que los centros metálicos quedan separados uno del otro previniendo la aglomeración [1].

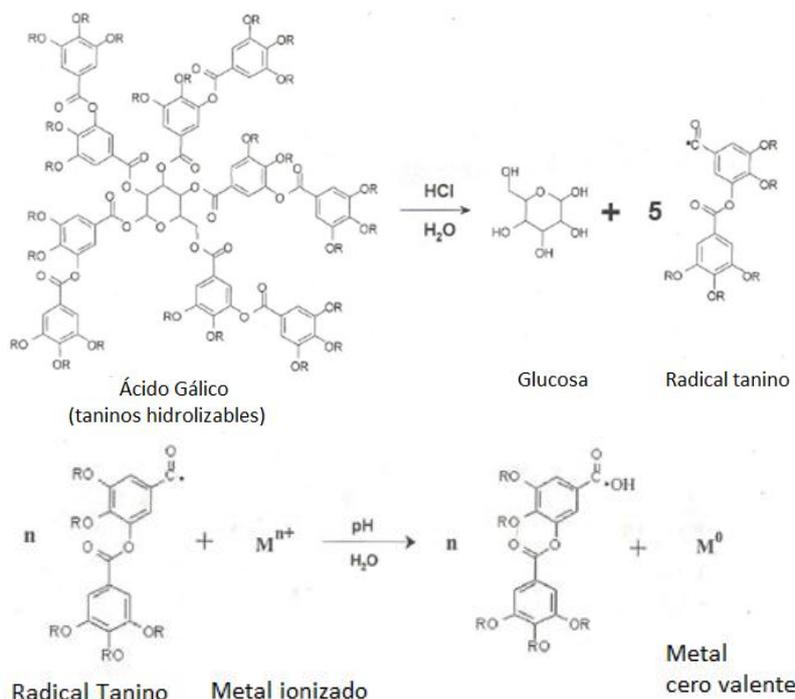


Figura 1.2.1. Proceso químico para la obtención de taninos y la reducción de partículas metálicas cero-valentes.

- **Lirio Acuático**

El lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) contiene altas cantidades de proteínas y muestra actividad antioxidante contra el O₂⁻ y radicales libres OH⁻. Los antioxidantes naturales se producen en todas las partes de la planta. Numerosos metabolitos secundarios como taninos se encuentran en la estructura del lirio acuático. Los taninos son productos del metabolismo (metabolitos secundarios) de una planta que poseen una fuerte actividad antioxidante y esta condición puede favorecer la reducción de iones metálicos a su estado cero valente propiciando la agregación de átomos, formando nanopartículas metálicas [36-38].

Se ha logrado la síntesis exitosa de nanopartículas metálicas utilizando los metabolitos secundarios presentes en el extracto de *Eichhornia crassipes*. En la Tabla 1.2.2, se muestra una relación de trabajos publicados utilizando lirio acuático como agente reductor en la biosíntesis de nanopartículas metálicas.

Metal	Sales metálicas	Tamaño registrado	Tipo de estructura	Fuente
Mn, Cr, Fe, Co	MnSO ₄ ,	2 nm, 3-10	Cúbicas,	[1]
	K ₂ Cr ₂ O ₇ ,	nm, 3-10	esféricas,	
Ag	AgNO ₃	10-70 nm	Esféricas	[39]
Au	AuCl ₃	27.45- 74.35	Esférica	[40]
Ag	AgNO ₃	120-240 nm	Cúbicas y	[37]
Ag	AgNO ₃	18-30 nm	Esféricas	[41]
Ag	AgNO ₃	2- 9 nm	Cuboctaedro	[42]

Tabla 1.2.2 Trabajos publicados utilizando *Eichhornia crassipes* como agente reductor en la biosíntesis de NPs metálicas.

Los vegetales y frutos tienen la capacidad de acumular taninos en la totalidad de la planta de la que provienen: semillas, frutos, madera, raíz, hojas. En condiciones normales, los taninos vegetales representan del 2 al 7% del peso fresco de la planta. Esta cantidad representa la suma de todos los tipos de taninos presentes en el vegetal [43].

El lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) es nativa de regiones tropicales y subtropicales. Pertenece a la familia *Pontederiaceae* y es una de las plantas con mejor reproducción y tasa de crecimiento que se extiende rápidamente y forma tapetes en los cuerpos de agua donde se encuentra presente. Es conocida por ser una de las peores malezas en el mundo. Cuando no se controla, llega a cubrir los cuerpos de agua donde está presente y la flora y la fauna se ven afectados negativamente [37, 44].

La presencia de lirio acuático, genera impactos negativos en las características fisicoquímicas del agua: disminuye la entrada de luz, merma el oxígeno disuelto en el agua, modifica las condiciones originales de temperatura y pH del medio, altera los niveles de nutrientes. Algunas ocasiones elimina completamente el oxígeno disuelto en el agua causando la muerte a un gran número de organismos acuáticos. La presencia de lirio acuático en cuerpos de agua resta funcionalidad al medio. Su

presencia interfiere en la navegación, elimina los usos recreativos, es un riesgo potencial de daño a los sistemas hidroeléctricos, por mencionar algunos [45].

Cada sección del lirio acuático presenta una concentración de taninos hidrolizables distinta. Hay una mayor concentración en las hojas, después los tallos y la menor concentración es en las raíces. En la tabla 1.2.3 se presenta el porcentaje de biomasa como taninos hidrolizables después de haber le aplicado el método descrito por Rosano-Ortega(2009) [46].

Sección de E. crassipes	% T.H.
Raíz	23,5
Tallo	29,4
Hoja	30,9

Tabla 1.2.3. Porcentaje de biomasa en forma de taninos hidrolizables (T.H.) por sección de la planta.

En este proyecto, se propone el uso del lirio acuático adulto (con una edad aproximada de 10 meses al momento de la recolección) presente en la laguna Chignahuapande Almoloya del Río, Estado de México a 19°10' de latitud Norte y 99°29' de longitud Oeste, para utilizarlo en la síntesis de nanopartículas de Plata, a través del método de biorreducción desarrollado por Rosano-Ortega [1]. Es importante señalar que el impacto ambiental y humano que se puede asociar a las nanopartículas de Plata, no representa riesgo alguno, ya que no son tóxicas para el ser humano y son fácilmente desechadas por los organismos pluricelulares.

1.3 Estructuras Cristalinas

Una Estructura Cristalina ideal es un arreglo periodico de átomos que se repite infinitamente. Un Cristal ideal es reconstruido por la repeticion periodica de un grupo de átomos. Toda Estructura Cristalina, por compleja que sea, es completamente descrita por una red y una base (Figura 1.3.1). Una base es un conjunto de átomos, o bien una molécula.

Una red es el conjunto de puntos, vectores, en los cuales se coloca la base. Una red es determinada por una serie de vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} tales que el arreglo atómico desde un punto \mathbf{r} es el mismo que para el punto

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \tag{1.3.1}$$

con n_1, n_2, n_3 enteros. Los vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} son llamados *vectores fundamentales de traslacion*.

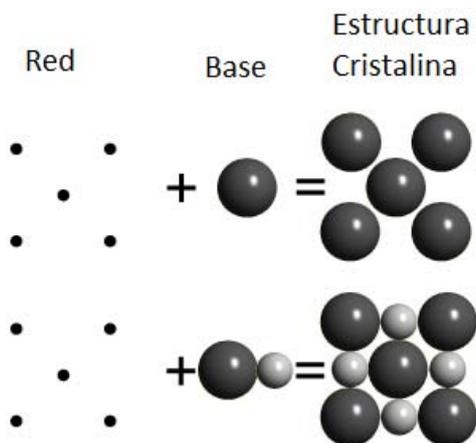


Figura 1.3.1. Estructuras Cristalinas bidimensional formadas por una base y la misma red.

El polígono que forman los vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} es llamado *celda* [47].

- **Tipos de Redes**

Las redes deben cumplir la propiedad de llenar el espacio al trasladarse con los vectores de traslación. En tres dimensiones existen catorce tipos de redes que cumplen esta propiedad llamadas redes de Bravais. Así como los vectores de traslación describen la red éstos forman celdas. Las redes relevantes en este trabajo son la **cúbica centrada en el cuerpo tetragonal** (bcc-tetragonal), **cúbica centrada en las caras** (fcc) y **cúbica centrada en las caras ortorrómbica** (fcc-ortorrómbica), mostradas en la figura 1.3.2. La característica de la fcc es que los vectores **a**, **b** y **c** tienen la misma norma y forman ángulo de 90°; bcc-tetragonal tiene dos vectores con la misma longitud y uno distinto y forman ángulo de 90° y la fcc-ortorrómbica es similar a una fcc, pero la norma de sus vectores **a**, **b** y **c** son distintas entre si [47].

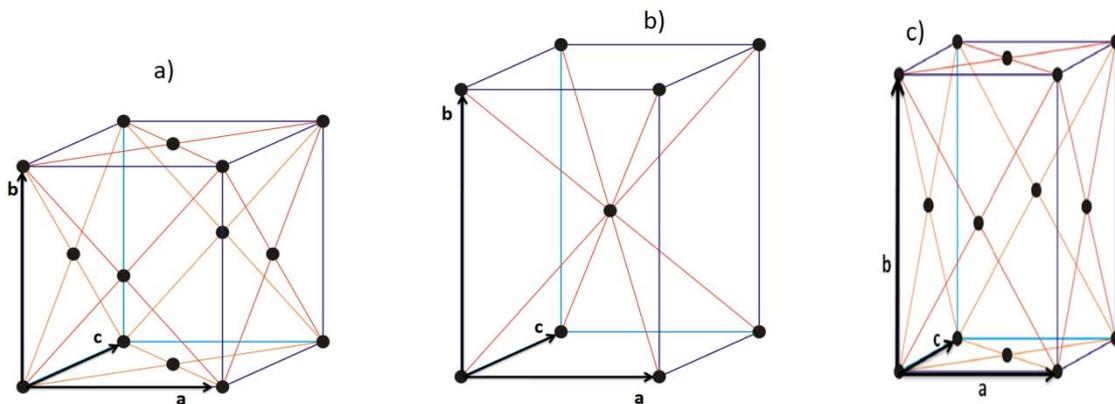


Figura 1.3.2 Esquema de las redes que presenta la Plata. a) Esquema de una red bcc-tetragonal, b) red fcc y c) esquema de una red ortorrómbica.

- **Planos Cristalográficos**

Los planos cristalográficos son todos los posibles planos que intersectan elementos de la estructura cristalina. Un plano cristalográfico es denotado por los índices de Miller y estos son determinados por los vectores de la celda. Si el plano corta en los puntos **a**, **2b** y **2c**, como en la figura 1.3.3, la deducción de los índices de Miller es la siguiente: el recíproco de los enteros que multiplican los vectores de son $\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Cada recíproco es multiplicado por un número no mayor a uno y tales que los tres generen

el mismo valor, $\left(\frac{1}{2}\right)\frac{1}{1}, (1)\frac{1}{2}, (1)\frac{1}{2}$, los índices de Miller son el inverso de estos números, (2 1 1).

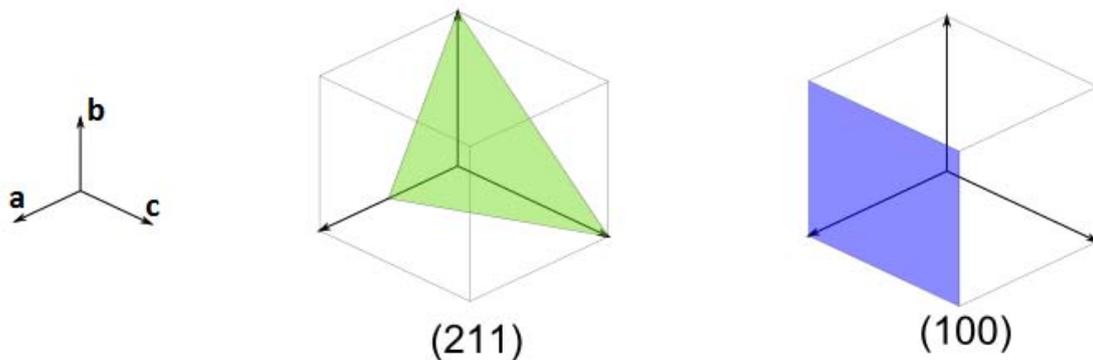


Figura 1.3.3. Algunos planos cristalográficos y sus índices de Miller.

Ya que los planos se conciben en una celda y ésta se repite para generar la estructura cristalina, cada plano (hkl) se repetirá una cierta distancia. Esta distancia es conocida como **distancia interplanar** (d_{hkl}). Las distancias interplanares de una estructura cristalina son únicas y la caracterizan.

No cualquier plano es concebido en la celda, ya que los vectores de traslación son determinados por las posiciones de los átomos y no todo plano los cruza [47].

- **Estructuras Cristalinas de la Plata**

Una estructura cristalina formada únicamente por átomos de Plata estará descrita por una red fcc y una base formada por un átomo de Plata. Los vectores de traslación tendrán longitud de 4.077 Å. Las distancias interplanares que presenta la plata como estructura cristalina se muestran en la tabla 1.3.1

Distancia interplanar (Å)	Plano Cristalográfico
2.354	1 1 1
2.039	2 0 0
1.441	2 2 0
1.229	3 1 1
1.177	2 2 2

Tabla 1.3.1. Distancias interplanares de la Plata para los distintos planos cristalográficos

La celda que presenta el AgO es una bcc tetragonal con los vectores de la celda tales que $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = 6.883\text{Å}$ y $|\mathbf{c}| = 9.122\text{Å}$ (Figura 1.3.2). En la tabla 1.3.2 se muestran las distancias interplanares que presenta el AgO.

Distancia interplanar (Å)	Plano Cristalográfico	Distancia interplanar (Å)	Plano Cristalográfico
5.494	1 0 1	1.642	1 4 1
3.441	2 0 0	1.616	3 2 3
3.328	1 1 2	1.601	4 0 2
2.916	2 0 2	1.574	3 1 4
2.747	2 2 0	1.570	4 2 0
2.433	0 0 4	1.458	3 0 5
2.280	3 0 1	1.428	2 0 6
2.163	2 2 2	1.391	4 0 4
2.147	1 1 4	1.373	4 3 1
2.065	1 3 2	1.361	3 3 4
1.964	2 0 4	1.322	3 2 5
1.901	3 2 1	1.294	5 1 2
1.861	3 0 3	1.290	2 2 6
1.763	1 0 5	1.284	1 0 7
1.720	4 0 0	1.276	4 2 4
1.664	2 2 4	1.266	2 5 1

Tabla 1.3.2. Distancias interplanares de AgO con sus respectivos planos cristalográficos

La celda con que se describe usualmente la estructura cristalina del Ag_2O_3 tiene vectores tales que $|\mathbf{b}| = 12.860\text{Å}$, $|\mathbf{a}| = 10.490\text{Å}$ y $|\mathbf{c}| = 3.663\text{Å}$. En la tabla 1.3.3 se muestran las distancias interplanares que se generan con una estructura de Ag_2O_3 [48].

Distancia interplanar (Å)	Plano Cristalográfico	Distancia interplanar (Å)	Plano Cristalográfico
4.065	2 2 0	1.608	8 0 0
3.340	1 1 1	1.536	4 6 0
3.217	4 0 0	1.523	4 2 2
2.742	4 2 0	1.486	7 3 1
2.692	3 1 1	1.486	5 5 1
2.622	0 4 0	1.462	2 4 2
2.482	1 3 1	1.393	6 0 2
2.428	2 4 0	1.379	1 7 1
2.179	3 3 1	1.361	8 4 0
2.065	5 1 1	1.355	4 4 2
1.985	4 4 0	1.346	6 6 0
1.804	6 2 0	1.321	6 2 2
1.761	0 2 2	1.320	9 1 1
1.729	0 2 2	1.311	3 7 1
1.687	2 6 0	1.293	0 8 0
1.676	2 2 2	1.285	7 5 1

Tabla 1.3.3. Distancias interplanares de Ag_2O_3 con sus respectivos planos cristalográficos

- **Difracción de Ondas por Estructuras Cristalinas**

En cristalografía, para determinar una estructura cristalino se hacen pasar rayos X a través de ésta. Si la longitud de onda incidente, λ , es similar a alguna distancia interplanar, d , la onda se difractará. El patrón de difracción estará dado por la ley de Bragg

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (1.3.2)$$

con θ el ángulo de incidencia que hace el rayo de luz y el plano de incidencia y $n\lambda$ la diferencia de camino óptico (figura . 1.3.4). La ley de Bragg indica aquellos puntos en los que la interferencia es máxima.

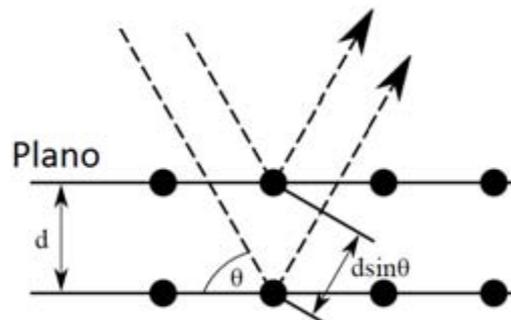


Figura 1.3.4. Esquema de la ley de Bragg [47].

Ya que la estructura cristalina es formada por átomos ordenados periódicamente, el patrón de difracción que generará un cristal serán puntos. Al conjunto de estos puntos se le llama **red recíproca**. La red recíproca se encuentra en el espacio recíproco, que tiene unidades de inverso de longitud.

Los puntos de la red recíproca son los puntos G tales que

$$G = hA + kB + lC \quad (1.3.3)$$

con

$$A = 2\pi \frac{b \times c}{a \cdot b \times c}, \quad B = 2\pi \frac{c \times a}{b \cdot c \times a}, \quad C = 2\pi \frac{a \times b}{c \cdot a \times b},$$

con h, k, l los índices del plano $(h k l)$ y a, b y c los vectores fundamentales de traslación, aquellos que forman los ejes de la celda sobre la que atraviesan los planos (Figura 1.3.5).

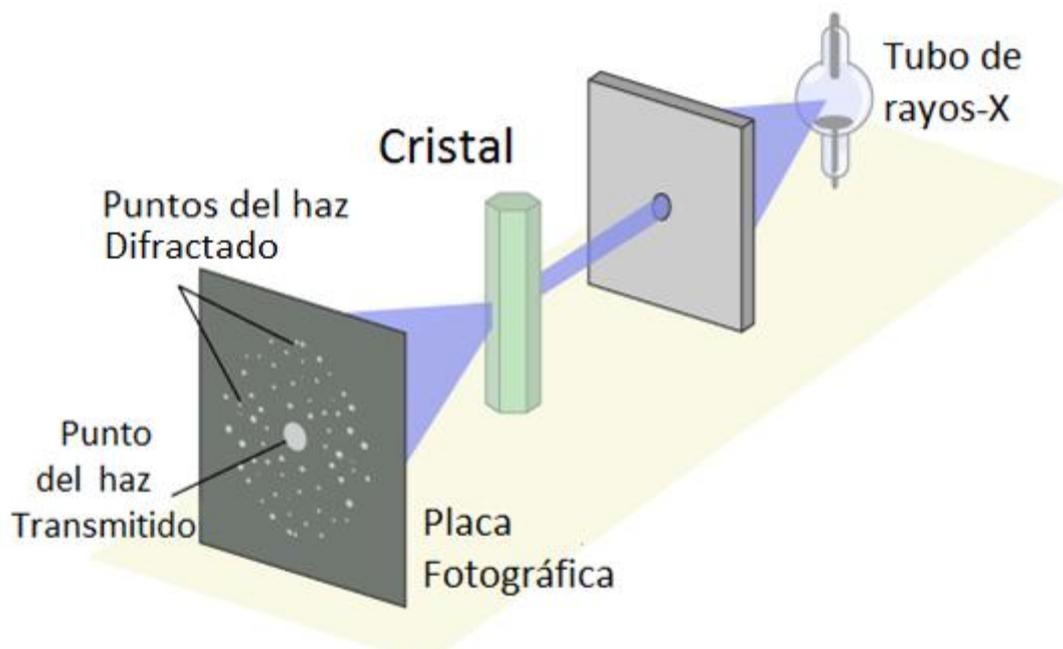


Figura 1.3.5. Esquema de difracción de Rayos-X al atravesar un cristal.

La ley de Bragg predice que los puntos G son los puntos en los que se alcanzará la máxima interferencia constructiva por la onda [47].

Un resultado relevante para la siguiente sección es que el patrón de difracción que generará un arreglo periódico es modelado con gran precisión por la Transformada de Fourier. Es decir, un patrón en el espacio real tiene una función asociada en el espacio recíproco y es asociada por la **Transformada de Fourier** [49].

1.4 Microscopio Electrónico de Transmisión

Ya que el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) fue el instrumento base para la caracterización de las nanopartículas, es importante describir en detalle su funcionamiento y la teoría que lo respalda, así como las herramientas con las que cuenta.

Por otro lado, siendo la resolución la distancia para distinguir dos puntos, la resolución de un microscopio queda determinada por la ecuación de Abbe [51] como

$$r = \frac{\lambda}{N.A.} \quad (1.4.1)$$

con $N.A.$ la apertura numérica y r la resolución del microscopio.

La menor longitud de onda en el espectro visible es de 400nm aproximadamente, por lo que un microscopio óptico estará limitado a una resolución de 200 nm. Es decir, la observación de objetos nanométricos (1-100 nm) es imposible para microscopios ópticos.

- **Comportamiento ondulatorio de los electrones**

La mecánica cuántica nos indica que toda partícula tiene asociada una onda [52]. La longitud de onda de una partícula depende de su momento y está expresada por la ecuación de deBroglie

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.4.2)$$

con h la constante de Planck. Particularmente, si un electrón es acelerado por un potencial eléctrico V , la ecuación para su longitud de onda queda expresada por

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} \quad (1.4.3)$$

con m_e la masa del electrón [53]. Esta ecuación no considera términos relativistas. Cuando la partícula se mueve a velocidades cercanas de la luz, la expresión para el momento se modifica y la ecuación para la longitud de onda de la partícula se reescribe como

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV \left(1 + \frac{eV}{2m_e c^2}\right)}} \quad (1.4.4)$$

con e la carga del electrón. Por lo tanto, si un electrón es acelerado por un potencial de 200 kV, tendrá una longitud de onda de $2.51 \times 10^{-12} \text{ m}$, 0.00251 nm . Esta modificación es necesaria, ya un electrón moviéndose con una energía cinética de 200 KeV tendrá una velocidad de $0.7c$, con c la velocidad de la luz en el vacío [51].

- **Generación de imagen**

Considerese un haz de electrones que incide sobre el plano de una muestra. El haz transmitido en el plano tendrá una función de distribución de amplitud $f(x)$. El haz viajará con una función de amplitud en coordenadas esféricas, $F(u)$, hasta llegar a un arreglo de lentes convergentes, con $u = s/R$, con R la distancia del plano de la muestra al arreglo de los lentes y s la sección de arco.

La amplitud $F(u)$ es redirigida por los lentes. El haz de electrones emerge con una amplitud $F'(u')$, con $u' = s/R'$ con R' la distancia del arreglo de lentes a la pantalla (ver figura 1.4.1).

Si no se encuentran defectos en los lentes, entonces $F(s) = F'(s)$ (en el arreglo de lentes, el haz tiene la misma distribución de amplitudes en el lente de entrada que en el de salida).

Ya que

$$s = uR = u'R'$$

se tiene que, para el arreglo de lentes ideal, que

$$F'(u) = F(u'R'/R)$$

Por otro lado, la distribución $F(u)$ es $F f(x)$, con F la Transformada de Fourier. Asimismo, $F'(u') = F \varphi(x)$. Entonces, siendo δ la función Delta de Dirac,

$$\varphi(x) = F F(u'R'/R)$$

$$= \iint f(X) \exp [2\pi i(u'R'/R)] \exp [2\pi i u'x] dX du'$$

$$= \int f(X) \delta(X + Rx/R') dX$$

$$= f(-Rx/R')$$

De esta forma, la función de distribución de amplitud en la imagen, $\varphi(x)$, será

$$\varphi(x) = f\left(-\frac{R}{R'}x\right) \quad (1.4.5)$$

Así, la Amplificación del microscopio será R/R' . El signo menos nos indica una inversión en la imagen [51.2].

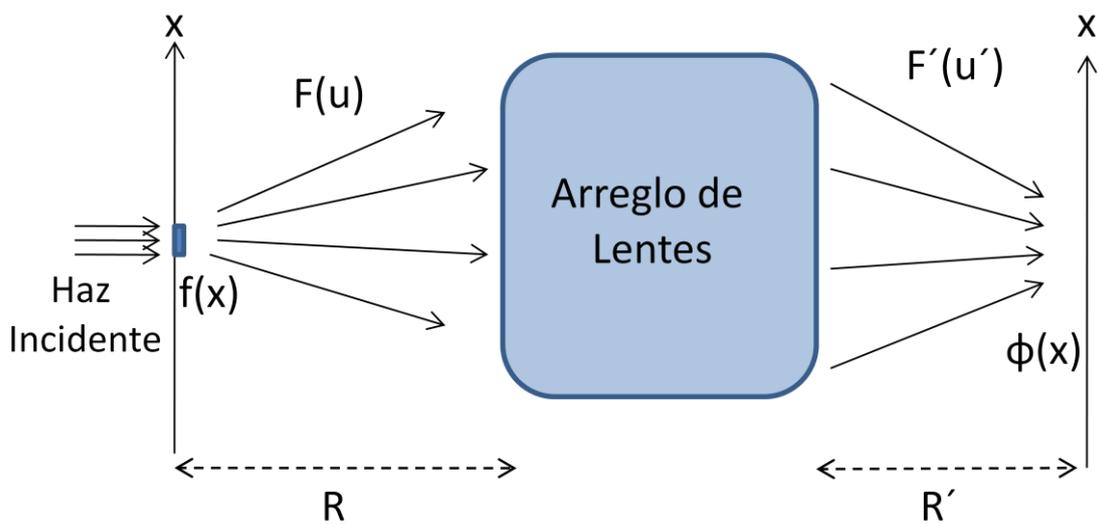


Figura 1.4.1. Funciones de amplitud de un haz transmitido antes y después de de ser redirigido por un arreglo convergente de lentes.

- **Difractograma**

Una herramienta en el estudio de estructuras cristalinas es el Difractograma. El difractograma trabaja con la función de amplitud de la imagen, $\varphi(x, y)$, y le asigna una función en el espacio recíproco. La transición del espacio real al espacio recíproco se da por la Transformada de Fourier [51].

Es importante mencionar que el Difractograma de la imagen de una estructura cristalina y el patrón de difracción de electrones o Rayos-X de la estructura cristalina no son lo mismo, aunque hay una gran similitud entre éstos. El Difractograma es

generado por un método matemático sobre la imagen obtenida, es decir sobre la función de amplitud $\varphi(x, y)$.

La Transformada de Fourier de una función $f(x)$ esta dada por

$$g(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-iyx} dx \quad (1.4.6)$$

Un ejemplo importante e ilustrativo es la Transformada de Fourier de un patrón periodico como $\cos(x)$, cuya Transformada de Fourier es

$$g(y) = \pi[\delta(y - x) + \delta(y + x)]$$

es decir, un patrón periodico bien definido en el espacio real tiene asociados dos puntos en el espacio recíproco (Figura 1.4.1) [19]

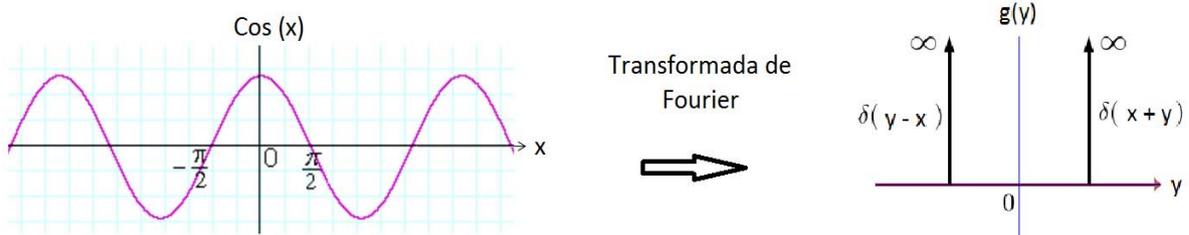


Figura 1.4.2. Transformada de Fourier de del coseno.

Ya que en la realidad se tiene una cantidad finita de valores de f , uno ésta obligado a recurrir a la Transformada Discreta de Fourier (DFT) [49]. Teniendo N valores de f y $f(n)$ el n -esimo valor, el m -esimo valor de la DFT será

$$g(m) = \sum_{n=1}^N f(n) e^{-i2\pi m \frac{n}{N}}$$

La Transformada Rapida de Fourier (FFT) es un algoritmo eficiente que calculará los primeros coeficientes de la Transformada Discreta de Fourier (Ver figura 1.4.3).

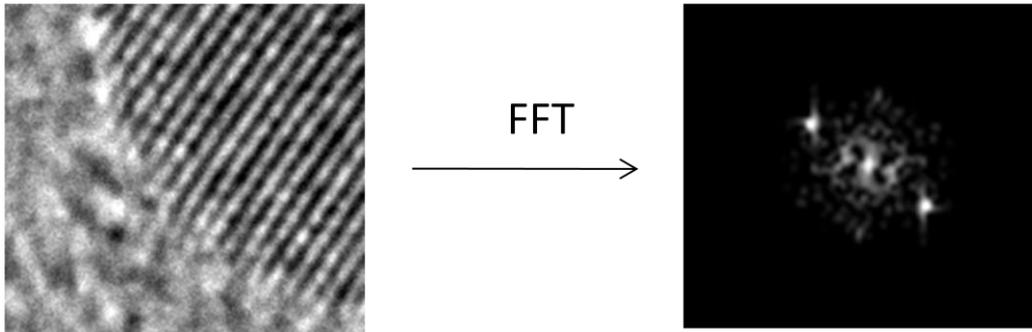


Figura 1.4.3. Imagen de estructura cristalina e imagen en el espacio recíproco generada con la Transformada Rápida de Fourier de la estructura.

FFT calcula los primeros terminos de la Transformada de Fourier y es por esto que sólo se observan los vectores de una region del espacio recíproco. DigitalMicrograph fue uno de los softwares empleados y cuenta con esta herramienta.

- **Aberraciones**

Al generar una imagen con el microscopio electrónico aparecen factores que la modifican. El defecto que más perturba una imagen es el desenfoco. Las consecuencias del desenfoco son apreciables en la imagen real y en su patrón asociado en el Espacio Recíproco. Para entender los defectos hay que conocer algunos conceptos.

Convoluciones

Si un haz es degenerado por una barrera o un amortiguamiento, entonces el haz emergente será descrito por la convolución del haz y la barrera [51]. Siendo descrita la intensidad del haz en el punto x por $I(x)$ y la barrera por $g(x)$, entonces la intensidad descrita por le haz emergente será

$$C(x) = I(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} I(X)g(x - X)dX \quad (1.4.7)$$

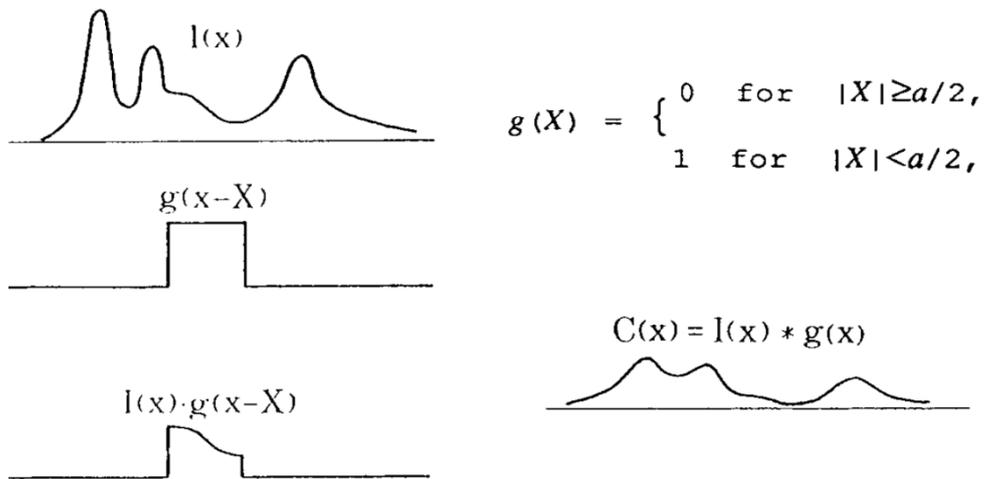


Figura 1.4.4. Convolución de una función de intensidad y una barrera que la restringe [51].

Particularmente, cuando $g(x) = \delta(x)$ la función resultante de la convolución es la función $I(x)$ inicial. Este es el caso cuando la luz es redirigida por un objeto y frente a este se encuentra una caja con un pequeño orificio, dentro de la caja se formará la imagen del objeto (Figura 1.4.5).

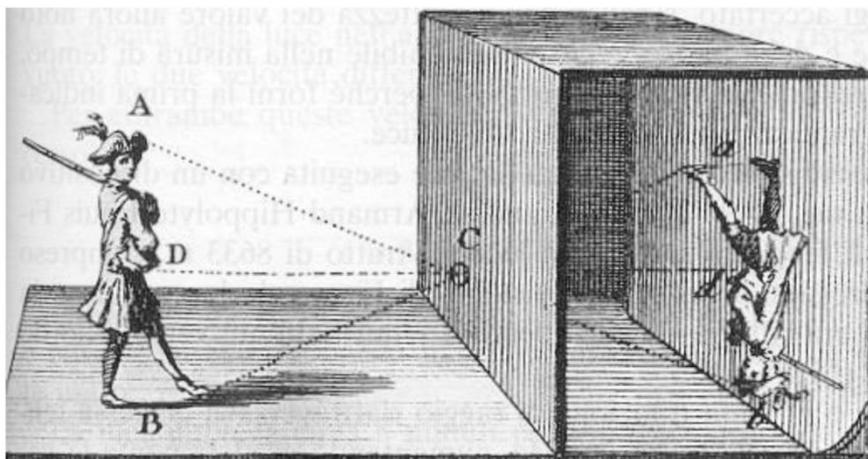


Figura 1.4.5. Convolución de una distribución de intensidad con una delta de Dirac.

Contraste

Siendo $q(x)$ la función de transmisión del haz, se generará un cambio de fase, $\alpha(x)$, en la onda del haz al atravesar la muestra. La función de transmisión es de la forma

$$q(x) = e^{i\alpha(x)} \quad (1.4.8)$$

El cambio de fase, $\alpha(x)$, depende del espesor y del índice de refracción de la muestra. Si una onda plana incide en el objeto, la intensidad transmitida será $|q(x)| = 1$. Un sistema de lentes ideales recreará la función de transmisión, por lo que la intensidad de distribuciones de la imagen cumpliría

$$|\psi(x)|^2 = |q(-R/R')|^2 = 1$$

de lo contrario no habría contraste en la imagen correspondiente a la estructura del objeto. En muchos objetos hay absorción y esparcimiento por lo que se tiene que considerar, si el objeto es muy pequeño, una mezcla de fases y una amplitud

$$q(x) = e^{i[\alpha(x) - \beta(x)]} \quad (1.4.9)$$

Las muestras en un microscopio electrónico son esencialmente objetos de cambio de fase, variando la fase según el potencial electrostático en el punto [51].

Contraste por Desenfoque

Si se considera la situación de la figura 1.4.1 con un arreglo de lentes ideales y $R = R'$, entonces $f(x) = \varphi(x)$. Un desenfoque será la función de distribución de amplitud en un plano a una distancia Δ del objeto.

Por otro lado, una lente delgada ideal convergente con foco f es una función de transmisión

$$e^{-ikx^2/2f} \quad (1.4.10)$$

de esta forma, una onda plana que incide en la lente delgada convolucionará con la interferencia del lente en una delta de Dirac, es decir, el haz se concentrará en un punto.

Entonces, la función de transmisión generada por el desenfoque estará dada por

$$\psi(x) = q(x) * e^{-ikx^2/2\Delta}$$

siendo $q(x) = F^{-1}\Phi(u)$, la convolución se escribirá

$$\iint \Phi(u) \exp[-2\pi iux] \exp[i\pi\Delta\lambda u^2] du$$

Para Δ suficientemente pequeño,

$$\exp[i\pi\Delta\lambda u^2] \approx 1 + i\pi\Delta\lambda u^2$$

Entonces, siendo α' la derivada,

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \int \Phi(u) \exp[-2\pi iux] (1 + i\pi\Delta\lambda u^2) du \\ &= \exp[i\alpha(x)] + i\pi\Delta\lambda \int u^2 \Phi(u) \exp[-2\pi iux] du \\ &= \exp[i\alpha(x)] \left[1 + \left(\frac{\Delta\lambda}{4\pi}\right) \alpha''(x) + \left(\frac{i\Delta\lambda}{4\pi}\right) (\alpha'(x))^2 \right] \end{aligned} \tag{1.4.11}$$

Para un desenfoque pequeño, $\Delta\lambda$, la intensidad en cada punto será

$$I(x) = 1 + (\Delta\lambda/2\pi) \cdot \alpha''(x) \tag{1.4.12}$$

Los efectos de desenfoque al observar un objeto se aprecian en la siguiente figura, algunos planos cristalográficos desaparecen en la primera imagen [51].

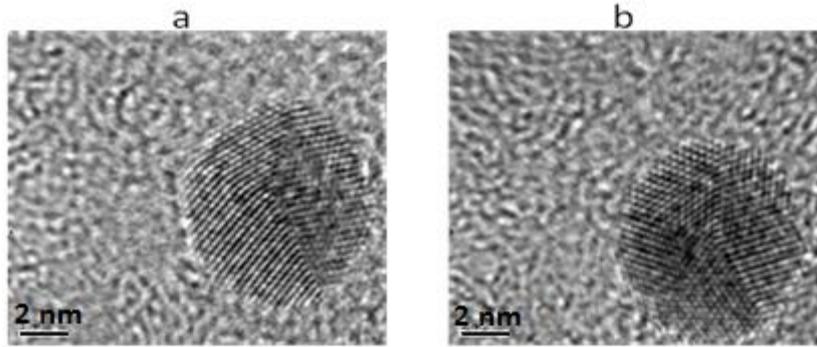


Figura 1.4.6. Variaciones en la imagen de una nanopartícula por efectos de desenfoque. a) Imagen de una NP con ligero desenfoque. b) Imagen de NP correctamente enfocada

FFT y el Desenfoque

Como se acaba de mostrar, el tener un desenfoque genera variaciones en la función de transmisión de amplitud. El desenfoque generará aberraciones en el espacio recíproco, determinadas por la FFT de la función de transmisión de amplitud.

siendo la función de transmisión de amplitud

$$\psi(x) = \exp[i\alpha(x)] \left[1 + \left(\frac{\Delta\lambda}{4\pi} \right) \alpha''(x) + \left(\frac{i\Delta\lambda}{4\pi} \right) (\alpha'(x))^2 \right]$$

El patrón en el espacio recíproco estará dado por la expresión

$$\begin{aligned} g(y) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i\alpha(x)] \left[1 + \left(\frac{\Delta\lambda}{4\pi} \right) \alpha''(x) + \left(\frac{i\Delta\lambda}{4\pi} \right) (\alpha'(x))^2 \right] e^{-iyx} dx \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i\alpha(x)] e^{-iyx} dx \\ &\quad + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i\alpha(x)] \left[\left(\frac{\Delta\lambda}{4\pi} \right) \alpha''(x) + \left(\frac{i\Delta\lambda}{4\pi} \right) (\alpha'(x))^2 \right] e^{-iyx} dx \end{aligned}$$

la segunda integral expresa el desenfoque y conlleva modificaciones del patrón en el espacio recíproco, como se observa en la figura 1.4.7 en la el mismo objeto genera distintos patrones en el espacio recíproco y la imagen correctamente enfocada genera patrones mejor definidos y más detallados.

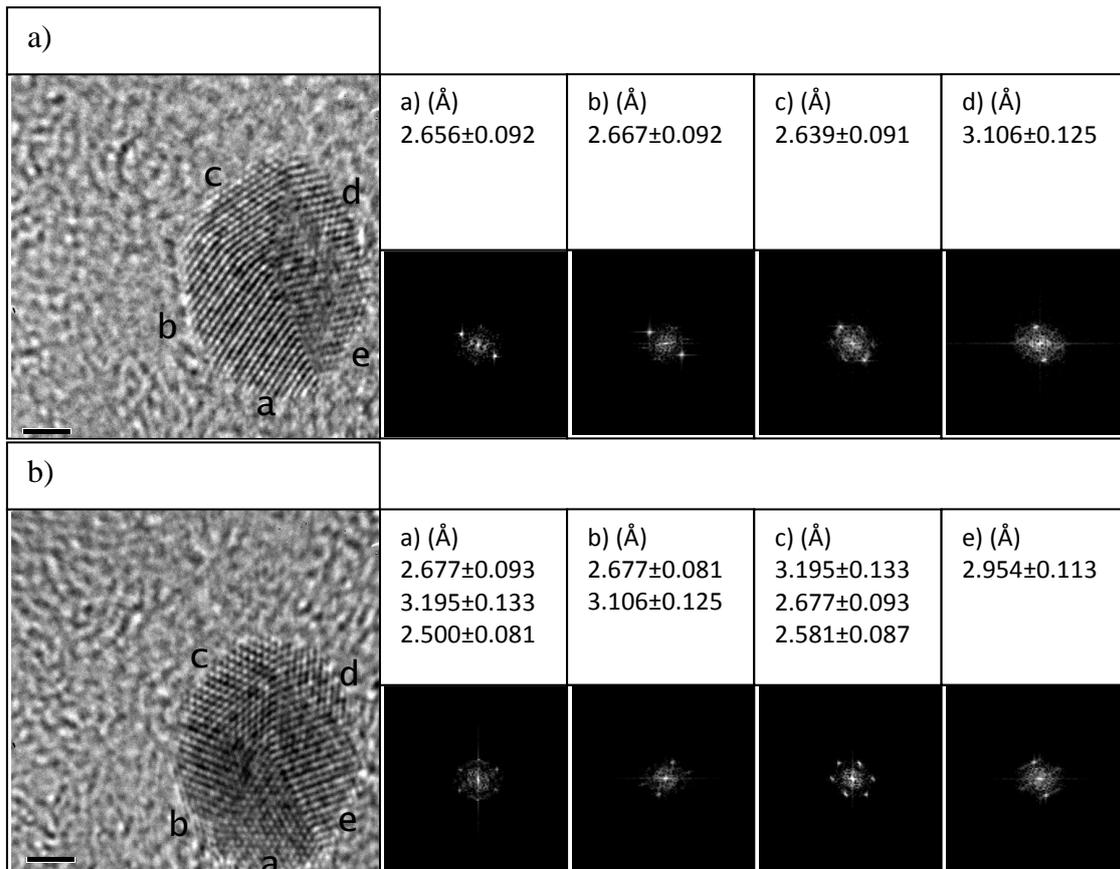


Figura 1.4.7. Imágenes de una NP a distintos enfoques. Al lado de cada Imagen se presenta su patrón en el Espacio Recíproco por sección de la NPs. a) Imagen con ligero desenfoque. b) Imagen correctamente enfocada.

- **Campo Claro, Campo Oscuro y Alta Resolución**

Cuando se hace incidir un haz de fotones o de electrones a través de una muestra, parte del haz será difractado y la otra atravesará la muestra sin difractarse. El haz difractado será emitido en un ángulo mayor que el haz no difractado (haz transmitido), como se muestra en la figura 1.4.8. Si se coloca una lente convergente frente a la muestra con eje óptico paralelo al eje del haz incidente, se conseguirá el patrón de difracción de la muestra en el plano focal de la lente.

Si se toma únicamente el haz transmitido se generará una imagen de bulto de la muestra, una imagen poco detallada o sin detalle alguno. A este tipo de imagen se le llama imagen en Campo Claro, ya que la imagen se coloca sobre un fondo claro y el haz transmitido lo oscurece.

Si se genera una imagen con el haz difractado, se obtendrán los detalles de la imagen pero no el interior de ésta (Figura 1.4.9). Las imágenes generadas con el haz difractado son llamadas imágenes en Campo Oscuro, ya que la imagen que genera el haz difractado se coloca sobre un fondo oscuro [54].

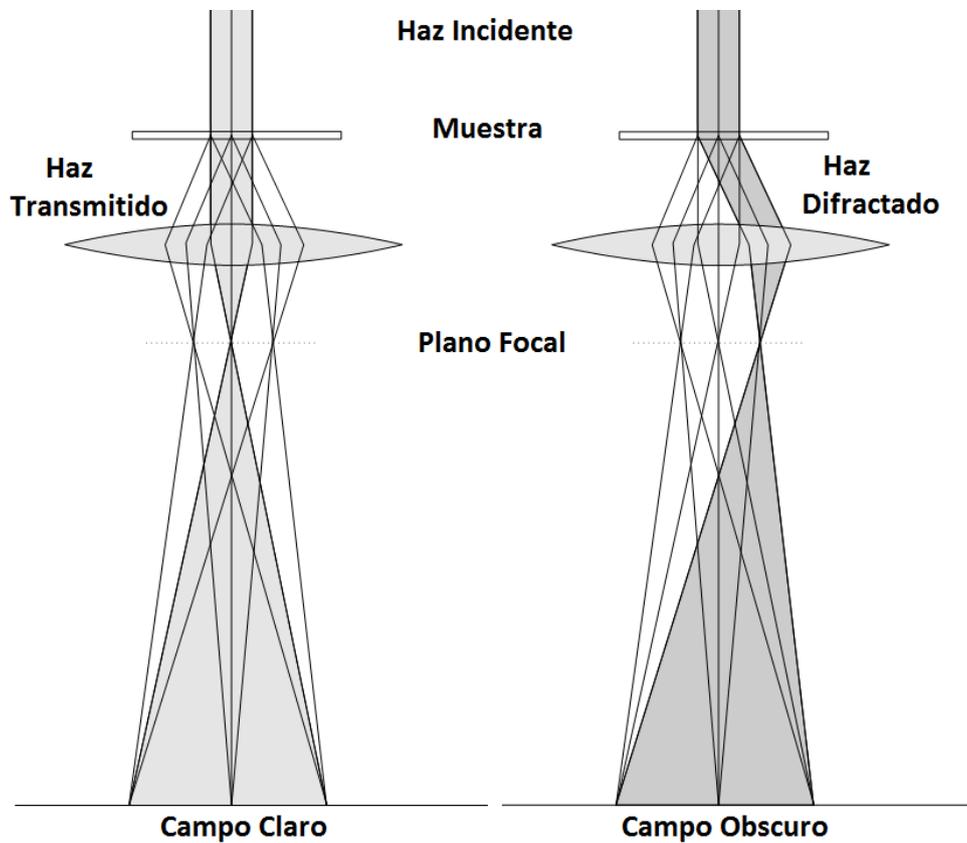


Figura 1.4.8. Esquema del camino que sigue un haz al atravesar una muestra y ser enfocado. Un porcentaje del haz se transmite con mínima o nula difracción y el otro es completamente difractado.

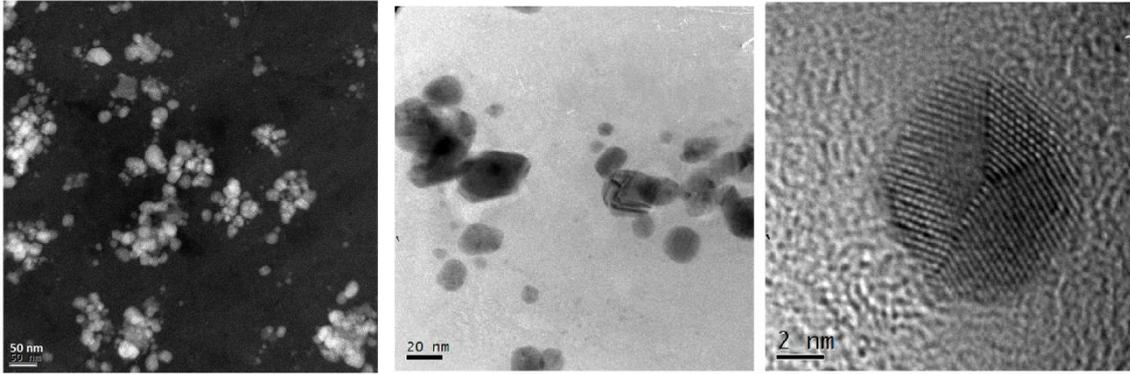


Figura 1.4.9. Imágenes de TEM de NPs de una misma muestra. a) Imagen en campo oscuro. b) Imagen a campo claro. c) Imagen de TEM a alta resolución.

Si se coloca una pantalla en el plano focal se obtendría la proyección del espacio recíproco que se genera con la imagen. Ya que el haz que se difracta por pequeños detalles será desviado un mayor ángulo del eje óptico, el patrón de difracción generado por estos detalles se encontrará alejado del centro de la pantalla. El haz difractado por detalles de poca resolución se encontrará más cerca del centro que aquellos difractados por detalles de mayor resolución [49]. En la figura 1.4.10 b) se muestra el patrón de difracción de un objeto y, encima, la imagen generada con una sección del patrón o todo.

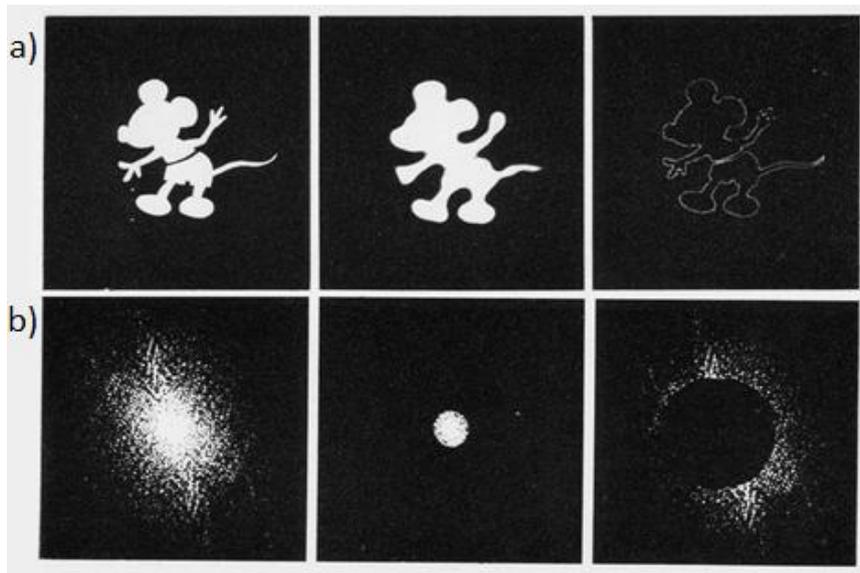


Figura 1.4.10. a) Imagen reconstruida con la sección del patrón correspondiente. b) Patrón de difracción generado con un objeto, parcial o total [49].

Cuando se emplea un TEM en alta resolución los haces transmitidos y difractados son combinados para generar una imagen detallada, en campo claro (Figura 1.4.9-c).

- **Análisis de Composición Química por EDS**

El haz de electrones de un microscopio electrónico genera rayos-X al incidir en la muestra que se observa. La energía de estos rayos-X depende de los átomos sobre los que incide el haz de electrones. Si un Microscopio electrónico cuenta con un detector de rayos-X, la composición química-elemental de una muestra se puede determinar por una Espectrometría por Dispersión de Energías (EDS, por sus siglas en inglés).

Energías Características de los Átomos

Cuando se hace incidir un haz de electrones a un átomo y el haz es suficientemente energético, el átomo perderá alguno de sus electrones. Cuando un electrón incide sobre un átomo con suficiente energía éste ionizará al átomo "pateando" uno de los electrones de las capas de valencia (Figura 1.4.11) [53].

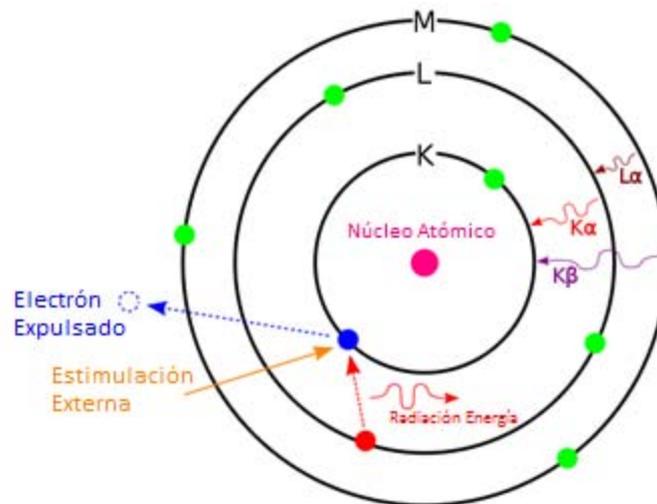


Figura 1.4.11. Un electrón libre choca contra un átomo liberando uno de sus electrones, haciendo que uno de los electrones de las capas superiores descienda y libere un fotón de alta energía (un rayo-X).

Los átomos tienden a estar en su estado de mínima energía. Si se libera uno de los electrones la n-esima capas de valencia, entonces un segundo electrón de alguna de las capas superiores ocupará el lugar del electrón liberado y emitirá un fotón de una frecuencia:

$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h} \quad (1.4.13)$$

donde E_n es la energía de un electrón por encontrarse en la n-esima capa de valencia y E_m la energía de la m-esima capa, con $m > n$.

Si un electrón de las primeras capas de valencia es liberado y un segundo electrón de alguna de las capas superiores ocupa el lugar del primero, entonces se liberara un foton. Estos fotones son llamados rayos X. Los rayos X más energéticos son llamados rayos X Duros y los menos energéticos, rayos X suaves.

Ya que cada elemento químico cuenta con un número de protones específico, el átomo de un elemento amarrará cada uno de sus electrones con una energía característica y los fotones que éstos emitan tendran frecuencias especificas para cada elemento (Ver figura 1.4.12) [53]

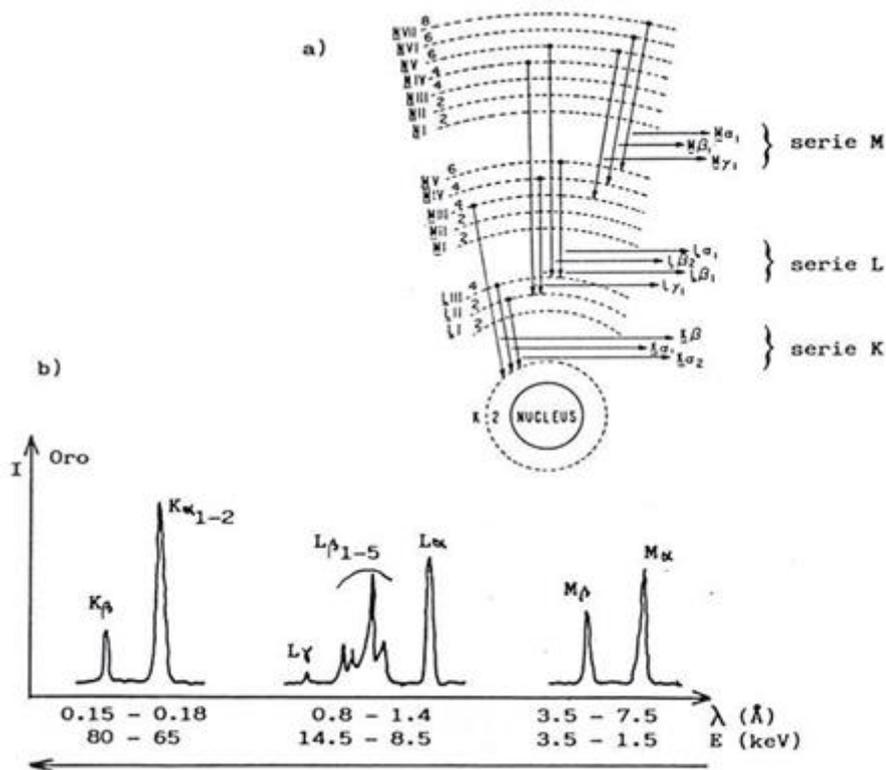


Figura 1.4.12. a) Notación que recibe un fotón que se emite cuando un electrón desciende de capa de valencia. b) Energía y longitud de onda de los fotones que emite un átomo de oro [53].

1.5 Objetivo e Hipótesis

- **Objetivo Principal**

Caracterizar la estructura, forma, tamaño y composición de las nanopartículas de plata (2-200 nm) generadas por el método de biorreducción usando lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), así mismo evaluar la influencia del pH de la muestra y la sección de la planta (hoja, tallo, raíz) en las características de las nanopartículas.

- **Objetivos Particulares**

1.- Caracterizar las nanopartículas empleando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) para determinar la estructura y tamaño de éstas.

2.- Emplear un identificador de Espectroscopía por Dispersión de Energías de rayos X acoplado al TEM para determinar la composición química elemental de las nanopartículas.

3.- Relacionar las características físicas de las nanopartículas con los distintos pH de las soluciones en las que se encontraban y las propiedades físicas de éstas.

- **Hipótesis**

- Es posible sintetizar nanopartículas de Plata empleando biomasa de lirio acuático y las características de las nanopartículas variarían de acuerdo a la sección de la Plata con la que se generó la biomasa.

- Las nanopartículas se encontraban disueltas de forma homogénea en la solución, por lo que cualquier fracción de la muestra la representaría.

Capítulo 2

Materiales y Métodos

2.1 Síntesis de las Nanopartículas

Procesamiento de la Biomasa

Se emplearon 2 m² de *Eichhornia crassipes* (lirio acuático) del lago de Chignahuapan, ubicado en el municipio de Almoloya del Río en el Estado de México.

El lirio acuático fue lavado con agua corriente hasta que el agua de enjuague se mostró translúcida. Los ejemplares se dejaron escurrir y se secaron a temperatura ambiente por 15 días. Después, se seccionaron en raíces, tallo y hojas. Cada sección fue reducida a trozos de aproximadamente 1 cm de largo, para facilitar su secado en horno. El secado en el horno fue a 60°C por 3, 8 y 12 horas para las hojas, raíces y tallos, respectivamente.

Los trozos secos se trituraron en una licuadora industrial (OSTER) y se pulverizaron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino de que se tamizó con una malla 20. Se colectaron las partículas menores a 0.84 mm.

La biomasa en polvo se acondicionó siguiendo el proceso de Rosano-Ortega [1]. La biomasa pulverizada se lavó 2 veces con una solución de HCl de 500 mL por cada 100 g

de biomasa. Se dejó reposar por 30 minutos entre lavado. La biomasa se filtró utilizando una tela de algodón y se deshidrató en un horno de secado a 50°C durante 48 hrs. La biomasa obtenida se tamizó por última ocasión con una malla 20, colectando las partículas menores a 0.84 mm.

Síntesis

Se pesaron 0.125g de biomasa lavada de raíces, tallos u hojas de *Eichhornia Crassipes* y se colocaron en un tubo de polietileno de 50mL con tapa roscada. Inmediatamente, se le agregaron 25 mL de agua desionizada y los tubos se agitaron en un baño ultrasónico (Branson® CPX3800H) por 15 minutos; 5 minutos después, se centrifugaron a 3000 rpm durante media hora. A continuación, se adicionaron 5 mL de solución buffer (pH 4.1, 7.1 y 12.1) en los tubos y éstos se agitaron 15 minutos más en un baño ultrasónico. 5 minutos después, las muestras se centrifugaron a 3000 rpm por 30 minutos. Por último, a cada muestra se le agregó 25 mL de solución metálica de AgNO_3 y se agitaron nuevamente en un baño ultrasónico por 15 minutos. Se dejó reposar las muestras por 5 minutos y se centrifugaron por última ocasión durante 30 minutos a 3000 rpm. La biomasa fue separada del sobrenadante por filtración.

2.2 Caracterización de las Nanopartículas

La caracterización de las NPs se basó en el manejo de un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, JEOL JEM-2010F Instituto de Física, UNAM) (Figura 2.2.1). El TEM empleado cuenta con una amplificación de hasta x800K. Se maneja a un voltaje de 200 KV.

Los software empleados para la medición de la longitud de las NPs y su estructura cristalina fueron *Image-J* y *DigitalMicrograph* [].



Figura 2.2.1. Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM-2010F Instituto de Física, UNAM

Distribución de Tamaños

Para las mediciones de tamaños se tomaron imágenes en campo claro y campo oscuro y se midieron las NPs de alto contraste con los software *Image-J* y *DigitalMicrograph*. Estos softwares ayudaron a realizar las mediciones del largo de las NPs de forma eficiente y precisa. En todas las mediciones se consideró la mayor longitud de la NP (Figura 2.2.2). Por cada muestra se midieron entre 150 y 200 NPs y se generaron histogramas de longitud vs frecuencia.

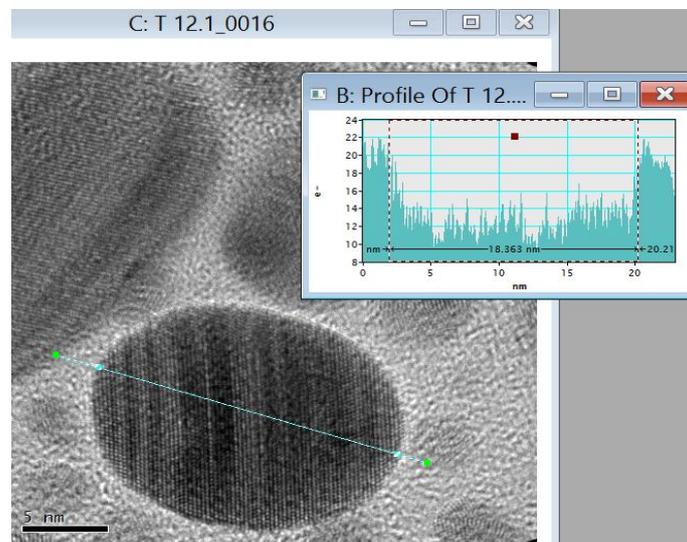


Figura 2.2.2. Método empleado para la medición del larrgo de las NPs.

Fase y Estructura

La estructura cristalina y fase (metálica u óxido) de la Plata se determinó midiendo las distancias interplanares que presentaron las NPs de Plata. El proceso para medir las distancias interplanares en una NP o una sección de ella fue el siguiente: la imagen obtenida con el TEM se abrió en el programa *DigitalMicrograph*, éste generó la FFT de la sección de la imagen en la que se encontraba la NPs, se midió la longitud de los vectores en el espacio recíproco y se calculó su inversa (figura 2.2.3).

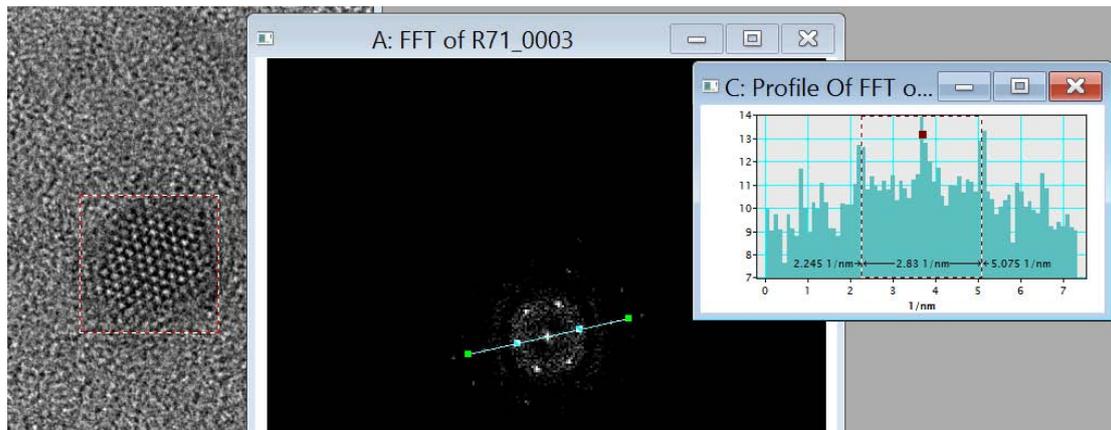


Figura 2.2.3. Imagen de NP tomada con TEM, FFT de la NP y medición de la longitud de los vectores en el espacio recíproco.

Capítulo 3

Resultados

En este capítulo se resumiran las observaciones y mediciones obtenidas. Los resultados se dividen en las distribución de tamaños por muestra, composición química, estructura y fase de la Plata en las nanopartículas y en la forma de éstas. Los resultados obtenidos dependieron tanto de la sección de la planta empleada para la biorreducción como el pH de la solución en la que se encontraban suspendidas las nanopartículas.

3.1 Distribución de Tamaños

pH 4.1

En la figura 3.1.1 se muestra la distribución de tamaños que se encontro para las nanopartículas generadas con la hoja del lirio y un pH de 4.1 en la muestra. En la Figura 3.1.2 se muestran las distribuciones de tamaños para muestras con este mismo pH pero generadas con distintas secciones de la planta. En la figura

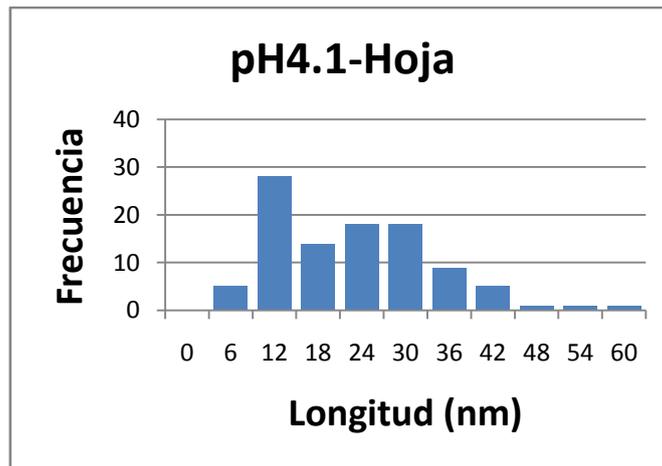


Figura 3.1.1. Distribucion de tamaños obtenidos al emplear la hoja y un pH 4.1.

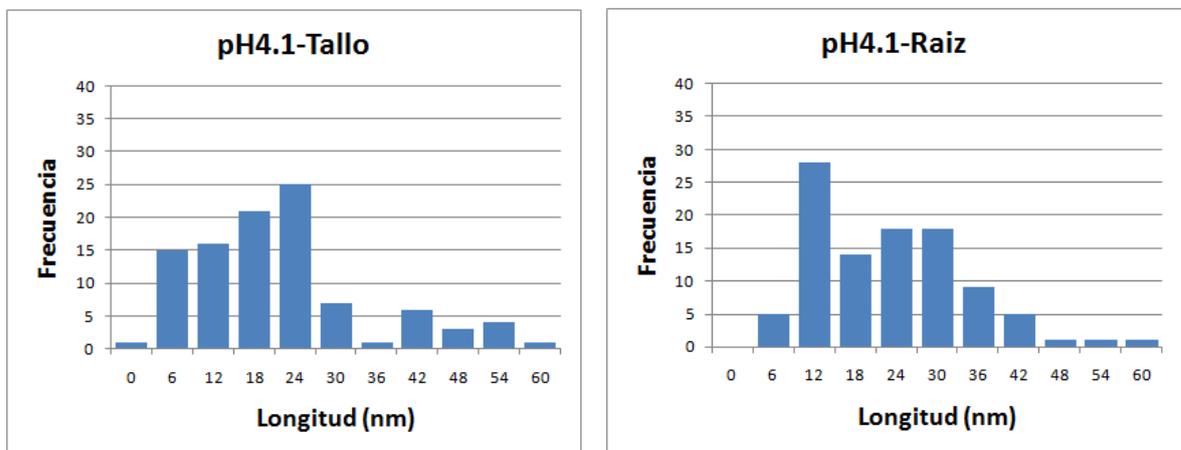


Figura 3.1.2 Distribución de tamaños obtenidos empleando tallo y raíz con un pH 4.1.

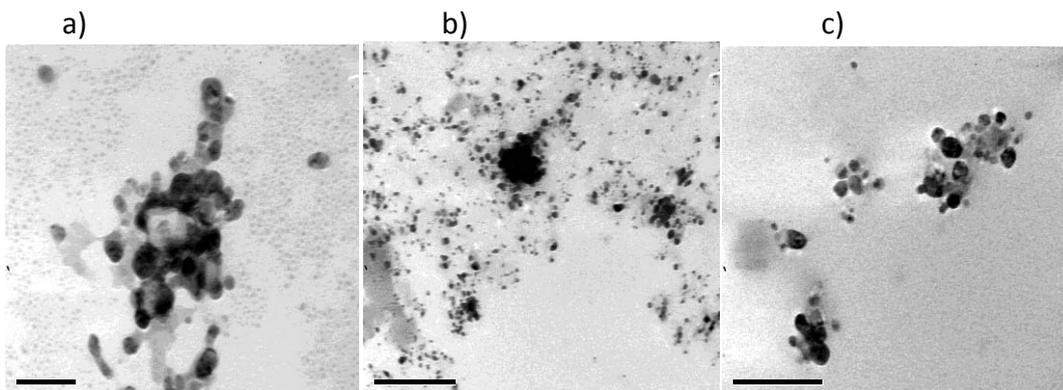


Figura 3.1.3 Imágenes de distribución de tamaño de las muestras con un pH 4.1 y a) hoja b) tallo c) raíz.

pH 7.1

En la figura 3.1.4 se muestra la distribución de tamaños que presentaron las nanopartículas de Plata que fueron hechas empleando la hoja del lirio en la bio-reducción y un pH de 7.1. En la figura 3.1.5 se muestran las distribuciones de tamaños empleando tallo y raíz con el mismo pH (Figura 1.3.6).

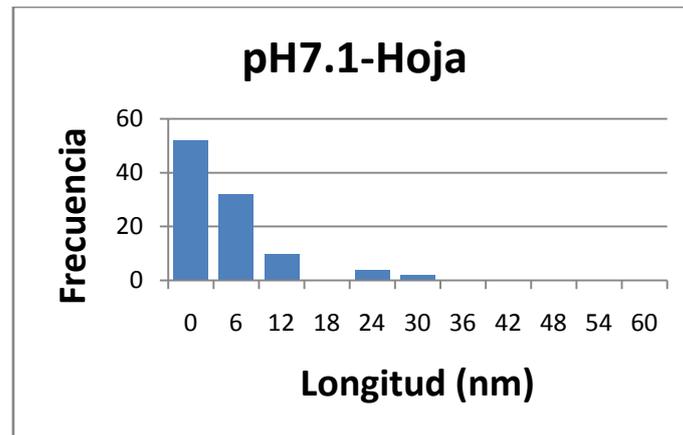


Figura 3.1.4. Distribución de tamaños obtenidos al emplear la hoja y un pH 7.1.

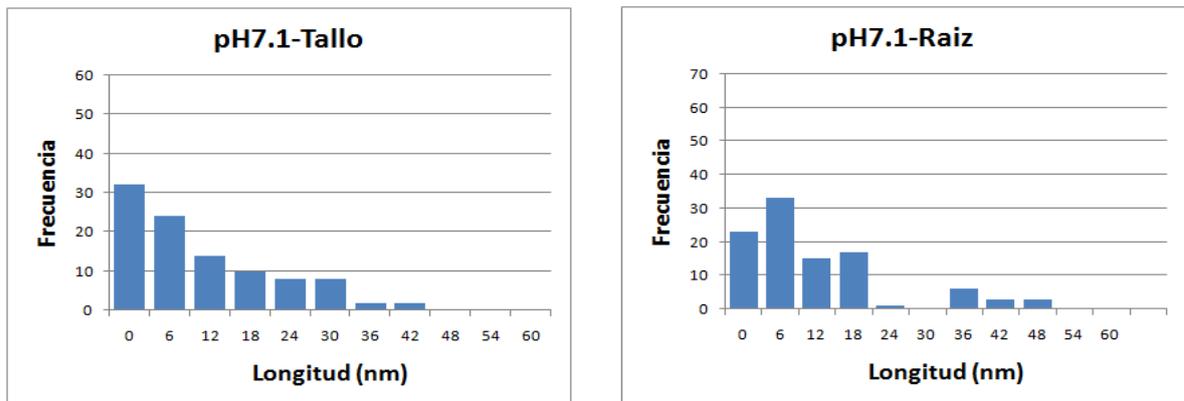


Figura 3.1.5. Distribución de tamaños obtenidos empleando tallo y raíz con un pH 7.1.

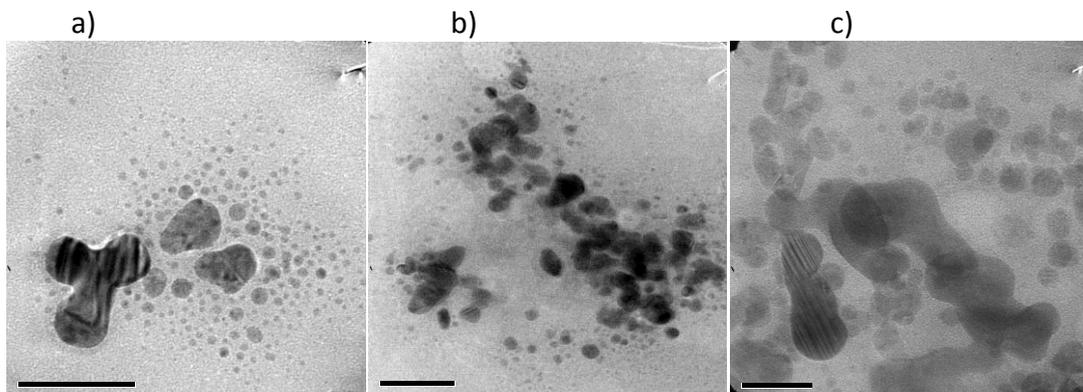


Figura 1.3.6. Imágenes de distribución de tamaño de las muestras con un pH 7.1 y a) hoja b) tallo c) raíz.

pH 12.1

En las figuras 3.1.7 y 3.1.8 se muestran las distribuciones de tamaños que se generaron cuando el pH de las muestras fue de 12.1.

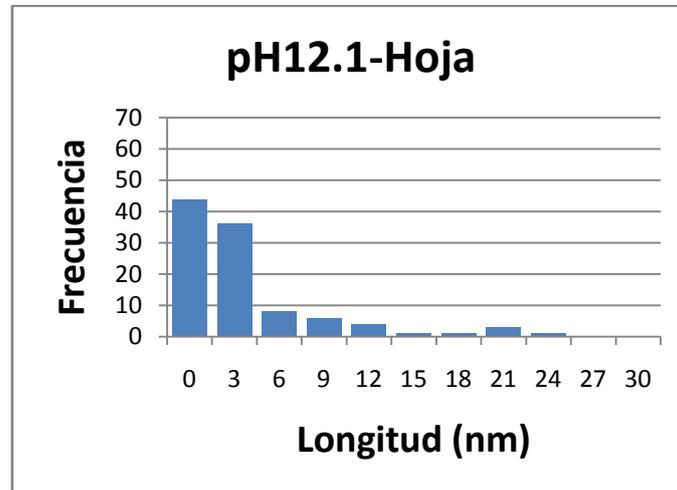


Figura 3.1.7. Distribución de tamaños de las NPs sintetizadas empleando la hoja del lirio y un pH de 12.1 en la solución.

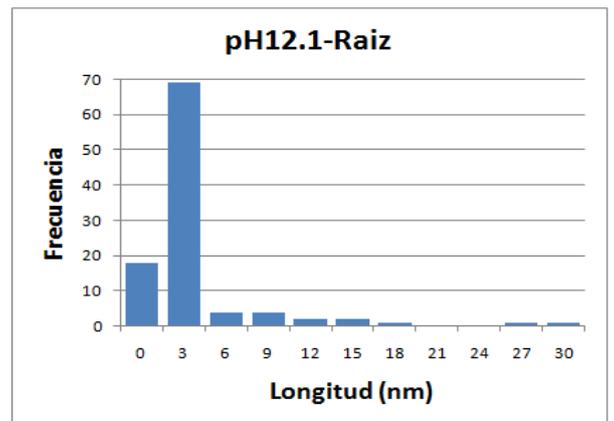
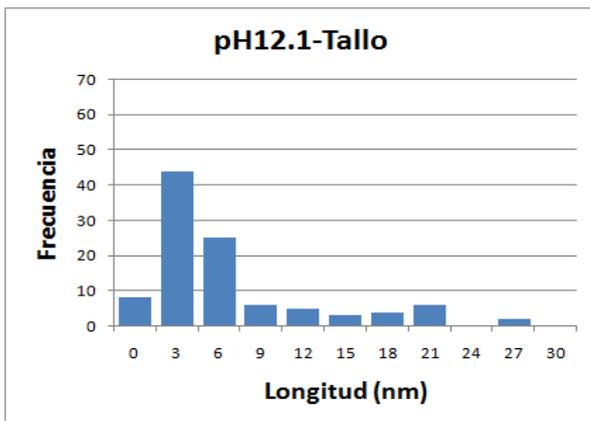


Figura 3.1.8. Frecuencia de tamaños de las NPs con el tallo y la raíz del lirio y un pH de 12.1

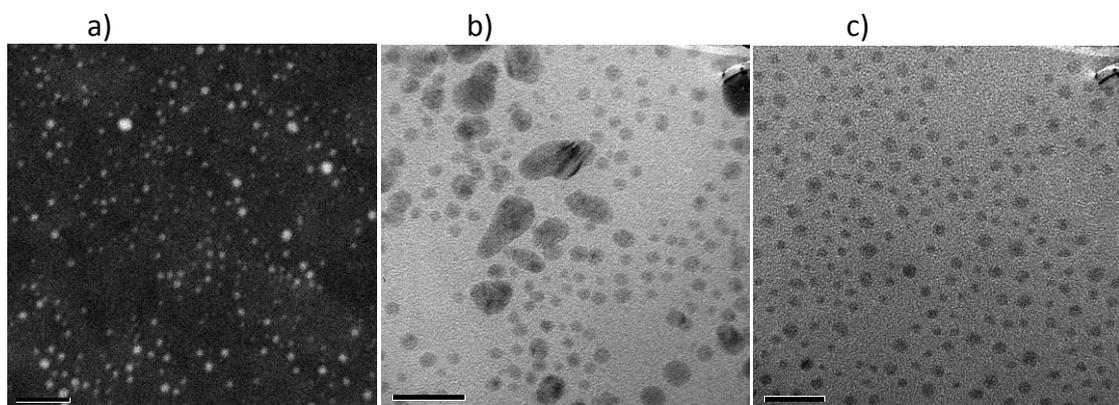


Figura 1.3.9. Imágenes de distribución de tamaño de las muestras con un pH 12.1 y a) hoja b) tallo c) raíz.

3.2 Composición Química

En esta subsección se muestran los EDS generados al tomar los rayos X emitidos por las muestras al observar las NP's. El objetivo de los análisis EDS es comprobar que las estructuras cristalinas observadas son de Plata. La información del EDS de cada muestra es local.

pH 4.1

En las siguientes tres figuras se muestran los EDS de las NPs generadas

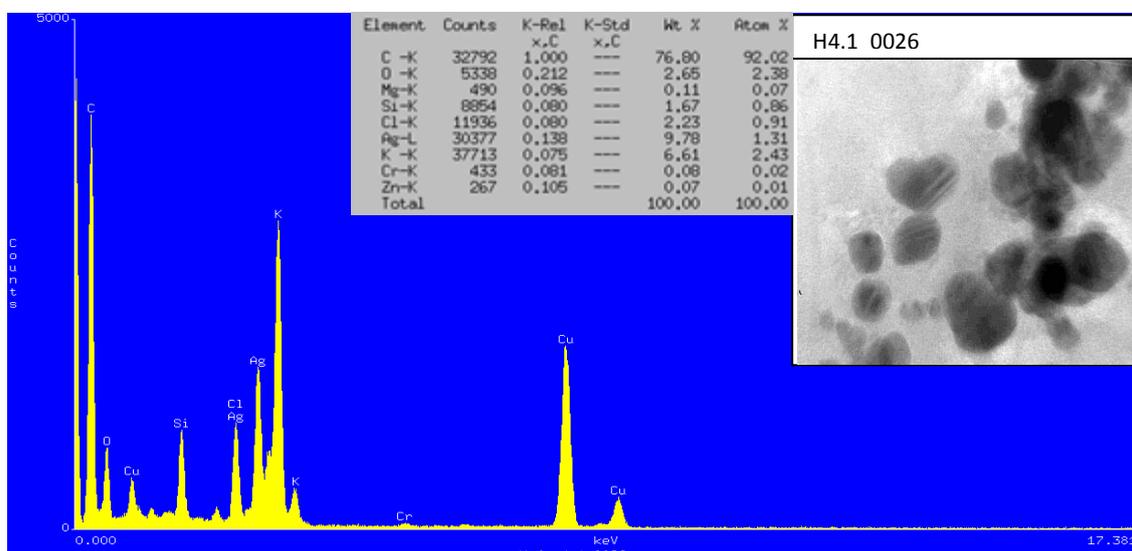


Figura 3.2.1. EDS de un conjunto de NPs de la muestra generada con la hoja del lirio y pH 4.1.

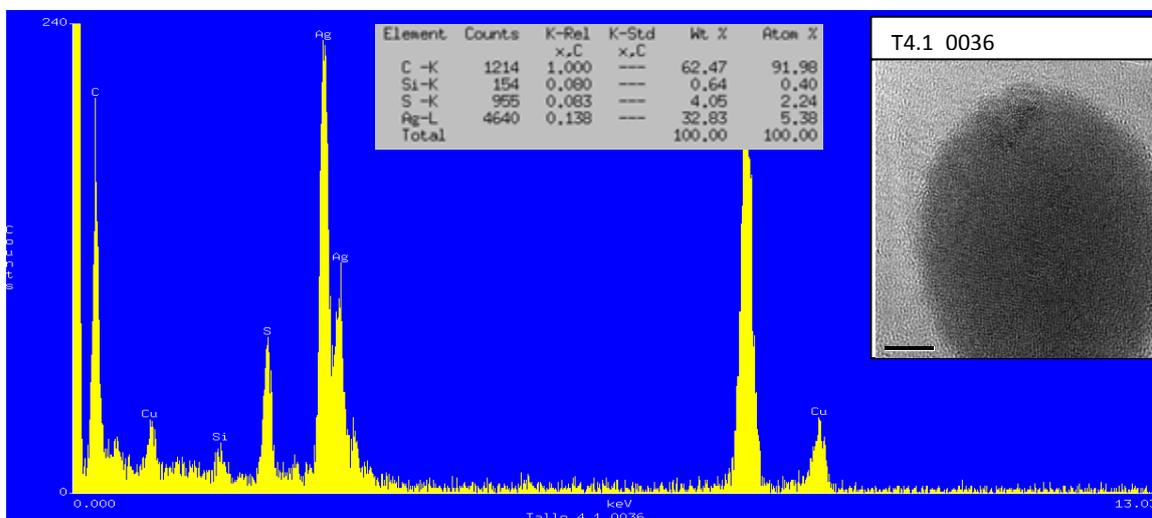


Figura 3.2.2. EDS de una NP generada con el tallo del lirio y un pH de 4.1.

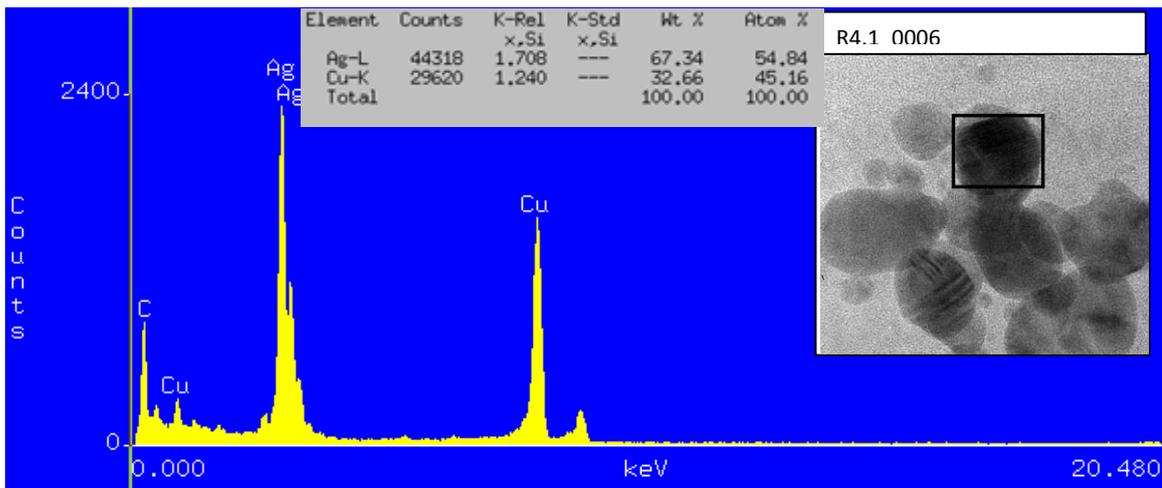


Figura 3.2.7. EDS de una NP generada con la raíz del lirio y un pH de 4.1.

pH 7.1

En las figuras se muestra el analisis EDS hecho sobre NPs generadas en solucones con pH 7.1 para las distintas secciones de la planta.

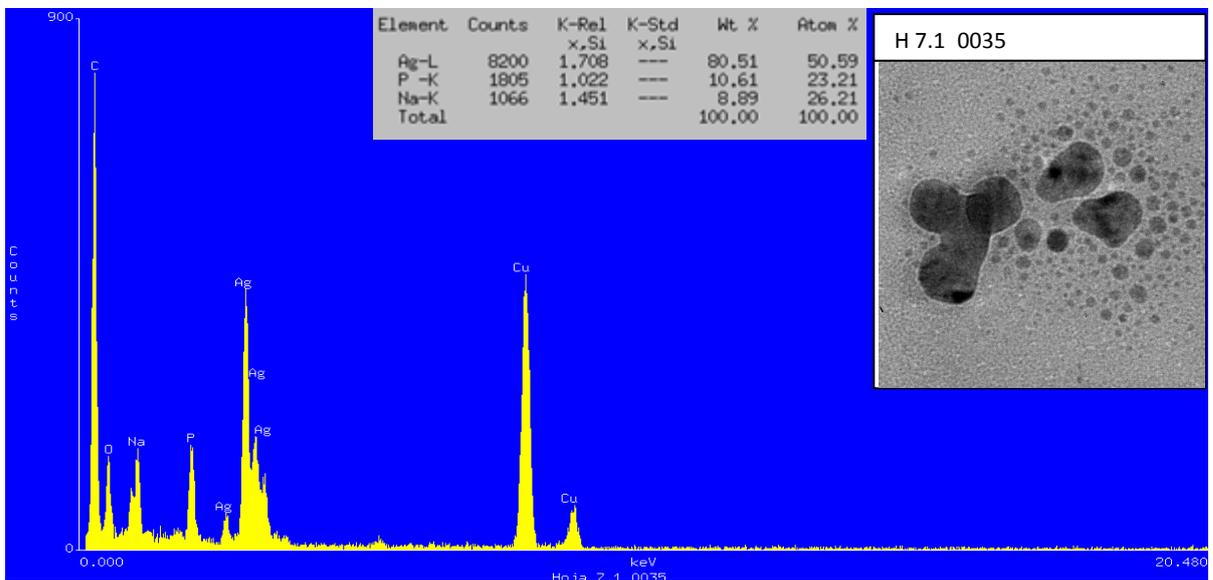


Figura 3.2.8. EDS de un conjunto de NPs de la muestra generada con la hoja del lirio y pH 7.1.

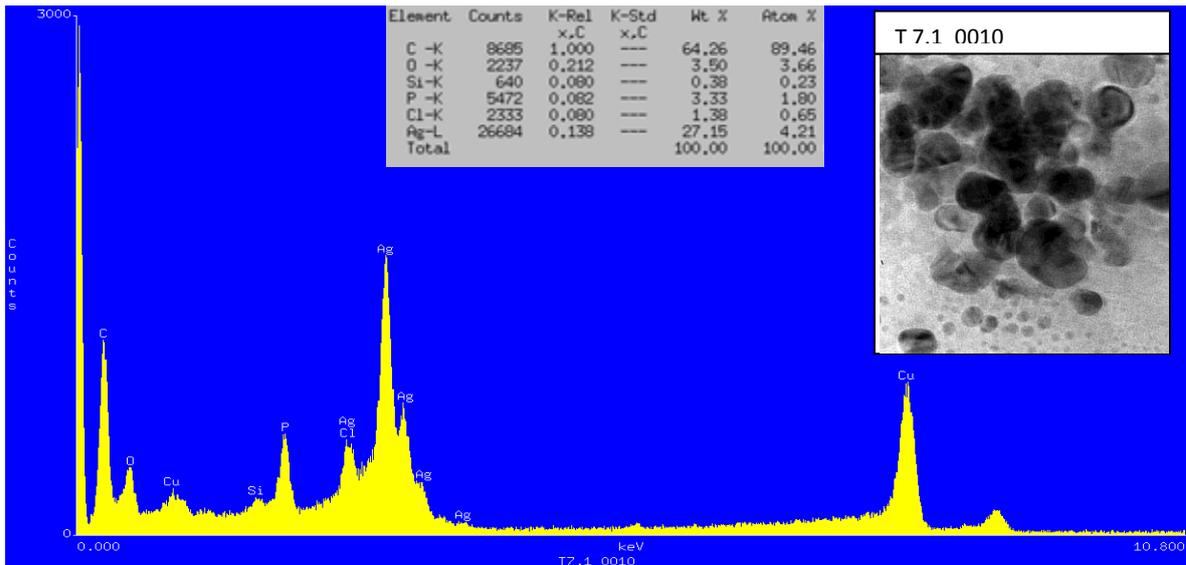


Figura 3.2.5. EDS de un conjunto de NPs de la muestra generada con tallo del lirio y pH 7.1.

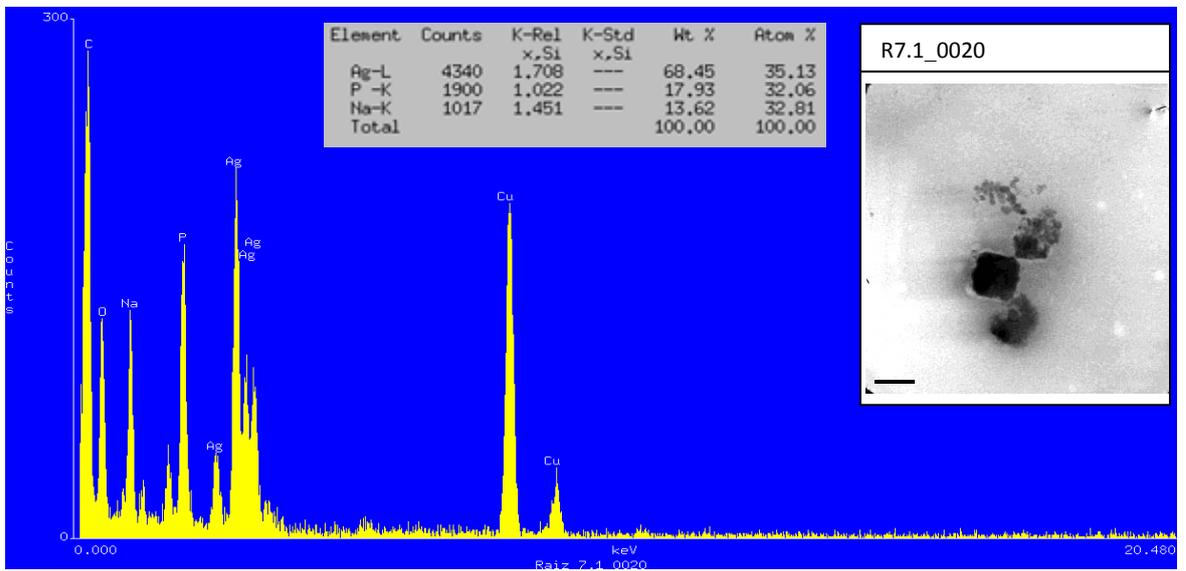


Figura 3.2.6. EDS de un conjunto de NPs de la muestra generada con la raíz del lirio y pH 7.1.

pH 12.1

Sólo se agrega un EDS de las muestras generadas con pH12.1 ya que todos los EDS obtenidos de muestras con este pH fueron idénticos.

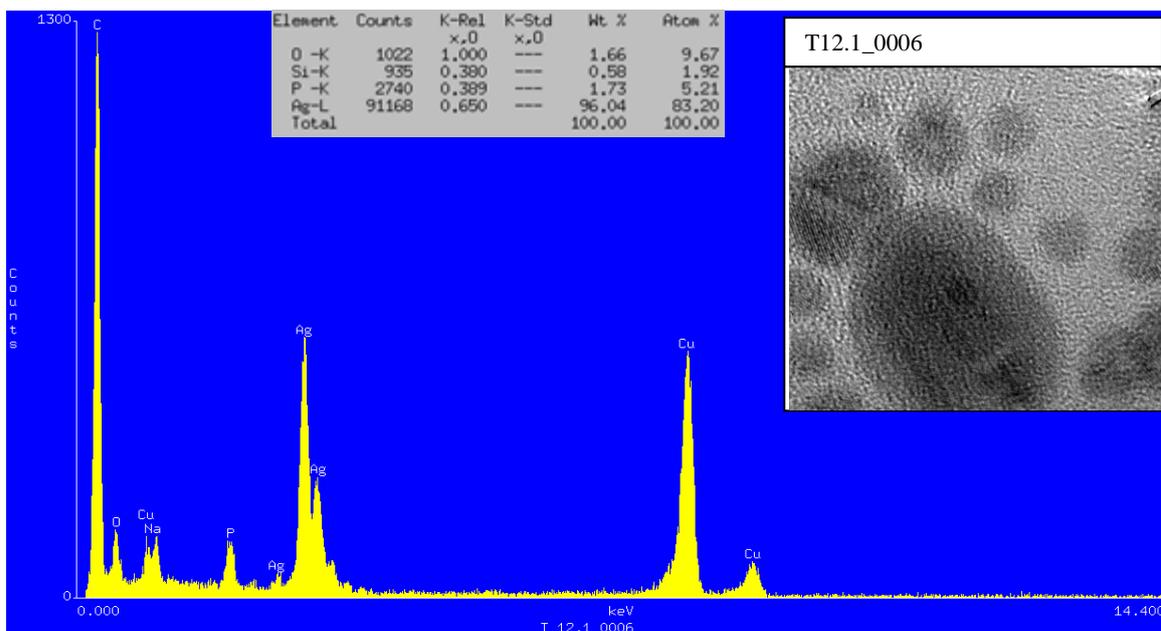


Figura 3.2.8. EDS de una NP generada con el tallo del lirio y un pH de 12.1.

3.3 Estructura y Fase

Debido a la numerosa cantidad de nanopartículas observadas sólo se muestran las NP's más representativas de cada muestra. Las NP's mostradas en esta sección forman parte de los grupos de NP's observadas para las dispersiones de tamaño.

pH 4.1

En las figuras 3.3.1-3.3.6 se muestra la imagen de una NPs, la FFT de algunas secciones de ésta y las distancias interplanares medidas a partir de la FFT, NP de biorreducción con hoja, tallo y raíz y pH 4.1.

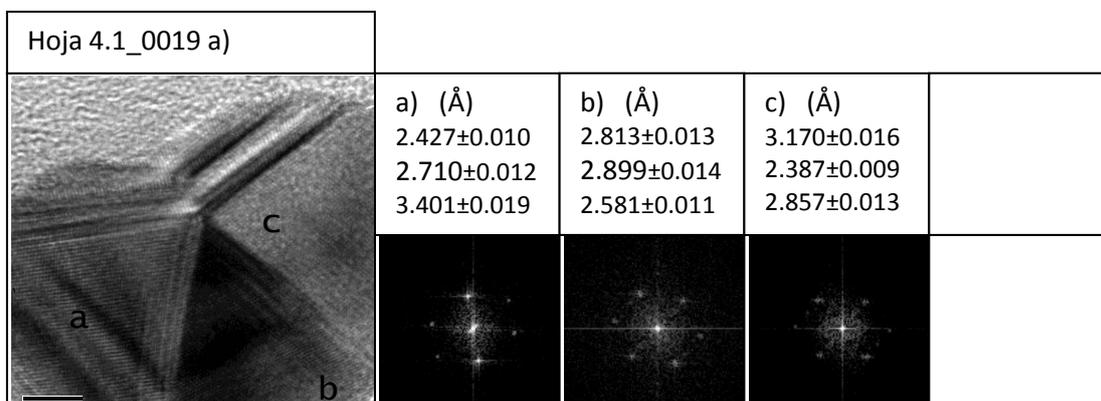


Figura 3.3.1. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con hoja y pH 4.1

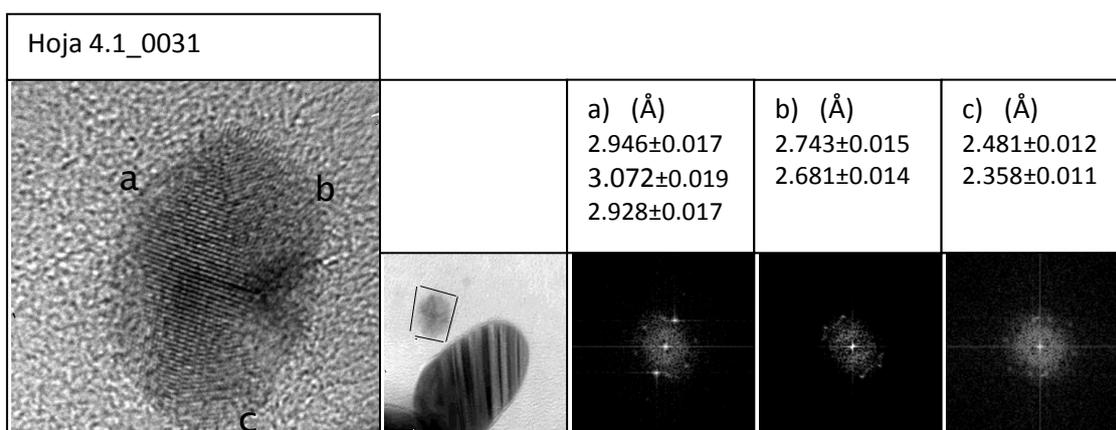


Figura 3.3.2. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con hoja y pH 4.1

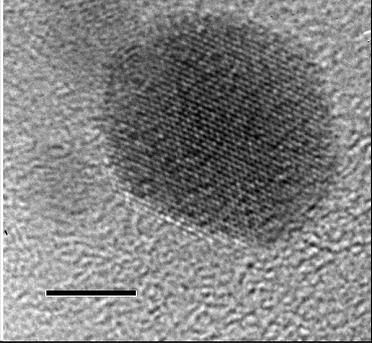
Tallo 4.1_0024				
	a) (Å)			
	2.677±0.009 2.833±0.010 3.086±0.012			
				

Figura 3.3.3. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con tallo y pH 4.1

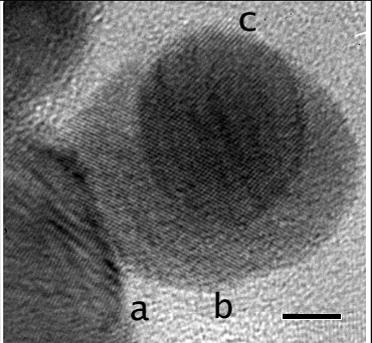
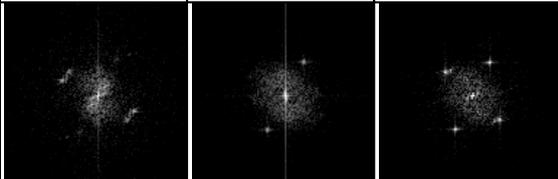
Tallo 4.1_0017				
	a) (Å)	b) (Å)	c) (Å)	
	2.770±0.012 2.874±0.013	2.801±0.013	2.861±0.013 3.035±0.015	
				

Figura 3.3.4. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con tallo y pH 4.1.

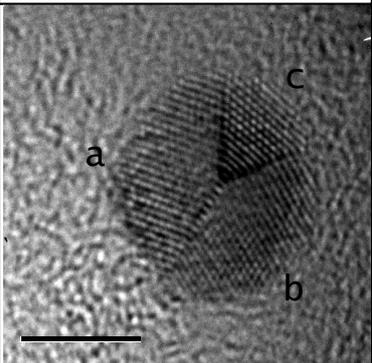
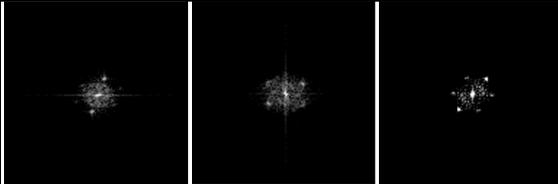
Raíz 4.1_0052				
	a) (Å)	b) (Å)	c) (Å)	
	3.077±0.123	2.833±0.104	2.751±0.098 2.874±0.107 3.236±0.136	
				

Figura 3.3.5. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con raíz y pH 4.1

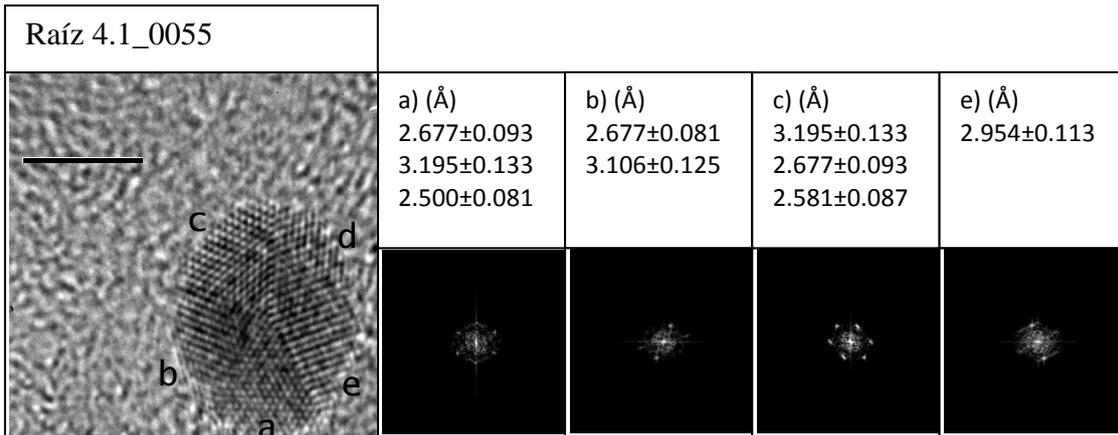


Figura 3.3.6. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con raíz y pH 4.1.

pH 7.1

En las figuras 3.3.7-3.3.12 se muestra la imagen de una NPs, la FFT de algunas secciones de ésta y las distancias interplanares medidas aparir de la FFT, NP de biorreduccion con hoja, tallo y raíz y pH 7.1.

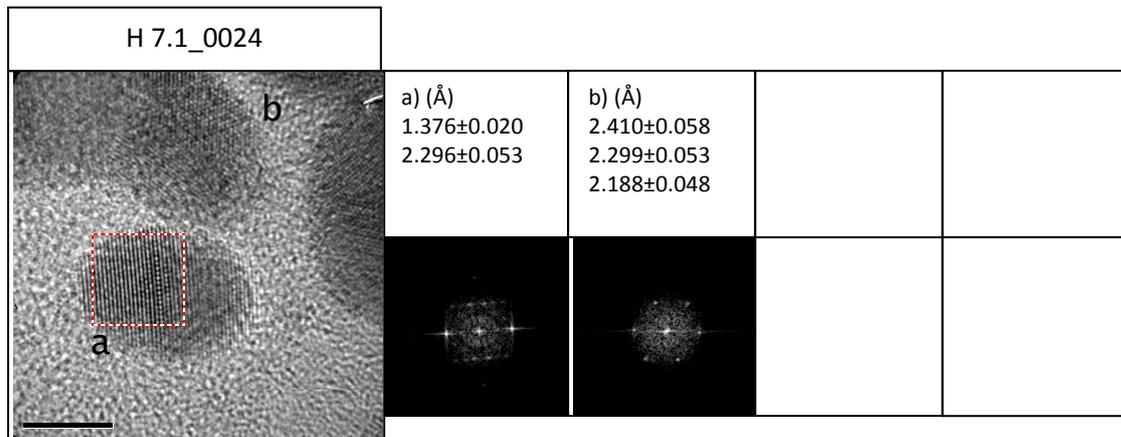


Figura 3.3.7. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con hoja y pH 7.1

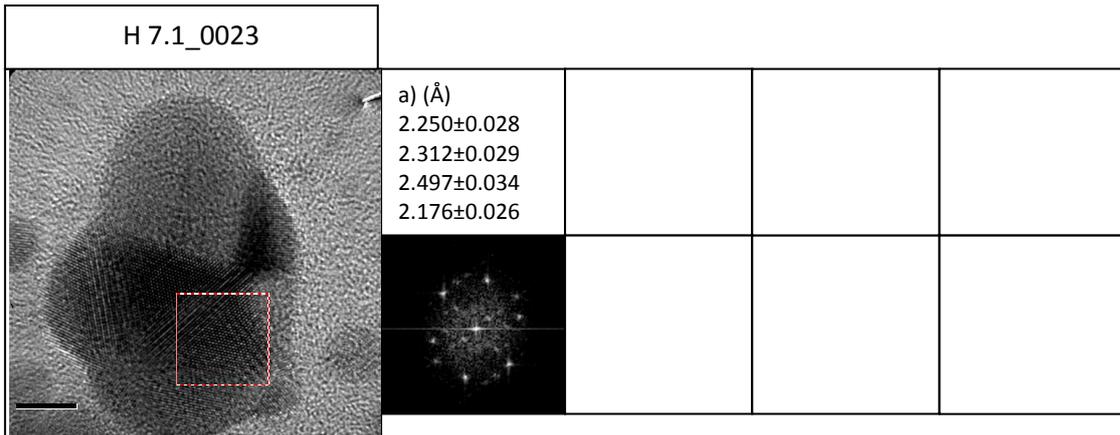


Figura 3.3.8. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con hoja y pH 7.1

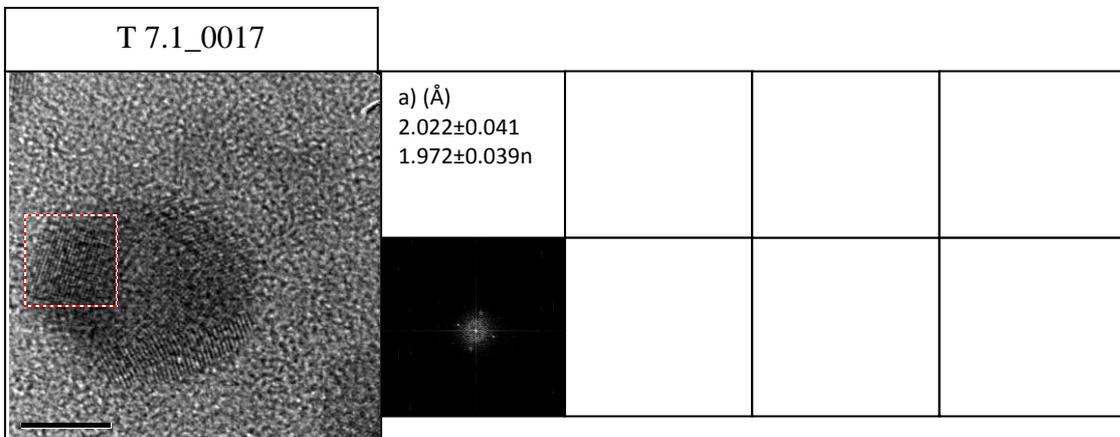


Figura 3.3.9. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con tallo y pH 7.1

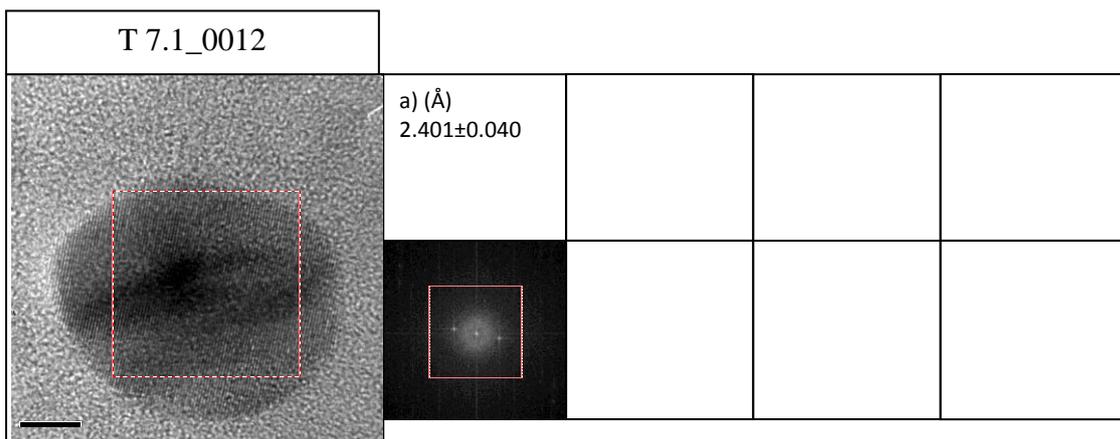


Figura 3.3.10. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con tallo y pH 7.1

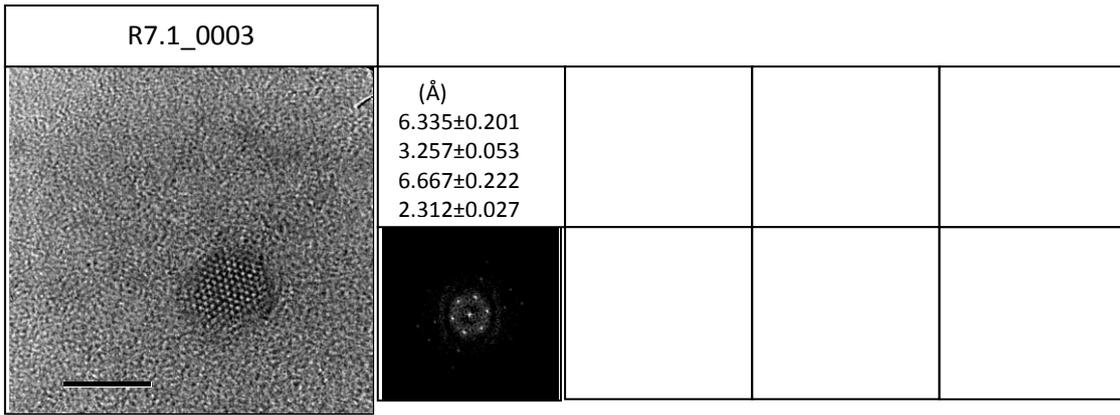


Figura 3.3.11. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con raíz y pH 7.1

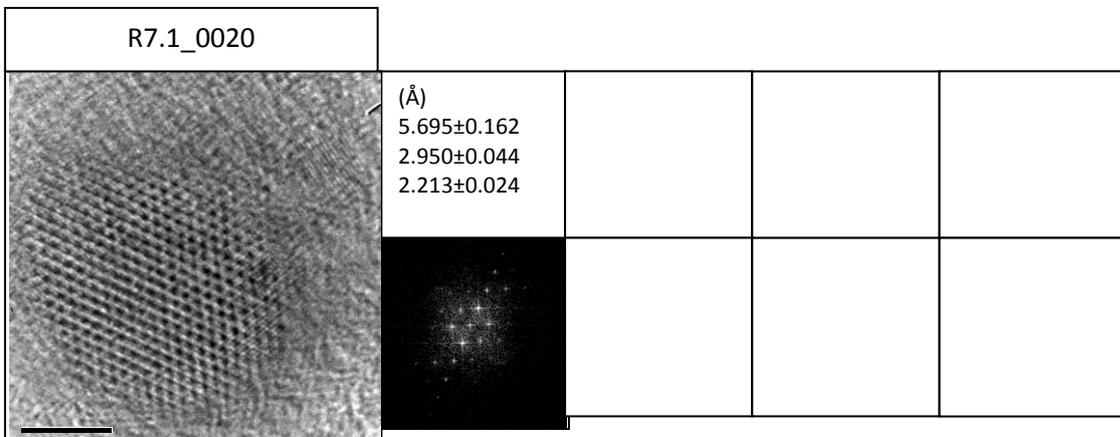


Figura 3.3.12. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con raíz y pH 7.1

pH 12.1

Para las nanopartículas sintetizadas con un pH de 12.1 sólo se consiguieron observar con alta resolución aquellas que fueron biorreducidas con la hoja y tallo del lirio (Figuras 3.3.13-3.3.16)

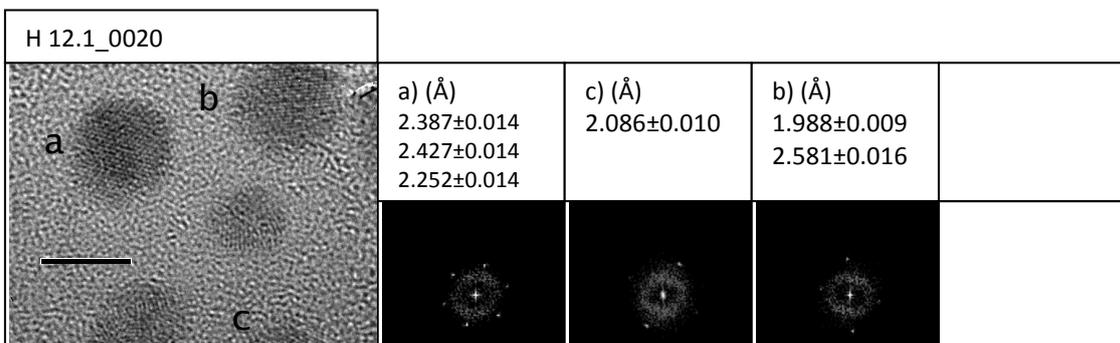


Figura 3.3.13. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con hoja y pH 12.1

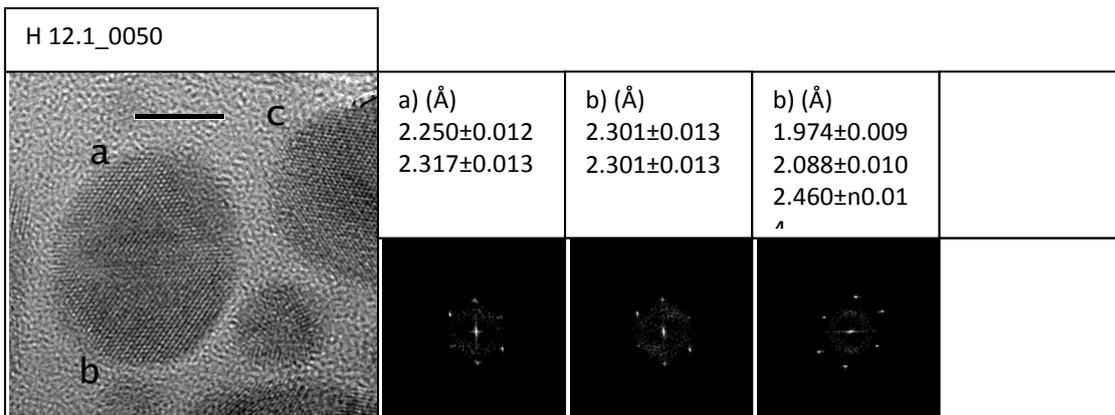


Figura 3.3.14. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con hoja y pH 12.1

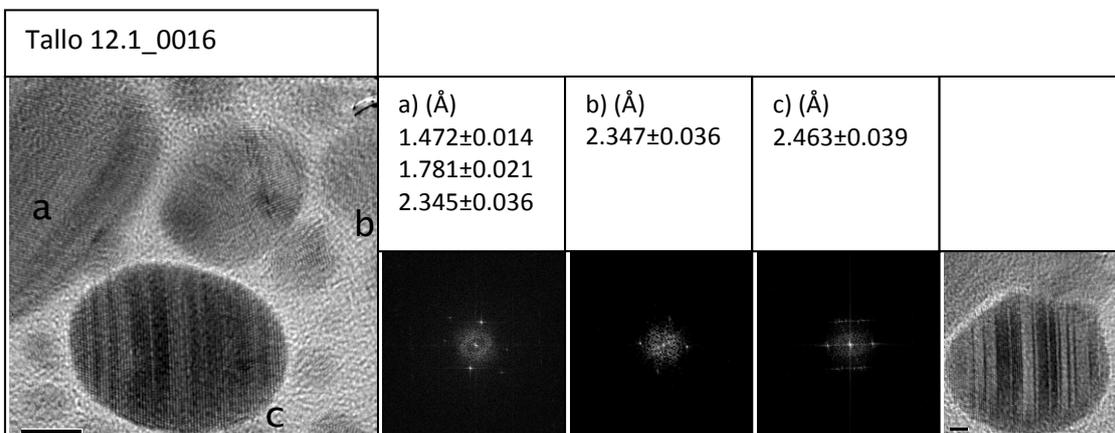


Figura 3.3.15. Primer Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con tallo y pH 12.1

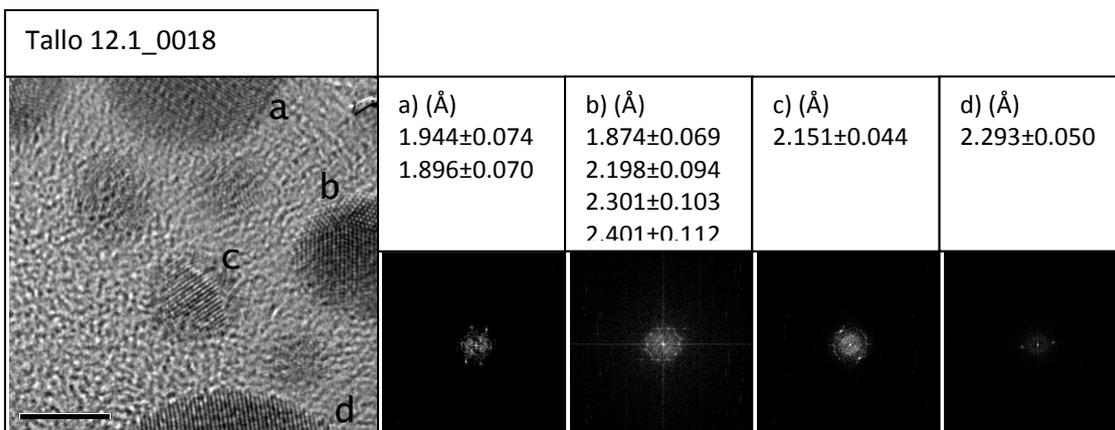


Figura 3.3.16. Segunda Imagen de NP, FFT de ésta y distancias interplanare. Biorreducida con tallo y pH 12.1

Capítulo 4

Conclusiones y Discusión

4.1 Conclusiones

- **Distribución de Tamaños**

Los histogramas presentados en la sección 3.1 indicaron variaciones de los tamaños de las NPs en las distintas muestras analizadas. Las NPs con que fueron generadas en una solución con pH 4.1 no presentaron una tendencia en su tamaño. Se encontró un alto porcentaje de NPs desde 6 a 36 nm. Fuerón escasas las NPs que superaron 60 nm de longitud.

Las NPs generadas en una solución con pH 7.1 presentaron menor dispersión de tamaños. Además, las NPs de estas muestras fueron mas pequeñas, concentrandose en largos de 2 a 12 nm. Fueron escasas las NPs con longitud mayor a 40 nm.

Para las muestras con pH 12.1 mostraron NPs muy pequeñas y con tamaños poco variados. Las NPs en de estas muestras fueron las que presentaron mayor tendencia en el tamaño. Además, el porcentaje de NPs con tamaño superior a 25 nm es despreciable.

Las distribuciones de tamaños entre muestras se pueden comparar con el tamaño promedio por muestra y su desviación estaáandar, mostradas en la tabla 4.1.1.

Muestra	Promedio (nm)	Desviación Estaáandar (nm)
pH4.1-Hoja	19.07	13.11
pH4.1-Tallo	25.91	14.93
pH4.1-Taíz	20.44	11.14
pH7.1-Hoja	7.86	6.31
pH7.1-Tallo	14.19	11.46
pH7.1-Raíz	15.10	12.31
pH12.1-Hoja	4.98	4.39
pH12.1-Tallo	8.21	6.20
pH12.1-Raíz	5.64	5.00

Tabla 4.1.1. Promedio y desviación estaáandar de los tamaños de las NPs para las distintas muestras.

En los histogramas de la sección 3.1 se observa que las muestras del mismo pH presentaron variaciones en su promedio. Las NPs biorreducidas con hojas del lirio acuático se concentraron en menores tamaños y las generadas con raíces, a mayores tamaños. Estos patrones se atribuyen a la mayor concentración de taninos en las hojas y a la menor en las raíces.

- **Composición Química**

Las figuras de la sección 3.2 nos indican la concentración de Plata, Oxígeno y Carbono. La concentración de Carbono se atribuye a la biomasa y la del Oxígeno y Plata, a la de las NPs. La alta concentración de Cobre en los EDS se debe a las rejillas en las que se colocan las muestras.

Se observa que todas las muestras contenían Oxígeno. Las muestras con pH 4.1 fueron las que presentaron menor concentración de Oxígeno y de Carbono y mayor

concentración de Plata. Esto indica que un alto porcentaje de NPs generadas en estas muestras se constituyeron de Plata y no solo de óxidos de ésta. Las NPs con mayor concentración de Oxígeno y de Carbono fueron las que se generaron con un pH neutro, 7.1. Se esperaba que las NPs de estas muestras se constituyeran únicamente de óxidos de Plata.

- **Estructura Cristalina y Fase de la Plata**

Las tablas de distancias interplanares de la sección 1.3 junto con las distancias interplanares obtenidas indicaron la estructura y el estado de oxidación de Plata en las NPs.

Las NPs sintetizadas en muestras con un pH 4.1 fueron constituidas por óxidos de Plata únicamente. Cuando se emplearon hojas del lirio acuático hubo alto porcentaje de NPs de Ag_2O_3 y poco de AgO ; para el tallo se encontraron similares cantidades de NPs de Ag_2O_3 y AgO , similarmente cuando se emplearon raíces de la planta.

Cuando las muestras generadas contaban con un pH de 7.1 se observaron NPs formadas únicamente por Plata, fase metálica, o por su primer óxido. Las muestras generadas con hojas y con tallos presentaron NPs construidas por Plata o por su primer óxido, sin preferencia por alguna fase en ambas muestras. Las NPs sintetizada con raíces generaron NPs de Ag_2O_3 , AgO y Ag , en proporciones similares.

Las NPs generadas en un medio con pH 12.1 fueron constituidas sólo por óxidos de la Plata, no se encontraron NPs metálicas de Plata. Tanto las NPs generadas empleando hojas como las generadas empleando tallo del lirio acuático generaron NPs de Ag_2O_3 y AgO en proporciones similares.

4.2 Discusión

En este trabajo se ha demostrado que el método de bio-reducción de Rosano-Ortega [1] para sintetizar nanopartículas de Plata se puede extender a emplear lirio acuático y no sólo alfalfa, que es la planta que sugiere el artículo.

Una de las nuevas relaciones que se encontró en este trabajo fue la de los taninos del lirio acuático y el tamaño de las nanopartículas de Plata. A mayor concentración de taninos en las soluciones, menor tamaño de las NP's de Plata. Los tamaños fueron variados pero las distribuciones de tamaño se acercaban más al cero cuando la concentración de taninos era mayor. Las NP's generadas con la hoja (mayor concentración de taninos) eran más pequeñas que las sintetizadas con la raíz (menor concentración).

Otra nueva relación sobresaliente fue la concentración de los tamaños de las NP's de Plata y el pH de las muestras. A mayor pH, mayor concentración del tamaño de las NP's. Las NP's generadas en soluciones de un pH bajo tuvieron tamaños dispersos sin ninguna tendencia aparente, mientras que las NP's generadas con un pH de 12.1 tenían más del 40% de partículas concentradas en intervalos de 3nm.

Las NP's generadas con un pH 12.1 y la raíz del lirio fueron las de menor dispersión de tamaños, concentrándose entre 3 y 6 nm el 77% de las NP's medidas. Esto es de gran utilidad ya que si se desea sintetizar NP's con estas características se sabrá que hay que emplear únicamente la raíz del lirio y no toda la planta. Una aplicación directa de este resultado sería comprobar que las NP's de Plata en este intervalo de tamaños generan plasmones cuando se hace incidir luz visible con longitud de onda entre 350 y 550 nm, como se predice []. Por otro lado, si se desea generar un filtro de luz visible empleando NP's de Plata podría ser empleado el método de bio-reducción empleando un pH de 4.1 y el tallo de la planta, pues las NP's de Plata generadas con estos

parámetros tendrían una amplia distribución de tamaños concentrándose entre 3 y 26nm.

El siguiente paso del experimento sería determinar el potencial bactericida de las NP's generadas. Colonias de bacterias, como E. coli, serían expuestas a las NP's de las distintas muestras y se monitoriaría el cambio del número de colonias con el tiempo. El resultado podría ser particularmente interesante ya que las distintas muestras contienen distintas distribuciones de tamaño y distintas fases de oxidación de la Plata.

Otra etapa del experimento sería determinar la forma geométrica de las nanopartículas de cada una de las muestras. Las NP's de Plata al sintetizarse toman la forma de icosaedro, cubo-octaedro, octaedro-truncado, etc. Se podría determinar cuales son las distintas formas geométricas que toma cada estado de oxidación de la Plata y que formas adquieren las NP's de cada muestra. Se analizaría con mayor detenimiento cada una de las NP's observadas y se obtendrían más imágenes de las NP's de las distintas muestras a máxima resolución del TEM.

Bibliografía

- [1] Rosano-Ortega G. (2009). "Síntesis de nanopartículas metálicas mediante un proceso autosustentado". Tesis Doctoral, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México.
- [2] Gaillet S. y Rouanet J. (2015). " Silver nanoparticles: Their potential toxic effects after oral exposure and underlying mechanism". *Food and Chemical Toxicology*, No. 77, pp.58-63.
- [3] Devi L. y Joshi S. (2015). "Ultrastructures of silver nanoparticles biosynthesized using endophytic fungi". *Journal of Microscopy and Ultrastructure*, No. 3, pp.29-37.
- [4] Silva-de-Hoyos L., Sánchez V., Rico A., Vilchis A., Camacho M. y Avalos M. (2012). "Silver nanoparticles biosynthesized using *Opuntia ficus* aqueous extract" *Superficies y Vacío*, Vol. 25, No.1, pp. 31-35.
- [5] Yasin S., Lin L., y Juming Y. (2013) "Biosynthesis of silver Nanoparticles by Bamboo Leaves Extract and Their Antimicrobial Activity". *Journal of fiber Bioengineering and Informatics*, Vol. 6, No.1, pp. 77-84.
- [6] Virender S., Ria A. y Yekaterina L. (2009). "Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities". *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 145, pp. 83-86.
- [7] Mark S. (2011). "Nanoplasmonics: The physics behind the applications". *Physics Today*, Vol. 64, pp. 39-44.
- [8] Shannon M.A., Bohn P.W., Elimelech M., Georgiadis J., Mariñas B. (2008). "Science and technology for water purification in the coming decades". *Nature*, Vol. 452, pp. 301-310.
- [9] Pigeot-Rémy S., Simonet F., Errazuriz-Cerda E., Lazzaroni J.C., Atlan D., Guillard C. (2011). " Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets". *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 104, pp. 390-398.
- [10] World Health Organization (WHO), *Emerging Issues in Water and Infectious Disease*, World Health Organization (WHO), Geneva, 2003.
- [11] Zhang Y., Zhu Y., Yu J., Yang D., Ng T.W., Wong P.K., Yu J.C., (2013). " Enhanced photocatalytic water disinfection properties of Bi₂MoO₆-RGO nanocomposites under visible light irradiation ". *Nanoscale*, Vol. 5 pp. 6307-6310.

- [12] Zhang H., Fan X., Quan X., Chen S., Yu H. (2011). "Graphene Sheets Grafted Ag@AgCl Hybrid with Enhanced Plasmonic Photocatalytic Activity under Visible Light". *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 45, pp. 5731–5736.
- [13] Gang X., Xi X., Wanying X. (2015). "Visible-light-mediated synergistic photocatalytic antimicrobial effects and mechanism of Ag-nanoparticles@chitosan-TiO₂ organic-inorganic composites for water disinfection". *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 170, pp. 255-262
- [14] Chun H., Tianwei P. Xuexiang H., Yulun N., Xuefeng Z. Jihui Q., Hong H. (2009). "Plasmon-Induced Photodegradation of Toxic Pollutants with Ag-AgI/Ag₂O₃ under Visible-Light Irradiation". *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, pp. 857-862.
- [15] Maier S. (2007). "Plasmonics: Fundamentals and Applications". *Springer*, 1er Edición, pp. 65-69.
- [16] Noguez C. (2007). "Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment". *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, pp. 3806-3819.
- [17] Marchiol L. (2012). "Synthesis of metal nanoparticles in living plants". *Italian Journal of Agronomy*, Vol. 7, pp. 274-281.
- [18] Dong C., Zhang X., y Cai H. (2014). "Green synthesis of monodisperse silver nanoparticles using hydroxy propyl methyl cellulose". *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 583, pp. 267-271.
- [19] Khlood M., Abou El., Eftaiha A., Abdulrhman A. y Reda A. (2009). "Synthesis and applications of silver nanoparticles". *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 3, pp. 135-140.
- [20] H., R. (2011). "Biological and Non-biological methods for Silver Nanoparticles Synthesis". *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, Vol. 25, pp. 317-326.
- [21] Young J., S. (2009). "Biological synthesis of gold nanoparticles using Magnolia kobus and Diospyros kaki leaf extracts". *Process Biochemistry*, Vol. 44, pp. 1133-1138.
- [22] Baker S., Rakshith D., Kavitha k. (2013). "Plants: Emerging as Nanofactories towards Facile Route in Synthesis of Nanoparticles". *BioImpact*, Vol. 3, pp. 111-117.
- [23] Armendariz V. (2009). "Size controlled gold nanoparticle formation by Avena sativa biomass: use of plants in nanobiotechnology. *Journal of Nanoparticles Research*, pp. 377-382.
- [24] Shankar S. (2004). "Rapid synthesis of Au, Ag and bimetallic Au core Ag shell nanoparticles using neem (Azadirach indica), leaf both". *J Colloid InterfSci*, pp. 496-502.
- [25] Chandran S. (2006). "Synthesis of gold nanotriangles and silver nano-particles using Aloe vera plant extract". *Biotechnol Prog*, pp. 577-583.
- [26] Schabes-Retchkiman P., Canizal G. (2006). "Biosynthesis and characterization of Ti/Ni bimetallic nanoparticles". *Optical Materials*, Vol. 29, pp. 95-99.

- [27] Ankamwa B. (2005). "Biosynthesis of gold and silver nanoparticles using *Emblca Officinalis* fruit extract, their phase transfer and transmetallation in an organic solution". *J. Nanosci Nanotechnology*, Vol 5. pp. 1665-16671.
- [28] Shankar S. (2003) "Bioreduction of chloroaurate ions by geranium leaves and its endophytic fungus yields gold nanoparticles of different shapes". *J Mater Chem*, Vol. 13, pp. 1822-1826.
- [29] Huang J. (2007). "Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried *Cinnamomum camphora* leaf". *Nanotechnology*, pp. 105104-105114.
- [30] Ankamwar B. (2005). "Gold nanotriangles biologically synthesized using tamarind leaf extract and potential application in vapor sensing". *Synth React Inorg Metal-Org Nanometal*, pp. 19-26.
- [31] Genoveva R. (2006). "Synthesis and characterization of Mn quantum dots by bioreduction with water hyacinth". *Journal of nanoscience and nanotechnology*, pp. 151-156.
- [32] Logenswari P., Silambarasan S. y Abraham J. (2013). "Ecofriendly synthesis of silver nanoparticles from commercially available plant powders and their antibacterial properties". *Scientia Iranica*, Vol. 20, No. 3, pp. 1049-1054.
- [33] Vilchis A., Sánchez V., Camacho M., Gómez R., Camacho M. y Arenas J. (2008). "Solventless synthesis and optical properties of Au and Ag nanoparticles using *Camellia sinensis* extract". *Materials Letters*, Vol.62, pp. 3103-3105.
- [34] Rodríguez-León E., Iñiguez-Palomares R., Navarro R., Herrera-Urbina R., Tánori J., Iñiguez-Palomares C. y Maldonado A. (2013). "Synthesis of silver nanoparticles using reducing agents obtained from natural sources (*Rumex hymenosepalus* extracts)". *Nanoscale Research Letters*, Vol. 8, No. 318, pp. 1-9.
- [35] Hourdebaigt R., Iade J., Le Rose C. y Damonte D. (2007). "Estudio comparativo de taninos de tara, mimosa y pino como reductores". *INN TEC*, No.2, pp.24-27.
- [36] Chantirakul P., Meechai P. y Nakbanpote W. (2009). "Antioxidant Activities and phenolic contents of extracts from *Salvinia molesta* and *Eichhornia crassipes*". *Research Journal of Biological Sciences*, Vol. 10, No.4, pp.1113-1117.
- [37] Thombre R., Chitnis A., Kadam V., Bogawat Y., Colaco R. y Kale A. (2014). "A Facile method for synthesis of biostabilized silver nanoparticles using *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (water hyacinth). *Indian journal of Biotechnology*. Vol. 13, pp. 337-341.
- [38] Medini F., Fella H., Ksouri R. y Abdelly C. (2014). "Total phenolic, flavonoid and tannin contents and antioxidant and antimicrobial activities of organ extracts of shoots of the plant *Limonium delicatulum*. *Journal of Taibah. University for Science*, No. 8, pp. 216-224.
- [39] Kiruba D., Nehru K. y Sivakumar M. (2012). "Rapid Biosynthesis of silver Nanoparticles using *Eichhornia crassipes* and its Antibacterial Activity". *Current Nanoscience*, Vol. 8, pp. 125-129.
- [40] Jannathul M. y Lalitha P. (2013). "Phyto-mediated synthesis of Gold Nanoparticles using the aqueous extract of *Eichhornia* (Mart.) SOLMS". *BioMedRx*, Vol.1, No.5, pp. 558-562.

- [41] Prusty A. y Parida P. (2014). "Green synthesis of Silver Nanoparticle Using Eichhornia and Study of in-vitro Antimicrobial Activity". *Scholars Academic Journal of Pharmacy*, Vol. 3, No.6, pp. 504-509.
- [42] Munive-Olarte A. (2014). "Ag nanoparticles biosynthesis using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) as reductant agent". Tesis de Licenciatura, Departamento de Ciencias Biológicas, Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla.
- [43] Vázquez A., Álvarez E., López J. y Medrano A. (2012). "Taninos hidrolizables y condensados: naturaleza química, ventajas y desventajas de su consumo". *Tecnociencia*, Vol. 6, No. 2, pp. 84-93.
- [44] Carrión C., Ponce C., Cram S., Sommer I., Hernández M., y Vanegas C. (2012). "Aprovechamiento potencial del lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) en Xochimilco para fitorremediación de metales". *Agrociencia*, Vol. 46, pp. 609-620.
- [45] Ruiz T., de-Rodrigo E., Lorenzo G., Albano E., Morán R. y Sánchez J. (2008). "The water hyacinth, *Eichhornia crassipes*: an invasive plant in the Guadiana river Basin (Spain). *Aquatic Invasions*, Vol. 3, No.1, pp. 42-53.
- [46] Silva-Gómez A. (2015). "Biosíntesis de nanopartículas de Plata y pruebas de su actividad Microbiciada". Informe de investigación, Instituto Tecnológico de Toluca.
- [47] Kittel C. (1971). "Introduction to Solid State Physics". *John Wiley & Sons*, 4ta Edición.
- [48] Madelung O., Rossler U., Schulz M. (1998). "Silver oxides ($Ag(x)O(y)$) crystal structure, lattice parameters". *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, Vol. 41C, pp. 1-3.
- [49] Firth I. M., Grant D. F. (1973). "Waves and Vibrations". *Physics Reference Books*, Vol. 2, pp. 116-145.
- [50] Canizal G., Schabes-Retchkiman P.S., Pal U., Bo-Liu H. y Ascencio J. (2006). "Controlled synthesis of Zn^0 nanoparticles by bioreduction". *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 97, pp. 321-329.
- [51] Cowkey J. M. (1981). "Diffraction Physics". North-Holland, 2da Edición.
- [52] Beiser A. (2003). "Concepts of Modern Physics". McGraw-Hill, 6ta Edición, pp. 52-56
- [53] Acosta V. (1978). "Física Moderna", CSC Press., 1er Edición, pp. 78-85.
- [54] Amelinckx S., Gevers R., Remaut G. (1970). "Modern Diffraction and Imaging Techniques in Material Science". North-Holland, 1er Edición, pp. 131-155.