

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

COLEGIO DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA

Facultad de Ingeniería Mochis

Programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería



“Sensor colorimétrico a base de nanopartículas de plata funcionalizadas con ácido 8-aminooctanoico para la detección de aniones en medio acuoso”

TESIS

Que como requisito para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta

Ing. Narda Guadalupe Rosas García

Director de tesis

Dra. Adriana Cruz Enríquez

Los Mochis, Sinaloa, septiembre de 2023



Dirección General de Bibliotecas
Ciudad Universitaria
Av. de las Américas y Blvd. Universitarios
C. P. 80010 Culiacán, Sinaloa, México.
Tel. (667) 713 78 32 y 712 50 57
dgbuas@uas.edu.mx

UAS-Dirección General de Bibliotecas

Repositorio Institucional Buelna

Restricciones de uso

Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial
Compartir Igual, 4.0 Internacional



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Sinaloa, a través de la Facultad de Ingeniería Mochis y el Posgrado en Ciencias de la Ingeniería, por mi formación académica y su infraestructura.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el apoyo financiero durante el período de la maestría (CVU: 1157291 y número de apoyo: 801917).

Al Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Occidente (ITESO), Departamento de Matemáticas y Física, al Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de México, campus Tijuana y a la Universidad Autónoma de Baja California por su colaboración y disposición de equipos de caracterización.

A la Dra. Adriana Cruz Enríquez como mi directora de tesis, por sus conocimientos, experiencia, paciencia, disposición y comprensión a lo largo de este trabajo de investigación.

Al Dr. José de Jesús Campos Gaxiola por sus conocimientos y apoyo constante en este trabajo.

Al Dr. Héctor José Peinado Guevara por proporcionarme material de experimentación (muestras de agua de pozo) de gran importancia para la investigación.

A la Dra. Yenni Velázquez Galván por su apoyo, disposición y experiencia en el análisis e interpretación de resultados de la caracterización por microscopía electrónica de barrido.

Al Dr. Sergio Pérez Sicaños por su apoyo en la caracterización por espectroscopia de infrarrojo.

A los sinodales, miembros del comité evaluador, el Dr. José de Jesús Campos Gaxiola, la Dra. Laura Ceballos Mendivil, el Dr. Héctor José Peinado Guevara y el Dr. Joaquín Flores Valenzuela por su experiencia, orientación y disposición durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

DEDICATORIA

A mis padres, Amalia García Villegas y Rafael Luis Rosas López y hermanos, María Inés Rosas García y Jesús Rafael Rosas García por su amor y apoyo durante cada proyecto en mi vida.

A mi novio, Martín Quintero Briceño por su impulso, amor y comprensión en cada una de mis metas.

A mi amiga Alejandra Yadira Delgado Zavala por su cariño, apoyo y paciencia a lo largo de esta etapa de mi vida.

A la Dra. Adriana Cruz Enríquez y el Dr. José de Jesús Campos Gaxiola por su sabiduría, paciencia y disposición en todo este gran proceso.

A mis compañeras y todas las personas que en algún momento fueron guía y apoyo para alcanzar esta meta en mi vida.

RESUMEN

Sensor colorimétrico a base de nanopartículas de plata funcionalizadas con ácido 8-aminooctanoico para la detección de aniones en medio acuoso.

El desarrollo de sensores colorimétricos basados en nanopartículas metálicas funcionalizadas aplicadas para la detección de iones en aguas contaminadas es un método importante debido a sus valiosas propiedades como: efecto plasmónico, alta sensibilidad y rápida detección de ciertos tipos de analitos.

En este trabajo se desarrolló un sensor colorimétrico basado en nanopartículas de plata (AgNPs) funcionalizadas con el ácido 8-aminooctanoico (AAO), denominadas **AgNPs-AAO**, este sensor es altamente confiable y selectivo para la detección del anión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en medio acuoso, con un límite de detección de $\text{LD} = 6.82 \text{ mg/L}$, sin interferencia de otros aniones: PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , CO_3^- , AcO^- y N_3^- . El resultado de la detección se monitoreo por el cambio de color visual de la dispersión coloidal y por espectroscopia UV-Vis.

La detección del anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se realizó a temperatura ambiente (25°C) y en un medio acuoso básico (pH 8). El máximo de absorción de la banda SPR de **AgNPs-AAO** con la adición del anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ mostró un desplazamiento de 392 a 370 nm y la formación de un nuevo pico a 558 nm, además, la dispersión coloidal cambió de amarillo a rosa-marrón en un período de tiempo de aproximadamente 15 minutos. La interacción ocurrió por atracción electrostática entre el grupo amina de **AgNPs-AAO** y el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y la formación del complejo $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

El sensor colorimétrico **AgNPs-AAO** se puede utilizar para detectar aniones de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en aguas superficiales y aguas subterráneas.

Palabras clave: nanopartículas de plata, ácido 8-aminooctanoico, sensor colorimétrico, detección de aniones.

ABSTRACT

Colorimetric sensor based on silver nanoparticles (AgNPs) functionalized with 8-animooctanoic acid for the detection of anions in aqueous medium.

The development of colorimetric sensors based on functionalized metallic nanoparticles applied for sensing ions in polluted waters is an important method because of its valuable properties: plasmonic effect, high sensitivity, and a fast detecting of analytes.

In the present study, it was developed a colorimetric sensor based on silver nanoparticles (AgNPs) functionalized with 8-animooctanoic acid (AAO), named **AgNPs-AAO**, this sensor is a highly reliable and selective for detecting dichromate anion ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) in aqueous medium, obtaining a detection limit of $\text{LOD} = 6.82 \text{ mg/L}$; no interferences of others anions (PO_4^{2-} , SO_4^{3-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , CO_3^- , AcO^- and N_3^-) were observed. The detection result was monitored with the color change of the colloidal dispersion through the naked eye and UV-Vis spectroscopy.

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ detection was performed at room temperature (25°C) and was carried out on a basic aqueous medium (pH 8). The maximum absorption of SPR band of **AgNP-AAO** with the addition of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ had a peak shift from 392 to 370 nm and the formation of a new peak found at 558 nm, besides, the color change of the colloidal solution passing from yellow to a pink-brown within a time period of approximately 15 minutes. The attraction occurred by electrostatic attraction between the amine group of **AgNPs-AAO** and the $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anions and the formation of the complex $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

The colorimetric sensor **AgNPs-AAO** can be used for detecting $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in surface and underground waters.

Keywords: silver nanoparticles, 8-amiooctanoico acid, colorimetric sensor, anion detection.

OBJETIVOS

Objetivo General

- Diseñar un sensor colorimétrico a través de la síntesis y la funcionalización de nanopartículas de plata (AgNPs) para la detección de aniones de interés ambiental en medio acuoso.

Objetivos Específicos

- Sintetizar y funcionalizar AgNPs con el ácido 8-aminooctanoico (**AAO**) para obtener el sistema **AgNPs-AAO**.
- Caracterizar el sistema **AgNPs-AAO** por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) para obtener las bandas características de sus enlaces, por espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis) para determinar su banda de plasmón superficial (SPR) y por microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar su tamaño, forma y distribución.
- Evaluar el efecto del pH en el sistema **AgNPs-AAO**.
- Calibrar el sistema **AgNPs-AAO** en el medio de pH determinado.
- Determinar las condiciones para la detección de los aniones de interés ambiental: fosfato (PO_4^{3-}), sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), cloruro (Cl^-), fluoruro (F^-), carbonato (CO_3^{2-}), acetato (AcO^-), azida (N_3^-) y dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en el medio de pH determinado con el sistema **AgNPs-AAO**.
- Determinar los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) del sistema **AgNPs-AAO**.
- Analizar muestras de agua de grifo y pozo con el sistema **AgNPs-AAO**.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Antecedentes y estado del arte.....	2
2. ASPECTOS TEÓRICOS.....	6
2.1. EL agua como recurso vital y su contaminación por metales pesados	6
2.2. Normas y regularizaciones para uso y consumo de agua en México	8
2.3. Metales pesados	12
2.3.1. Fuentes de metales pesados.....	12
2.3.2. Metales pesados en el medio ambiente	13
2.3.3. Metales pesados en los humanos.....	14
2.4. Cromo	14
2.5. Reconocimiento de iones	15
2.6. Nanociencia y nanotecnología.....	16
2.6.1. Nanomateriales.....	16
2.6.2. Nanopartículas metálicas.....	17
2.6.3. Resonancia de plasmón superficial (SPR)	19
2.7. Coloides	20
2.8. Sensores colorimétricos	20
2.9. Radiación electromagnética.....	21
2.9.1. Interacciones de la radiación electromagnética.....	21
2.10. Color.....	22
2.11. Técnicas de caracterización.....	23
2.11.1. Espectroscopia de ultravioleta visible (UV-Vis).....	23

2.11.2.	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	26
2.11.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	30
2.12.	Calibración de un método analítico.....	31
2.12.1.	Método de mínimos cuadrados.....	32
2.12.2.	Método de adición de estándares.....	32
2.12.3.	Ley de Beer.....	33
2.13.	Parámetros de calidad para métodos analíticos.....	34
2.13.1.	Sensibilidad	34
2.13.2.	Selectividad	34
2.13.3.	Intervalo dinámico lineal	34
2.13.4.	Límite de detección y límite de cuantificación.....	35
2.14.	Interferencia	36
2.15.	Soluciones reguladoras.....	36
2.16.	Fuerzas intermoleculares.....	37
3.	METODOLOGÍA.....	39
3.1.	Material requerido.....	39
3.2.	Infraestructura.....	39
3.2.1.	Laboratorio y equipos.....	39
3.3.	Técnicas de caracterización	40
3.3.1.	Espectroscopía de Ultravioleta Visible (UV-Vis).....	40
3.3.2.	Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR).....	40
3.3.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	40
3.4.	Experimentación	40
3.4.1.	Síntesis y funcionalización de AgNPs	40
3.4.2.	Calibración de AgNPs-AAO.....	42

3.4.3.	Efecto del pH en la estabilidad de AgNPs-AAO	43
3.4.4.	Selectividad de AgNPs-AAO.....	44
3.4.5.	Interferencia en la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	45
3.4.6.	Selectividad de AgNPs-AAO en muestras reales	46
3.4.7.	Tiempo de reacción en la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	46
3.4.8.	Límites de detección (LD) y de cuantificación (LC)	46
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
4.1.	Síntesis y funcionalización de AgNPs	47
4.1.1.	Caracterización por UV-Vis y color de las dispersiones.....	47
4.1.2.	Caracterización por FT-IR	48
4.1.3.	Caracterización por SEM	49
4.2.	Calibración de AgNPs-AAO.....	51
4.2.1.	Caracterización de las dispersiones por UV-Vis.....	51
4.2.2.	Curva de calibración.....	52
4.3.	Estabilidad de AgNPs-AAO	53
4.3.1.	Efecto del pH en la estabilidad de AgNPs-AAO	53
4.4.	Selectividad de AgNPs-AAO por diferentes aniones	55
4.4.1.	Selectividad de AgNPs-AAO en medio ácido	55
4.4.2.	Selectividad de AgNPs-AAO en medio básico.....	57
4.5.	Caracterización por SEM de AgNPs-AAO + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	61
4.6.	Mecanismo de detección de AgNPs-AAO hacia $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	64
4.7.	Calibración AgNPs-AAO + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	64
4.7.1.	Curva de calibración.....	64
4.8.	Límite de detección (LD) y de cuantificación (LC) de AgNPs-AAO + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$...	65
4.9.	Tiempo de reacción en la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por AgNPs-AAO	66

4.10.	Interferencia en la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por AgNPs-AAO	67
4.10.1.	Caracterización de las dispersiones por UV-Vis	67
4.10.2.	Respuesta colorimétrica de las dispersiones AgNPs-AAO en la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	68
4.11.	Selectividad de AgNPs-AAO en muestras reales por el método de adiciones estándar	69
4.11.1.	Calibración, método de adiciones estándar	72
5.	CONCLUSIONES.....	74
6.	TRABAJO A FUTURO	76
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Parámetros y límites permisibles de la calidad del agua potabilizada [31].	8
Tabla 2: Límites permisibles de la calidad del agua [32].	9
Tabla 3: Límites permisibles de contaminantes de descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado municipal [36].	11
Tabla 4: Relación entre la longitud de onda absorbida, el color absorbido y el color transmitido [62].	23
Tabla 5: Tabla de correlación infrarroja [64].	29
Tabla 6: Soluciones utilizadas en el proceso de síntesis y funcionalización de las AgNPs.	41
Tabla 7: Soluciones empleadas en la preparación de las soluciones reguladoras.	43
Tabla 8: Aniones evaluados en medio ácido en solución reguladora de NaOH, 0.01 M.	44
Tabla 9: Aniones evaluados en medio básico con el empleo de soluciones reguladoras de NaAcO 0.02 M.	45
Tabla 10: LD de varios sensores para la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Distribución de agua en el mundo [27].	7
Figura 2: Fuentes principales de metales pesados [41].	13
Figura 3: Alteraciones en el medio ambiente y la salud humana por metales pesados [41].	14
Figura 4: Clasificación de partículas de menor tamaño.	16
Figura 5: Ejemplos de nanomateriales 0D, 1D y 2D [52].	17
Figura 6: Representación del fenómeno de resonancia de plasmón superficial (SPR) [54].	19
Figura 7: Coloración de los coloides de plata, oro y cobre correspondientes a sus bandas de absorción.	19
Figura 8: Espectro electromagnético [58].	21
Figura 9: Rueda cromática de pintor, representación de los colores complementarios y las longitudes de ondas correspondientes a cada color [57].	23
Figura 10: Espectrofotómetro UV-Vis de un solo haz [12].	24
Figura 11: Espectrofotómetro UV-Vis de dos rayos [12].	25
Figura 12: Espectrofotómetro UV-Vis de doble haz en el tiempo [12].	25
Figura 13: Cambios de absorbancia y longitud de onda en un espectro UV-Vis [65].	26
Figura 14: Espectrofotómetro IR dispersivo [64].	27
Figura 15: Espectrofotómetro FT-IR [64].	28
Figura 16: Microscopio electrónico de barrido [65].	31
Figura 17: Representación de la calibración de un método analítico.	32
Figura 18: Síntesis y funcionalización de las AgNPs mediante el método de reducción química, A) espectros UV-Vis de AgNPs-Citrato y AgNPs-AAO y B) dispersiones de AgNPs-Citrato y AgNPs-AAO .	47
Figura 19: Funcionalización de AgNPs-Citrato , espectros FT-IR de AAO y AgNPs-AAO .	48
Figura 20: Síntesis y funcionalización de las AgNPs por SEM. A) Micrografía, B) análisis EDS y C) histograma de frecuencias del tamaño de las AgNPs.	50
Figura 21: Síntesis y funcionalización de las AgNPs por SEM, mapeo de las AgNPs.	51
Figura 22: Calibración de AgNPs-AAO por el método de mínimos cuadrados, A) espectros de UV-Vis de las dispersiones con volúmenes crecientes de AgNPs-AAO y B) coloración de las dispersiones con volúmenes crecientes de AgNPs-AAO .	52

Figura 23: Curva de calibración de AgNPs-AAO mediante el método de mínimos cuadrados.	53
Figura 24: Efecto del pH en la estabilidad de AgNPs-AAO , formada por los espectros de UV-Vis y la coloración de las dispersiones de AgNPs-AAO (referencia) y A) AgNPs-AAO + soluciones reguladoras de pH 4-11 (NaOH, 0.10 M), B) AgNPs-AAO + solución reguladora de pH 6 (NaOH, 0.01 M), C) AgNPs-AAO + soluciones reguladoras de pH 6-9 (NaAcO, 0.01 M) y D) AgNPs-AAO + soluciones reguladoras de pH 4-11 (NaAcO, 0.02 M).	54
Figura 25: Estabilidad del sistema AgNPs-AAO frente al pH mediante la relación de la absorbancia (389 nm) y el uso de soluciones reguladoras de NaAcO a 0.02 M en el intervalo de pH de 4-11.	55
Figura 26: Espectros UV-vis del análisis de la selectividad de AgNPs-AAO en medio acuoso ácido (pH 6) hacia los aniones PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- y CO_3^{2-} , y la respuesta de la coloración de las dispersiones: AgNPs-AAO (referencia) y AgNPs-AAO + concentraciones crecientes de: A) PO_4^{3-} , B) SO_4^{2-} , C) NO_3^- , D) Cl^- , E) F^- y F) CO_3^{2-}	56
Figura 27: Espectros UV-vis del análisis de la selectividad de AgNPs-AAO en medio acuoso básico (pH 8) hacia los aniones PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , formada por los espectros UV-Vis y la respuesta de la coloración de las dispersiones: AgNPs-AAO (referencia) y AgNPs-AAO + concentraciones crecientes de: A) PO_4^{3-} , B) SO_4^{2-} , C) NO_3^- , D) Cl^- , E) F^- y F) CO_3^{2-}	58
Figura 28: Espectros UV-vis del análisis de la selectividad de AgNPs-AAO en medio acuoso básico (pH 8) hacia los aniones AcO^- , N_3^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, formada por los espectros UV-Vis y la respuesta de la coloración de las dispersiones: AgNPs-AAO (referencia) y AgNPs-AAO + concentraciones crecientes de: G) AcO^- , H) N_3^- e I) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	59
Figura 29: Selectividad de AgNPs-AAO en medio acuoso básico (pH 8) hacia los aniones PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , AcO^- , N_3^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, en un mismo espectro UV-Vis.	60
Figura 30: Espectros UV-Vis y coloración de las dispersiones: AgNPs-AAO (referencia, AgNPs-AAO + concentraciones crecientes de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y AgNPs-AAO + 45.71 mg/L de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ después de 3 días de preparación.	61
Figura 31: Selectividad del sistema AgNPs-AAO hacia el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en medio acuoso básico, SEM, A) micrografía y B) análisis EDS.	62

Figura 32: Selectividad del sistema AgNPs-AAO hacia el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en medio acuoso básico, SEM.....	63
Figura 33: Representación esquemática de la detección del anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por medio del sistema AgNPs-AAO	64
Figura 34: Curva de calibración de AgNPs-AAO + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ mediante el método de mínimos cuadrados.....	65
Figura 35: Tiempo de reacción para la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ mediante la relación de absorbancia (A 558/392 nm) y el tiempo transcurrido (0-20 minutos) después de la preparación de la dispersión de AgNPs-AAO + 45.71 mg/L $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	67
Figura 36: Interferencia de los iones: F^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , AcO^- y N_3^- con el sistema AgNPs-AAO + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ analizada por espectroscopía de UV-vis, A) referencia + cada anión y B) referencia + todos los aniones mezclados y referencia + todos los aniones mezclados excepto F^- y CO_3^{2-}	68
Figura 37: Interferencia en medio acuoso básico (pH 8) de los iones: F^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , AcO^- y N_3^- con el sistema AgNPs-AAO + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ determinada por el color de las dispersiones, A) referencia, B) referencia + todos los aniones mezclados y C) referencia + todos los aniones mezclados excepto F^- y CO_3^{2-}	68
Figura 38: Selectividad de AgNPs-AAO en medio básico (pH 8) en las muestras reales: agua de grifo, agua de pozo: ejido 1 y agua de pozo: ejido 2. Espectros UV-Vis y coloración de AgNPs-AAO (referencia) y de AgNPs-AAO + cada muestra real.....	69
Figura 39: Selectividad del sistema AgNPs-AAO en medio básico (pH 8) hacia el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en muestras reales: agua de grifo, agua de pozo: ejido 1 y agua de pozo: ejido 2, formada por AgNPs-AAO + cada muestra real (referencia) y AgNPs-AAO + cada muestra real + concentraciones crecientes de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, A) espectros de UV-Vis y B) coloración de las dispersiones.....	71
Figura 40: Calibración del sistema AgNPs-AAO para la detección del anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en muestras reales, mediante el método de adiciones estándar, formada por A) agua de grifo B) agua de pozo: ejido 1 y C) agua de pozo: ejido 2.....	73

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

Los metales pesados son contaminantes que tienen densidad superior a 5 g/cm^3 , los más comunes son mercurio (Hg), plomo (Pb), cadmio (Cd), cobre (Cu), manganeso (Mn), zinc (Zn), aluminio (Al) y cromo (Cr) [1], éste último se encuentra principalmente en los estados de oxidación $3+$ y $6+$, sin embargo, la toxicidad del Cr^{6+} se encuentra muy por encima [2] y está disponible en forma de iones como el dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) que es utilizado para trabajos industriales de galvanoplastia, metalurgia, producción de pigmentos, conservación de madera, etc. [3] y puede ser liberado al medio a través de aguas residuales industriales, lo que resulta tóxico para el ambiente y la salud humana, ya que el 80% del agua contaminada se descarga sin tratar y provoca que los metales pesados se acumulen en los recursos hídricos (aguas superficiales, acuíferos, manto freático, etc.) y el suelo lo que conduce a alteraciones en los ecosistemas como transferencia trófica, muerte en la población de peces, disminución de la diversidad, variaciones en el rendimiento de cultivos, entre otros, además el consumo de productos y agua contaminada provoca enfermedades graves como nefropatía y cáncer de pulmón cuando entran en contacto con tejidos y órganos, por lo que es importante detectar trazas de metales pesados con precisión [2,4,5], por ello se han desarrollado y aplicado técnicas para su reconocimiento y remoción en el agua, algunas de ellas son fotocatalisis, detección electroquímica, tratamiento biológico, quimioluminiscencia, entre otras, sin embargo, muchas de éstas requieren una preparación complicada o de equipos operadores de alto costo [6], mientras que los sensores colorimétricos son alternativas más rápidas, fáciles y accesibles, especialmente los elaborados con nanopartículas (NPs) de plata (AgNPs), bastante utilizadas por sus propiedades y características [7] como la banda de plasmón superficial (SPR) que produce en conjunto con otros factores (la forma, el tamaño, el estado de agregación y la química del medio de las AgNPs) los colores vibrantes de la Ag en suspensión, antes y después de la detección, además la superficie de las AgNPs es fácilmente modificable (funcionalización), en este proceso se requieren moléculas o compuestos capaces de unirse a la parte metálica y al analito de interés, que pueden ser vitaminas, ácidos, polímeros, aminoácidos, entre otros [8–10]. Un ejemplo de estos últimos es la molécula ácido 8-aminooctanoico (**AAO**), que resulta útil para el reconocimiento de iones debido a su estructura, que contiene una cadena alifática de ocho carbonos (por su longitud favorece la

dispersión de las AgNPs antes de la detección), un ácido carboxílico (capaz de unirse a la superficie de las AgNPs) y un grupo amina (puede interactuar con el analito mediante fuerzas de atracción electrostáticas) [11]; otro factor importante en estas técnicas es el potencial de Hidrógeno (pH) que influye en la estabilidad del sensor y la detección (puede ocurrir en medio ácido, neutro o básico), por lo que se utilizan soluciones reguladoras (combinación de un ácido y su base conjugada), para proporcionar resistencia a los cambios de pH cuando en el proceso de detección es necesario diluir o agregar otros ácidos o bases, la elección de sus componentes es importante puesto que en algunos casos interactúan con el sistema o el analito y provocan alteraciones en la señal SPR [8,12].

Las técnicas utilizadas para la caracterización de sensores colorimétricos son: espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis) para identificar la longitud de onda al máximo de absorción, los cambios de absorbancia y la formación de nuevas bandas, espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) para comparar los enlaces en el sistema antes y después de los procesos de funcionalización y detección y microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar la forma, el tamaño y la distribución de las NPs [13].

1.2. Antecedentes y estado del arte

Esta área de estudio ha reportado una amplia gama de trabajos sobre la detección de contaminantes en el agua, los cuales contribuyeron en el desarrollo de esta investigación, por lo que en este apartado se describen diversas aportaciones sobre la elaboración de sensores dirigidos a la detección de iones en medio acuoso.

Nanopartículas de oro (AuNPs) modificadas con ácido 4-mercaptofenilborónico (**AuNPs-MPBA**) se utilizaron para la detección del anión fluoruro (F^-), en el proceso de selectividad se añadieron concentraciones crecientes del analito (10-30 μM) al sistema **AuNPs-MPBA**, lo que provocó la disminución progresiva de la absorbancia y un cambio de rojo a azul oscuro en las dispersiones en 30 s por efecto de la agregación provocada por las interacciones entre F^- y **MPBA**, se obtuvo un $LD = 3.57 \times 10^{-7}$ M [14]. La funcionalización de AuNPs con arsenazo 3 (**AuNPs-AZ**) se empleó como sensor del ion uranilo (UO_2^{2+}) en el laboratorio y en muestras de aguas subterráneas y de lagos. Para el análisis se prepararon muestras con concentraciones diferentes del ion en estudio y se mantuvieron a temperatura ambiente durante 10 minutos antes de registrar los resultados de la coloración y la absorción, las bandas

exhibieron un desplazamiento batocrómico y un cambio de rojo a azul atribuido a la formación de complejos entre arsenazo 3 y UO_2^{2+} , con un LD = 0.081 μM [15]. Este tipo de nanopartículas también se han modificado con el ácido 11-mercaptoundecilfosfónico (**AuNPs-MPA**) y fueron selectivas para el ion Cr^{3+} debido a la longitud de la cadena del ligando que favoreció el alojamiento de un mayor número de iones de Cr^{3+} en el sistema, a través de fuerzas electrostáticas, lo que originó un cambio en las dispersiones de rojo a azul y mostró un desplazamiento batocrómico en las bandas de absorción, con un LD = 9 μM [16]. El uso de derivado de timina en la funcionalización de AuNPs (**AuNPs-N-T**) reveló la presencia de Cr^{3+} en medio acuoso neutro, el aumento gradual de la concentración del ion (0.5 a 2.5 μM) originó cambios colorimétricos en las dispersiones de rojo a azul y cambios en las bandas de absorción por la formación de una nueva banda a 630 nm, además se obtuvo un coeficiente de correlación $R^2 =$ de 0.987 y un LD = 0.03 μM [2].

AgNPs funcionalizadas con melamina (**AgNPs-MA**) como sensor colorimétrico detectaron iones de Hg^{2+} , la síntesis se realizó mediante el método de reducción química y la funcionalización consistió en agregar a las AgNPs, 500.0 mL de **MA** en solución (1.0 mM) y en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente [17]. La modificación de las AgNPs con triazol y cisteína (**AgNPs-triazol**, **AgNPs-cisteína**) fue favorable para el reconocimiento de los iones Hg^{2+} , Cd^{2+} , H_2PO_4^- y HSO_4^- en medio acuoso a pH 7.8, lo que provocó un cambio en las dispersiones de rosa a marrón [18], además la cisteína utilizada en otras investigaciones (**Cys-AgNPs**), detectó iones de Hg^{2+} con un LD = 49.39×10^{-9} y poca interferencia en la absorbancia con la adición de otros metales (C, Zn, Cu, Cd y Cr), la detección se observó por el cambio el color de las dispersiones de amarillo a incoloro en un tiempo de reacción aproximado de 5 min, las bandas de absorción mostraron un efecto hipocrómico y un desplazamiento hipsocrómico, este desplazamiento ocurrió por la adición de los iones de Hg^{2+} al sistema **Cys-AgNPs**, que redujeron el diámetro y la distancia entre las AgNPs, lo que causó la disminución de la longitud de onda, debido a la diferencia en el potencia estándar de reducción (PER), + 0.85 V para Hg^{2+} y 0.80 V para la Ag: cuando los iones se agregan, el agente estabilizante (cisteína) aumenta la atracción electrostática-iónica entre las AgNPs y los iones metálicos, el metal pesado sufre una reacción redox con el núcleo de la Ag^0 , que desplaza a los agentes estabilizantes, la presencia del aminoácido (cisteína) es responsable estas reacciones redox [19]. El uso de polietilenglicol-400 (**AgNPs-PEG 400**) en la

funcionalización fue selectivo para el ion F^- en medio acuoso, la detección se comprobó por el cambio instantáneo de la solución de amarillo a incoloro y el desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción de 416 a 650 nm, además, se obtuvo un $R^2 = 0.95$ y un LD = 0.098 ppm [20]. Se han modificado también AgNPs con clortetraciclina (**AgNPs-CTC**) y fueron selectivas para iones Y^{3+} en medio acuoso básico a pH 7.3, la detección se llevó a cabo a nivel laboratorio y con muestras de agua reales (agua y suero), la unión de **AgNPs-CTC** con Y^{3+} produjo un color rojo en el sistema como resultado de la agregación de **AgNPs-CTC**, y se obtuvo un LD = 57.7 nM [21]. Las AgNPs se han utilizado también, para detectar otro tipo de contaminantes como pesticidas y fármacos [22], por ejemplo, el uso de quercetagina (**Qt**) en la funcionalización resultó selectivo para la amoxicilina, incluso en presencia de otros fármacos se observó un cambio de amarillo a rojo instantáneamente y las bandas de absorción presentaron un desplazamiento batocrómico, y se obtuvo un LD = 4.46 μ M [23].

El Cr en medio acuoso se ha detectado mediante fotocatalisis, detección electroquímica, tratamiento biológico y quimioluminiscencia, sin embargo, la mayoría de estas técnicas requieren de una preparación complicada o de equipos operadores de alto costo. [6]. En una investigación sobre AgNPs funcionalizadas con polivinilpirrolidona (**AgNPs-PVP**) se detectó Cr^{6+} en un medio de pH 5.5 mediante la coordinación con **PVP**, se observó un cambio de color en el sistema de amarillo brillante a naranja y en las bandas de absorción un efecto hipercrómico en el máximo y la aparición de una nueva banda a 530 nm, el sistema cambió de aspecto disperso a aglomerado según las imágenes de TEM y el tamaño de las NPs varió de 17 a 58 nm, se obtuvo una relación lineal $R^2 = 0.9972$ y un LD = 34 nM [24]. El uso del extracto de la fruta *duranta erecta* para la estabilización (**AgNPs-D**), logró detectar $Cr_2O_7^{2-}$ en medio acuoso, se utilizaron 1.5 mL de **AgNPs-D** y diferentes concentraciones del anión (10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm) que mostraron una detección visual de precipitación de las AgNPs, un desplazamiento hipsocrómico en las bandas SPR de 451 a 372 nm, un nuevo pico a 261 nm y el aumento de la absorbancia con el aumento de la concentración de $Cr_2O_7^{2-}$, la detección se atribuyó a las diferencias en el valor PER, + 1.33 V para $Cr_2O_7^{2-}$ y + 0.80 V para Ag, ya que los metales con un alto valor de PER actúan como excelentes agentes oxidantes, de tal manera que el anión mostró gran afinidad por la superficie de las AgNPs y desplazó a la molécula funcionalizante, esto se comprobó por DRX de polvo que mostró la formación

del complejo $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. El estudio de SEM AgNPs esféricas y dispersas con tamaño entre 26-35 nm antes de la detección y una agregación clara después de la adición de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ además, se obtuvo un $R^2 = 0.924$ y un LD = 0.5 ppm [25]. La modificación y estabilización con ácido tartárico (**AgNPs-TA**) determinó la presencia de Cr total en medio acuoso neutro a temperatura ambiente, el Cr^{3+} se agregó sin modificar su estado de oxidación mientras que el Cr^{6+} se redujo a Cr^{3+} para formar un complejo estable con ácido ascórbico, la detección se comprobó por el cambio en las dispersiones de amarillo a rojo y el desplazamiento batocrómico de la absorbancia de 395 a 530 nm, se obtuvieron las relaciones lineales de $R^2 = 0.996$ y $R^2 = 0.995$ y LD = 2 $\mu\text{g/L}$ y LD = 3 $\mu\text{g/L}$ para Cr^{3+} y Cr^{6+} respectivamente, se probaron también otros iones metálicos (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} y As^{3+}) sin embargo, no exhibieron cambios de coloración, además, los resultados de TEM mostraron NPs dispersas antes y aglomeradas después de la adición de Cr [26].

Tomando en consideración que los aminoácidos tienen afinidad por los metales pesados [19] como el Cr^{6+} (presente en la estructura del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y que hasta la fecha esta característica ha sido poco aprovechada, esta investigación consiste en el desarrollo un nuevo sensor colorimétrico a partir de AgNPs funcionalizadas con el ácido 8-aminooctanoico (**AAO**), ya que esta molécula no ha sido utilizada para fines de detección. Se emplea una metodología rápida, sencilla, de bajo costo y accesible que permita detectar el ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en medio acuoso para ser aplicada en muestras reales (grifo y pozo).

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1. EL agua como recurso vital y su contaminación por metales pesados

El agua es el recurso más importante en el planeta, ya que permite el desarrollo de la mayoría de los aspectos ambientales, políticos, sociales y económicos, de los 1400 millones de Km³ de agua que aproximadamente existen el planeta Tierra, el 2.5% se halla como agua dulce y se encuentra concentrada en ríos, lagos, glaciares y acuíferos, además cerca de tres cuartos de agua dulce están comprendidos en los glaciares y mantos de hielo [27]. Por otro lado, en las aguas superficiales se retiene menos del 1% del agua dulce no congelada, sin embargo, los lagos concentran más cantidad de agua que los ríos, los arroyos, los pantanos y los humedales (Figura 1). Sin embargo, la calidad del agua es un aspecto determinante para su uso y la continuidad de los procesos biológicos del planeta, por lo que monitorear sus propiedades físicas, químicas y biológicas es fundamental, algunos parámetros que se determinan son la temperatura, la conductividad, la turbidez, el pH y el oxígeno disuelto, otros análisis se enfocan en los nutrientes, sólidos disueltos totales, metales pesados, patógenos y compuestos orgánicos [27].

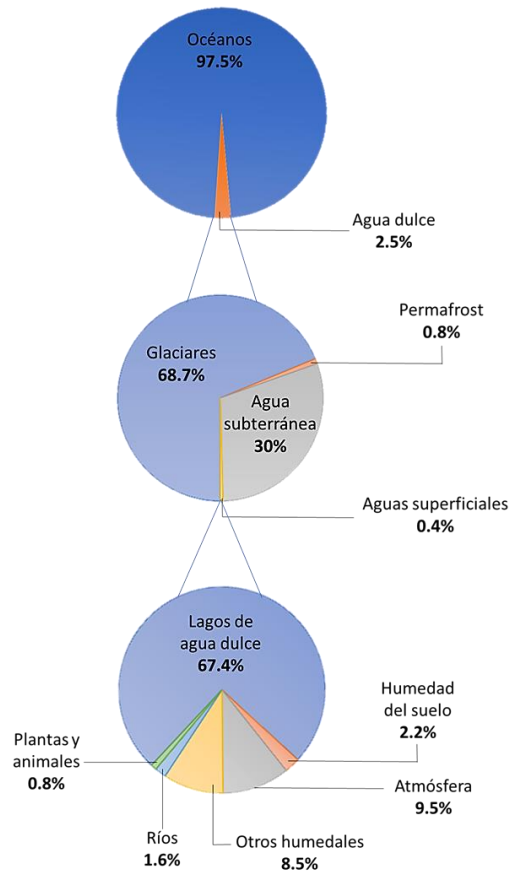


Figura 1: Distribución de agua en el mundo [27].

Una de las principales causas de contaminación del agua es el crecimiento demográfico, que trae consigo la producción desmedida de contaminantes [28]. En el siglo pasado, la población mundial se cuadruplicó y la demanda mundial de agua se multiplicó por siete y ahora se espera que la población mundial crezca casi un 40% en los próximos cuarenta años. Actualmente, la escasez general y la mala calidad de agua se encuentran al borde de la crisis en muchas partes del mundo, según la Organización Mundial de la Salud (OMS), 1.1 millones de personas carecen de acceso a agua potable y 2.6 millones de acceso a un saneamiento adecuado [29]. Los principales contaminantes del agua son los metales pesados que por su naturaleza no biodegradable y no termodegradable, tiene implicaciones potencialmente graves para la salud y el medio ambiente [28,30].

2.2. Normas y regularizaciones para uso y consumo de agua en México

Norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994 “Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”.

El objetivo de la NOM-127-SSA1-1994 establece que “los límites permisibles de calidad que garantizan que el agua será agradable a los sentidos y no causará efectos nocivos a la salud del consumidor, además establece los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano, que deben cumplir los sistemas de abastecimiento públicos y privados o cualquier persona física o moral que la distribuya, en todo el territorio nacional”. La Tabla 1, proveniente de la NOM-127-SSA1-1994, muestra los parámetros y los límites permisibles de calidad del agua una vez potabilizada [31].

Tabla 1: Parámetros y límites permisibles de la calidad del agua potabilizada [31].

Parámetro	Límite permisible (mg/L)
Cloruros (como Cl ⁻)	250.00
Cromo total	0.05
Fluoruros (como F ⁻)	1.50
Nitratos (como N)	10.00
Sulfatos (como SO ₄ ²⁻)	400.00

Nota: Los límites permisibles de metales se refieren a su concentración total en el agua, la cual incluye los suspendidos y los disueltos.

Norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-2021 “Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua”.

El objetivo de la NOM-127-SSA1 establece “los límites permisibles de calidad que debe cumplir el agua para uso y consumo humano, esta norma es de observancia obligatoria en el territorio mexicano para los organismos responsables de los sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados”. Esta norma no es aplicable para aguas residuales tratadas. La Tabla 2, proveniente de la NOM-127-SSA1-202, muestra los límites permisibles de la calidad del agua [32].

Tabla 2: Límites permisibles de la calidad del agua [32].

Parámetros	Límite permisible	Unidades
Aluminio	0.200	mg/L
Arsénico	0.025	mg/L
Bario	1.300	mg/L
Cadmio	0.005	mg/L
Cobre	2.000	mg/L
Cromo total	0.050	mg/L
Hierro	0.300	mg/L
Manganeso	0.150	mg/L
Mercurio	0.006	mg/L
Níquel	0.070	mg/L
Plomo	0.010	mg/L
Selenio	0.040	mg/L

Nota: Los límites permisibles de metales y metaloides se refieren a su concentración total en el agua, incluye los suspendidos y disueltos.

Norma oficial mexicana NOM-179-SSA1-2020 “Agua para uso y consumo humano. Control de la calidad del agua distribuida por los sistemas de abastecimiento de agua”.

El objetivo de la NOM-179-SSA1-2020 establece “las disposiciones sanitarias que deben observar los organismos responsables, a fin de mantener la calidad del agua para uso y consumo humano en los sistemas de abastecimiento de agua” y que “el agua que llega a los humanos siempre debe haber pasado por un tratamiento antes de ser utilizada, esto sin importar la fuente de donde provenga, con el fin de prevenir riesgos a la salud de la población” [33].

Esta norma señala la frecuencia de monitoreo para residuales de la desinfección y microbiológicas en toma domiciliaria o en red de distribución en función del número de habitantes que reciben agua de un mismo sistema de agua [33].

Norma oficial mexicana NOM-230-SSA1-2002 “Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo”.

El objetivo de la NOM-230-SSA1-2002 establece “los requisitos sanitarios que deben cumplir los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua, para preservar la calidad del agua para uso y consumo humano, así como los procedimientos sanitarios para su muestreo” [34].

La NOM-230-SSA1-2002 propone que para reducir los riesgos de enfermedades en la población, el monitoreo de la calidad del agua es clave, y la forma más eficiente para mantener la calidad es mediante el cumplimiento de los límites permisibles, así como inspeccionando las características de construcciones, instalaciones y equipos de las obras hidráulicas que protejan el agua de la contaminación [34].

Norma mexicana NMX-AA-044-SCFI-2014 “Análisis de agua. Medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y residuales tratadas. Método de prueba”.

El objetivo de la NMX-AA-044-SCFI-2014 establece “el método de análisis para la medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y residuales tratadas y es aplicación nacional” y destaca que las sales de cromo hexavalente se utilizan en diversos procesos industriales y que además es el estado de oxidación más tóxico del cromo, por lo cual, esta norma fue establecida exclusivamente para este estado de oxidación [35].

Esta norma establece un método basado en la reacción de Cr^{6+} y 1,5-difenilcarbazida en medio ácido [35].

Norma oficial mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, establece “los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado municipal”.

El objetivo de la NOM-002-SEMARNAT-1996 establece “los límites permisibles para prevenir y controlar la contaminación del agua, además de la infraestructura del sistema y es obligatoria para los responsables de tales descargas”. La Tabla 3, proveniente de la NOM-

002-SEMARNAT-1996, muestra los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado municipal [36].

Tabla 3: Límites permisibles de contaminantes de descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado municipal [36].

Límites máximos permisibles			
Parámetros (mg/L) si no se especifica otro	Promedio mensual	Promedio diario	Instantáneo
Grasas y aceites	50.00	75.00	100.00
Sólidos sedimentables (mL/L)	5.00	7.50	10.00
Arsénico total	0.50	0.75	1.00
Cadmio total	0.50	0.75	1.00
Cianuro total	1.00	1.50	2.00
Cobre total	10.00	15.00	20.00
Cromo hexavalente	0.50	0.75	1.00
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4.00	6.00	8.00
Plomo total	1.00	1.50	2.00
Zinc total	6.00	9.00	12.00

Agencia de Protección Ambiental (EPA, por su sigla en inglés)

La EPA establece estándares exigibles para los contaminantes del agua potable basados en la mejor ciencia disponible para prevenir posibles problemas de salud y establece como nivel máximo de contaminante (MCL) para cromo total 0.1 mg/L, el Cr⁶⁺ y el Cr³⁺ están cubiertos por el estándar de agua potable de cromo total [37].

2.3. Metales pesados

Los metales pesados son metales con densidad superior a 5 g/cm^3 , masa y peso atómico por encima de 20 y son considerados contaminantes altamente tóxicos incluso en concentraciones bajas por su naturaleza no biodegradable y no termodegradable. Se clasifican en esenciales como el cobre (Cu), el hierro (Fe), el magnesio (Mg) y el zinc (Zn) y no esenciales como el cromo (Cr), el níquel (Ni), el plomo (Pb) y el arsénico (As). Todos los metales pesados tienen efectos diferentes en el medio ambiente y la salud humana, algunos pueden afectar el sistema inmunológico de los humanos y de los animales, cambiar los sistemas enzimáticos y genéticos e incluso provocar cáncer [38,39].

2.3.1. Fuentes de metales pesados

Los metales pesados ingresan al medio mediante procesos naturales como la lluvia o la intemperie y por procesos antropogénicos por medio de aguas residuales (principalmente en áreas urbanas e industrias donde hay una mayor tasa de liberación) (Figura 2). Las fuentes principales son la erosión del suelo, la meteorización natural de la corteza terrestre, las erupciones volcánicas, la minería, las escorrentías urbanas, la combustión de fósiles, el uso de insecticidas y pesticidas, la elaboración de termómetros y utensilios, etc. Por lo anterior existen en el medio ambiente, metales pesados naturales, geogénicos, litogénicos y antropogénicos, sin embargo, la proporción de metales pesados antropogénicos ha aumentado globalmente debido a la industrialización y urbanización que en comparación con los metales pesados naturales que tienen una gran capacidad de absorción, los metales pesados antropogénicos muestran energías de enlace más altas y menos capacidad de degradarse [38,40].



Figura 2: Fuentes principales de metales pesados [41].

2.3.2. Metales pesados en el medio ambiente

Los metales pesados son los principales contaminantes del medio ambiente, que, por su naturaleza no biodegradable, son persistentes en la naturaleza y se pueden acumular en células y tejidos de organismos vivos (animales y plantas), en cuerpos de agua y en el suelo (Figura 3). Cuando se alojan en organismos vivos, su toxicidad se magnifica en los niveles tróficos posteriores y conducen a mutaciones a un ritmo muy alto, lo que puede desencadenar efectos nocivos a nivel genético. Su acumulación en sistemas acuáticos y el suelo provoca gran grado de contaminación e incluso la desaparición de los ecosistemas [38,40,42]. La fuente principal de su entrada a los cuerpos de agua proviene de diversas descargas industriales, como revestimiento y acabado de metales, plomería, petroquímica, pesticidas, quema de carbón, fabricación de baterías, industrias de pintura y papel, etc. [10].

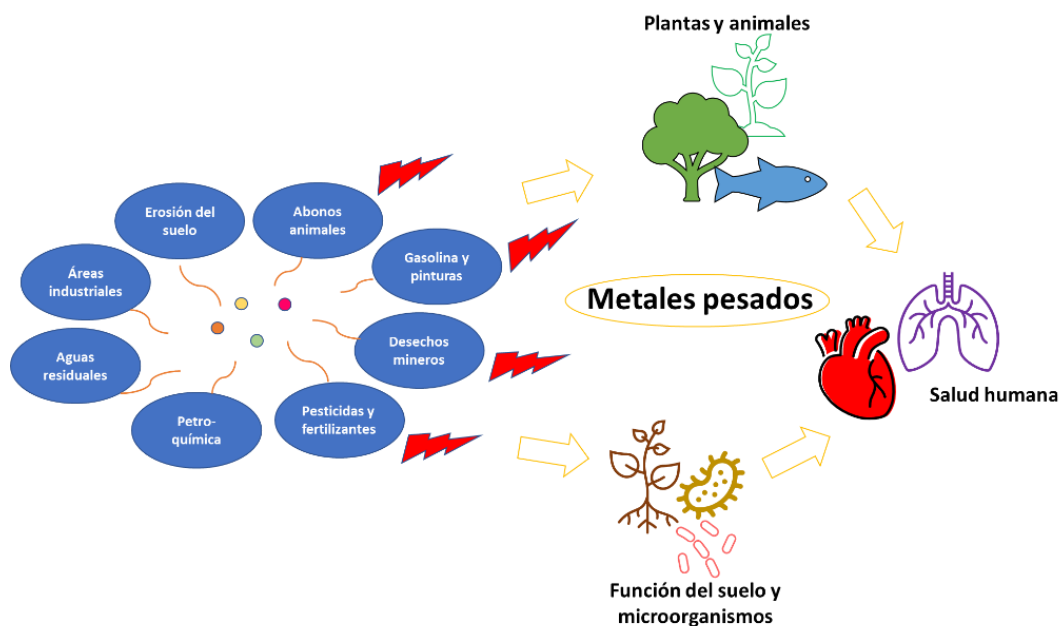


Figura 3: Alteraciones en el medio ambiente y la salud humana por metales pesados [41].

2.3.3. Metales pesados en los humanos

Los metales pesados pueden entrar en contacto con el ser humano a través del aire, el agua, los alimentos (cereales, verduras, mariscos, etc.) o por absorción a través de la piel [38,40]. Los períodos prolongados de exposición a metales pesados provocan daños a nivel muscular, físico y neurológico y pueden causar trastornos como el Alzheimer (trastorno cerebral), el Parkinson (trastorno cerebral degenerativo), la distrofia muscular (debilidad del músculo esquelético) y esclerosis múltiple (trastorno del sistema nervioso que afecta el cerebro y la médula espinal), insuficiencia renal, trastornos del sistema inmunológico, debilidad muscular, parálisis de extremidades, problemas cardiovasculares, etc. [10,42]. Los metales pesados también pueden entrar al cuerpo humano mediante el humo del tabaco, que al inhalarlo ingresan a la sangre desde los pulmones y luego, a través de la acción del oxígeno, se transfieren a las diferentes partes del cuerpo [38].

2.4. Cromo

El cromo (Cr) es un elemento químico presente en la naturaleza, principalmente en rocas, se clasifica como metal de transición, su número atómico es 24, se encuentran en el grupo 6B de la tabla periódica, tiene densidad de 7.18 g/cm^3 , peso atómico de 51.996 g/mol y puede formar iones con los estados de oxidación $2+$, $3+$ y $6+$, los cuales exhiben diversos colores; Cr^{2+} negro, Cr^{3+} verde y Cr^{6+} naranja [43]. Este metal fue descubierto por el francés Louis

Nicolas Vauquelin, en 1797, como parte de un mineral siberiano llamado crocoita (PbCrO_4) y el año siguiente, el cromo fue aislado por reducción de carbón vegetal [40,44].

El Cr se utiliza en una gran cantidad de actividades industriales, principalmente en la formación de aleaciones no ferrosas, el revestimiento plástico, la galvanoplastia de metales, la conservación de madera, el curtido y acabado de cueros, la elaboración de pigmentos, adhesivos, catalizadores y vidrio coloreado [39,44,45]. Además, se utiliza en procedimientos médicos, por ejemplo, el Cr^{3+} en bajas concentraciones tiene importancia en el metabolismo humano para la tolerancia de glucosa, pero a concentraciones mayores al igual que el Cr^{6+} puede ocasionar graves problemas en la salud humana y el medio ambiente; el ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ion de Cr^{6+}) es una de las especies de iones tóxicos más peligrosos que se encuentran en la naturaleza, incluso en concentraciones menores a ppm, se utiliza en grandes cantidades en las industrias de recubrimientos, curtido de cuero, teñido, etc., los residuos de estas industrias por lo general se descargan en cuerpos de agua, de manera que aumenta la contaminación de los recursos hídricos y provoca la acumulación de este contaminante a lo largo de la cadena alimenticia, lo que representa un grave peligro para todos (el límite permisible para la descarga industrial de Cr^{6+} se encuentra entre 0.05-0.1 mg/L en diferentes países, [46]) [47]. Los efectos en la salud van desde ulceración de la piel y trastornos respiratorios hasta cáncer local y general como dermatitis irritativa, dermatitis alérgica, corrosión de tabique nasal, asma bronquial, cáncer de pulmón y el daño renal. Y en el ambiente, desde la disminución en la población de peces hasta la destrucción de ecosistemas completos [40,44].

Las proyecciones realizadas en el Informe sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo de las Naciones Unidas estiman que casi 6 000 millones de personas en todo el mundo sufrirán la escasez de suministros de agua limpia para 2050 [47].

2.5. Reconocimiento de iones

La contaminación por metales pesados a causa de la expansión económica y social es un problema creciente en el mundo, por lo que el desarrollo y aplicación de nuevas técnicas de identificación de contaminantes y de remediación ambiental es de gran importancia. La identificación de estos contaminantes es difícil porque a menudo son incoloros e inodoros [29,38]. Se han reportado diversos métodos para el reconocimiento de estos iones a través de

sensores luminiscentes, complejos metálicos, separación de membranas, biosíntesis de NPs, entre otros, sin embargo, aunque algunos de esos métodos brindan límites de detección muy bajos, presentan baja sensibilidad, estabilidad química lenta, requieren expertos capacitados para completar operaciones complicadas, uso de instrumentos voluminosos, que son de alto costo, inconvenientes e inviables para la medición in situ [3,45]. Durante la última década, la nanotecnología ha incorporado a la detección de este tipo de contaminantes, sensores colorimétricos a base de nanopartículas metálicas que exhiben mejores propiedades en comparación con partículas de mayor tamaño [22,29].

2.6. Nanociencia y nanotecnología

La nanociencia es el área que estudia los fenómenos que ocurren a escala nano, es decir entre 1-100 nm (Figura 4), (el prefijo nano se refiere al nanómetro que corresponde a la billonésima parte de un metro, $1 \times 10^{-9} \text{m}$) y la nanotecnología estudia el diseño y la aplicación de los nanomateriales representados como estructuras, sistemas o dispositivos. Estas dos áreas comprenden un amplio campo de aplicación en disciplinas como la química, la física, la medicina, la ingeniería, la biología, la nanoelectrónica, la seguridad nacional y el cuidado ambiental [48–50].

La nanotecnología se interesa en aquellos nanomateriales que presentan propiedades diferentes o mejoradas en relación a su tamaño y que pueden ser alternativas novedosas para ser aplicadas en cualquier área [48,49].

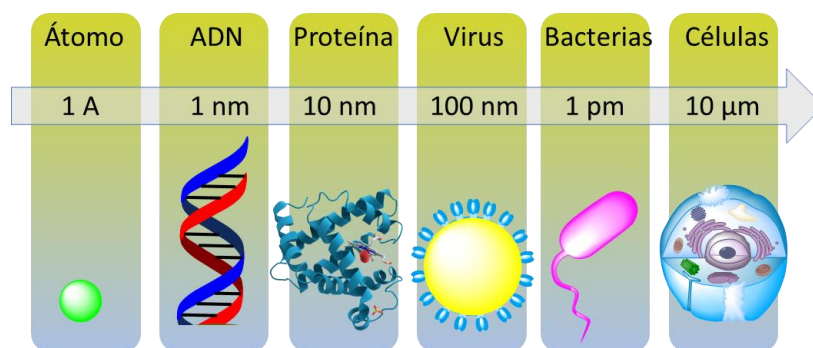


Figura 4: Clasificación de partículas de menor tamaño.

2.6.1. Nanomateriales

Los nanomateriales son conglomerados de moléculas o átomos con dimensiones nanométricas, es decir entre 1 y 100 nm, los cuales pueden presentar diferentes morfologías

ya sea tubos, alambres, fibras, nanopartículas (NPs), entre otros [51], que en muchos casos muestran mejores propiedades que materiales de mayor tamaño y se pueden clasificar como nanomateriales de dimensión cero (0D), unidimensionales (1D) y bidimensionales (2D), (Figura 5), los cuales pueden adquirir destacadas propiedades electrónicas, ópticas, mecánicas, entre otras, que permiten el desarrollo de novedosas herramientas [48,49,52].

- Nanomateriales 0D: Todas sus tres dimensiones son menores a 100 nm, por ejemplo: fullerenos, nanopartículas (NPs) metálicas y puntos cuánticos.
- Nanomateriales 1D: Una de sus tres dimensiones es mayor a 100 nm, por ejemplo: nanotubos y nano-cables.
- Nanomateriales 2D: Dos de sus tres dimensiones son mayores a 100 nm, por ejemplo: grafeno, fósforo negro y polímeros nanoestructurados.

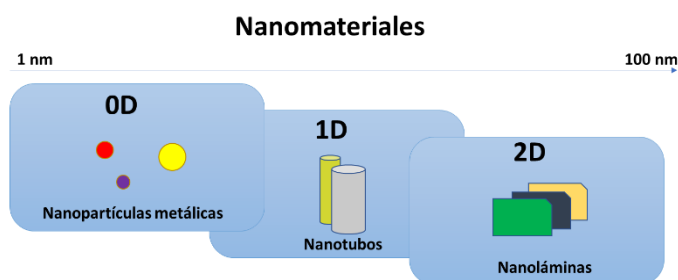


Figura 5: Ejemplos de nanomateriales 0D, 1D y 2D [52].

2.6.2. Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas (NPs) de metales como el oro (AuNPs), la plata (AgNPs) y el cobre (CuNPs) son nanomateriales de dimensión 0D, que poseen excelentes propiedades ópticas, electrónicas y superficiales [53], su área superficial (relación superficie-volumen), la cantidad de átomos en la superficie y su reactividad es mayor que en el material a granel. Entre sus campos de aplicación con más influencia se encuentra la remediación ambiental, específicamente las AgNPs son conocidas por sus propiedades interesantes, ya que además de poseer las características básicas de las NPs metálicas, son menos tóxicas, más accesibles y su producción es rápida y sencilla, pero se debe tener cuidado con la temperatura y la humedad ya que pueden afectar su gran sensibilidad y provocar su aglomeración repentina, sin embargo las AgNPs han sido catalogadas como una excelente alternativa en avances recientes de fabricación de nuevos materiales y procesos a nanoescala para el tratamiento de

agua potable y aguas residuales contaminadas con iones metálicos tóxicos, radionúclidos, solutos orgánicos e inorgánicos, bacterias y virus [7,51,54].

Síntesis y funcionalización

La síntesis es el proceso de formación de NPs y se clasifica en métodos de arriba hacia abajo o top-down (métodos físico) y métodos de abajo hacia arriba o bottom-up (métodos químicos) [55,56].

- Técnicas top-down: Corresponde a la obtención de NPs a partir de tamaños más grandes o a granel.
- Técnicas bottom-up: Corresponde a la obtención de NPs a partir de atómicos o moleculares combinados como productos orgánicos o biológicos, estas técnicas pueden controlarse de una manera muy precisa.

La funcionalización es el proceso de modificación superficial y estabilización de las NPs para evitar su aglomeración y facilitar las interacciones con el analito en estudio, se utilizan compuestos o moléculas estratégicos como aminoácidos, vitaminas, ácidos y polímeros [10].

El uso de estas técnicas para obtener nanomateriales permite controlar características y propiedades como el tamaño, la forma, el punto de fusión, la capacidad de carga eléctrica, los cambios de color. Entre los métodos químicos se encuentran reducción química, electroquímica, solvoterma, entre otros [53,56].

La síntesis de las AgNPs se realiza en mayor medida por el método de reducción química, en este método se utiliza citrato de sodio ($C_6H_5Na_3O_7$) y borohidruro de sodio ($NaBH_4$) para la reducción de la plata, esta misma técnica se adaptó a la síntesis de AuNPs [54]. La superficie de las AgNPs se modifica con la preparación de un coloide: se añade a un matraz de reacción 1 mL de una solución de $C_6H_5Na_3O_7$ (50 mM) y 39 mL de una solución de $AgNO_3$ (0.64 mM) y se agita durante 20 minutos, posteriormente se añaden 10 mL de una solución recién preparada de $NaBH_4$ (25.11 mM) para reducir el ion Ag^+ a Ag^0 , de tal modo que el coloide debe ser amarillo para asumir la formación de **AgNPs-Citrato**. La funcionalización se realiza con el mismo procedimiento: se agregan 500 mL de la solución del compuesto con el que se

desea funcionalizar y se agita durante 2 horas para cambiar la superficie de **AgNPs-Citrato** [17].

2.6.3. Resonancia de plasmón superficial (SPR)

La resonancia de plasmón superficial (SPR) es un fenómeno que se origina por la interacción entre la radiación electromagnética y las NPs metálicas de dimensión menor que la longitud de onda incidente, lo que crea una oscilación colectiva de electrones de conducción que se encuentran en la superficie de las NPs y forma un dipolo eléctrico (Figura 6). Las bandas SPR producen los colores vibrantes de los coloides de oro y plata, ya que este fenómeno se presenta en la región visible, sin embargo, la visualización del color también depende de otros factores como la forma, el tamaño, el estado de agregación y la química del medio de suspensión de las NPs. El oro, la plata y el cobre cuando se encuentran en tamaños de entre 10 y 60 nm, presentan bandas de absorción a 520, 400 y 570 nm y pueden visualizarse con colores púrpura, amarillo y rojo, respectivamente (Figura 7) [8–10,48,53].

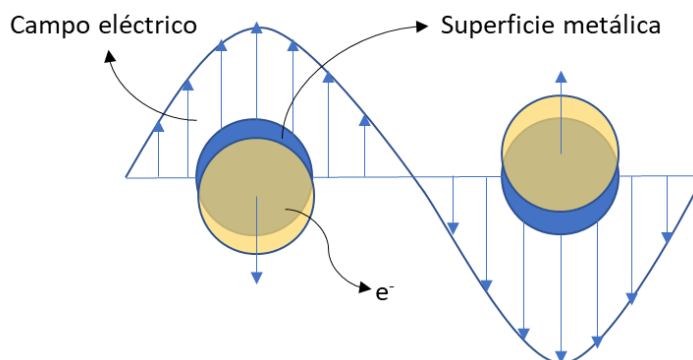


Figura 6: Representación del fenómeno de resonancia de plasmón superficial (SPR) [54].

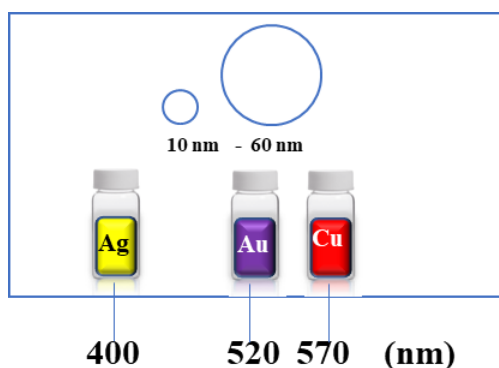


Figura 7: Coloración de los coloides de plata, oro y cobre correspondientes a sus bandas de absorción.

2.7. Coloides

Los coloides son un tipo de mezcla gaseosa, líquida o sólida con apariencia turbia u opaca, en la cual las partículas se suspenden en un medio dispersante. Estas partículas consisten en muchos átomos, iones o moléculas, con tamaño mayor que el de las moléculas, pero menor que el de los componentes de una mezcla (diámetro de entre 10 y 2000 Å), es decir, están en la línea divisoria de las disoluciones y las mezclas heterogéneas. Los coloides se clasifican como hidrofílicos e hidrofóbicos, estos últimos no son estables en agua o solventes polares sin la presencia de agentes emulsificantes, los cuales en forma de iones recubren la superficie de las partículas, que por fuerzas de repulsión evitan la formación de conglomerados. Por lo general, las partículas coloidales adsorben iones u otras partículas con carga sobre su superficie [12,43,57,58].

2.8. Sensores colorimétricos

Los sensores físicos, químicos o biológicos basados en el método colorimétrico y la utilización de nanomateriales que por sus destacadas propiedades como el efecto plasmónico o la carga superficial permiten observar la señal de respuesta a simple vista y brindan ventajas importantes como alta sensibilidad, selectividad y velocidad de respuesta, sobre otros métodos como el electroquímico, la cromatografía y resonancia magnética nuclear (RMN) [52,59,60].

Un sensor colorimétrico consta de un transductor, es decir una herramienta que convierte una señal legible y cuantificable que se obtienen por la sensibilidad del sensor para unirse al analito selectivamente, por ejemplo la técnica de espectroscopía de UV-Vis e infrarrojo [53]. Las AuNPs y AgNPs por su efecto plasmónico se han utilizado como sensores colorimétricos, ya que permiten determinar la cantidad de luz que absorbe el material a cierta longitud de onda y su relación con el color, en esta última los cambios pueden ocurrir por aglomeración, los cuales se originan por las interacciones entre el analito y el sensor [9,52,53,61].

Los parámetros que puede determinar un sensor son la sensibilidad, los límites de detección y de cuantificación, el rango dinámico, la selectividad, la linealidad, el tiempo de respuesta y la estabilidad [30].

2.9. Radiación electromagnética

La radiación electromagnética o también llamada energía radiante es la emisión y transmisión de energía que se propaga en forma de ondas a una velocidad de 3×10^8 m/s o 186 000 mi/s en el vacío (velocidad de la luz), existen diversos tipos de esta radiación electromagnética (rayos gamma, rayos X, ultravioleta, visible, infrarrojo, microondas y ondas de radio) que se diferencian en orden de su longitud de onda, que tiene relación con la frecuencia (número de longitudes de onda completas, o ciclos, que pasan por un punto dado en un segundo, unidad que también se llama hertz (Hz)), si la longitud de onda es larga, menos ciclos de onda pasarán y la frecuencia será baja, lo contrario ocurre cuando la longitud de onda es corta. Al recíproco de la longitud de onda se le llama número de onda, y es la cantidad de ondas que hay en una longitud unitaria [57,58,62].

En la Figura 8 se muestran los tipos de radiación electromagnética, a esta representación se le conoce como espectro electromagnético que muestra las regiones por rango de longitud de onda [58].

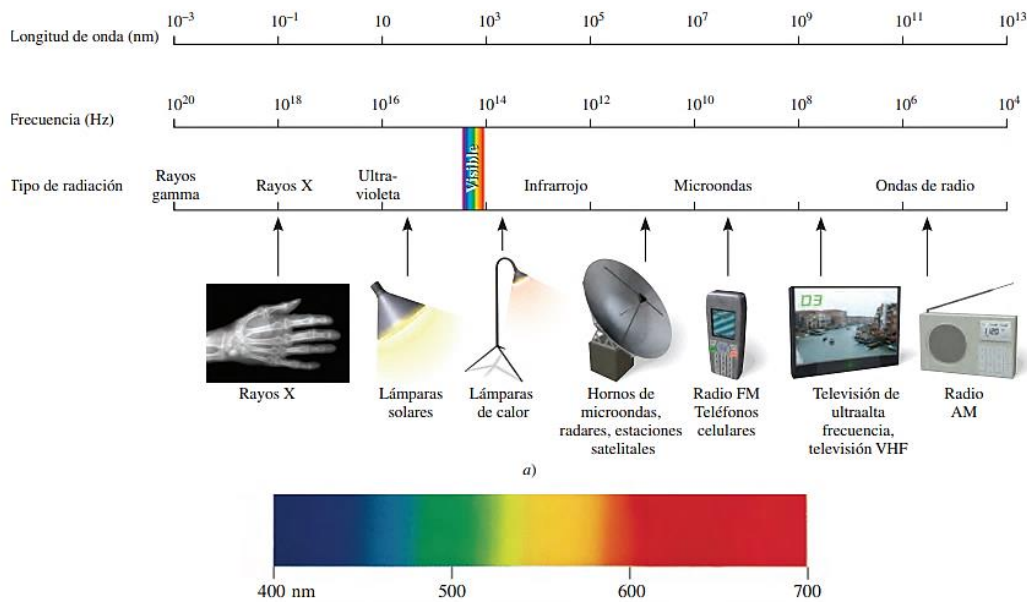


Figura 8: Espectro electromagnético [58].

2.9.1. Interacciones de la radiación electromagnética

Difracción: Ocurre cuando la radiación electromagnética cambia su dirección de por la interacción con los bordes de un obstáculo o cuando atraviesa un orificio muy pequeño o una

rendija muy estrecha. Cuando se trata de un orificio estas zonas son anillos alternativos de máximos y mínimos de amplitud y si se trata de una rendija, son bandas [63].

Dispersión: Ocurre cuando la radiación electromagnética es capaz de inducir un momento dipolar en las partículas sobre las que incide, provocando que sus electrones oscilen y se convierten en emisores de radiación electromagnética [63].

Absorción: Ocurre cuando la materia capta la radiación electromagnética, existen tres formas en que una molécula puede absorber radiación electromagnética: transición rotacional, vibracional y electrónica, cada uno de los tres procesos es aproximadamente un orden de magnitud respecto de los demás [62].

Emisión: Ocurre después de la absorción de energía, es decir, cuando la partícula se relaja y cede la energía que había absorbido. Cuanta más energía se haya empleado para excitar a la partícula, menos estabilidad tendrá y se relajará antes que otra que haya absorbido menos energía [63].

2.10. Color

La región del espectro electromagnético entre 400 y 750 nm, aproximadamente, corresponde al visible, si una sustancia absorbe en esta región tendrá un color y si no será blanca, sin embargo, el color que percibe el ojo no es el color correspondiente a la longitud de onda de la luz absorbida sino su complemento (rueda cromática de pintor, Figura 9 y Tabla 4), es decir cuando una sustancia absorbe luz visible, el color que percibimos es la suma de los colores restantes que esta refleja o transmite, si la sustancia absorbe todas las longitudes de onda de la región visible, entonces ninguna se trasmite y entonces la vemos negra y por el contrario si no absorbe ninguna longitud de onda entonces la vemos blanca o incolora [57,62,64].

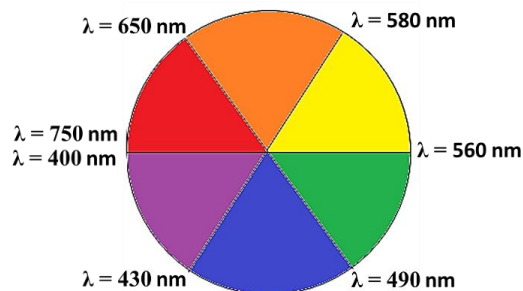


Figura 9: Rueda cromática de pintor, representación de los colores complementarios y las longitudes de ondas correspondientes a cada color [57].

Tabla 4: Relación entre la longitud de onda absorbida, el color absorbido y el color transmitido [62].

Longitud de onda (nm)	Color absorbido	Color transmitido
380-450	Violeta	Amarillo verdoso
450-495	Azul	Amarillo
495-570	Verde	Violeta
570-590	Amarillo	Azul
590-620	Anaranjado	Verde azulado
620-750	Rojo	Azul verdoso

2.11. Técnicas de caracterización

2.11.1. Espectroscopia de ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopia de UV-Vis tiene su fundamento en la radiación electromagnética absorbida por un material transparente, por lo que ocurre el proceso de excitación de los átomos que componen el material (pasan de su estado fundamental o de menor energía al estado excitado o de mayor energía), la energía de la radiación electromagnética es exactamente igual a la diferencia de energía entre estos dos estados. La capacidad de absorción es directamente proporcional a la cantidad de moléculas capaces de absorber luz de una determinada longitud de onda. Las transiciones que resultan en la absorción de radiación electromagnética en esta región del espectro son transiciones entre niveles de energía electrónica, la transición más probable es del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO), para la mayoría de las moléculas los orbitales moleculares ocupados de energía más baja son los orbitales s, que

corresponden a los enlaces s, los orbitales p se encuentran en niveles de energía algo más altos y los orbitales que tienen pares no compartidos, los orbitales no enlazantes (n) se encuentran en energías aún más altas, los orbitales desocupados o antienlazantes (p^* y s^*) son los orbitales de mayor energía. [64].

El espectrofotómetro UV-Vis típico consta de una fuente de luz, un monocromador y un detector. La fuente de luz suele ser una lámpara de deuterio que emite radiación electromagnética en la región ultravioleta del espectro, se utiliza una segunda fuente de luz, una lámpara de tungsteno para longitudes de onda en la región visible del espectro. El monocromador es una rejilla de difracción, su función es difundir el haz de luz en sus longitudes de onda componentes. Un sistema de rendijas enfoca la longitud de onda deseada en la celda de muestra. La luz que pasa a través de la celda de muestra llega al detector, que registra la intensidad de la luz transmitida. El detector es generalmente un tubo fotomultiplicador, aunque en los instrumentos modernos también se utilizan fotodiodos [64]. En un instrumento de doble haz, la luz que proviene de la fuente se divide en el haz de muestra y el haz de referencia, cuando no hay una celda de muestra en el haz de referencia, la luz detectada se considera igual a la intensidad de la luz que ingresa a la muestra. Para espectros en el rango visible del espectro, las celdas compuestas de vidrio o plástico son generalmente adecuadas, sin embargo, para mediciones en la región ultravioleta del espectro, el vidrio y el plástico no pueden usarse porque absorben la radiación ultravioleta y en su lugar se deben usar celdas hechas de cuarzo que no absorbe radiación en esta región [64].

La Figura 10 muestra un espectrofotómetro UV-Vis de un solo haz, en este equipo la radiación del filtro al monocromador pasa a través de la celda de referencia o de la celda de muestra antes de incidir en el fotodetector [12].

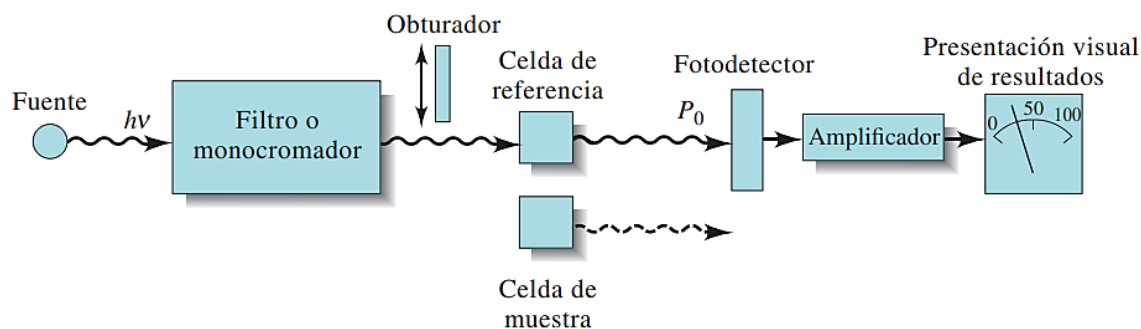


Figura 10: Espectrofotómetro UV-Vis de un solo haz [12].

La Figura 11 muestra un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz en el espacio, en este equipo se forman dos haces en un espejo en forma de “V” llamado divisor de rayos. Un rayo pasa a través de la disolución de referencia hacia un fotodetector y el segundo pasa simultáneamente a través de la muestra a un segundo fotodetector igualado [12].

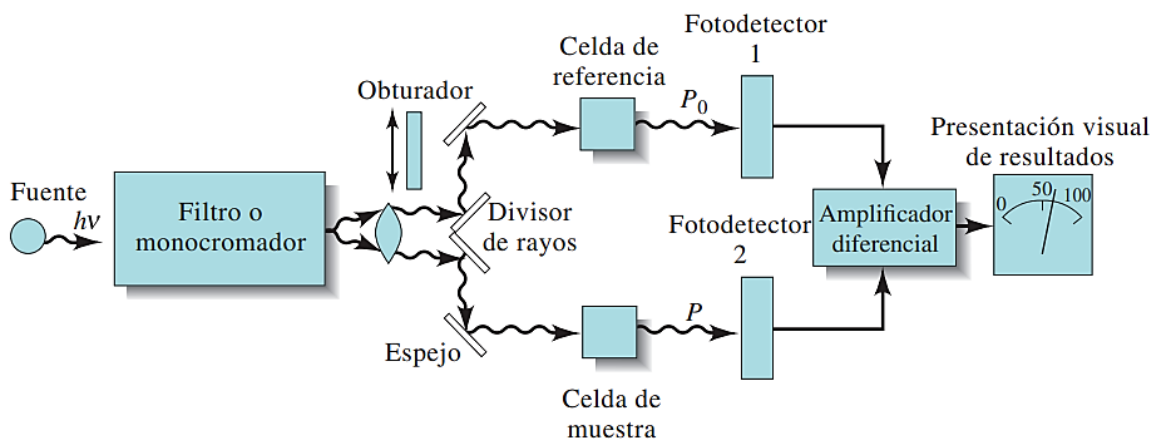


Figura 11: Espectrofotómetro UV-Vis de dos rayos [12].

La Figura 12 muestra un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz en el tiempo. Los haces del espectrofotómetro se separan por un espejo de sectores rotatorios que dirige el haz completo a través de la celda de referencia y luego por la celda de muestra. Los pulsos de radiación se recombinan por acción de otro espejo que transmite el haz de referencia y refleja el haz de muestra al detector [12].

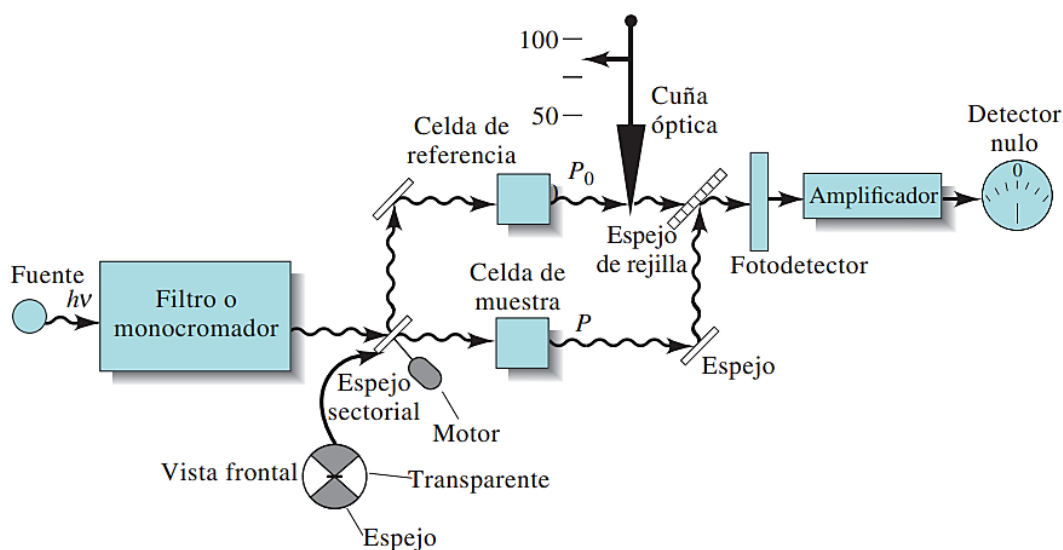


Figura 12: Espectrofotómetro UV-Vis de doble haz en el tiempo [12].

El espectro UV-Vis (o de absorción) generalmente se registra como un gráfico de absorbancia (ordenada) versus longitud de onda (abscisa) [64]. En un espectro UV-Vis se pueden determinar la longitud de onda al máximo de absorción, las bandas características de cada muestra y los cambios de absorbancia y de longitud de onda, estos últimos se pueden presentar como efectos: batocrómico (cambios a longitudes de onda mayores o hacia el rojo), hipsocrómico (cambios a longitudes de onda menores o hacia el azul), hiperocrómico (incremento de la intensidad de la señal analítica) e hipocrómico (disminución de la intensidad de la señal analítica) (Figura 13) [65].

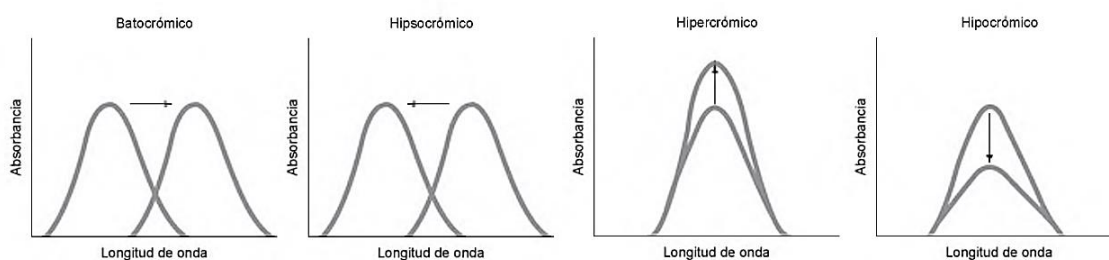


Figura 13: Cambios de absorbancia y longitud de onda en un espectro UV-Vis [65].

2.11.2. Espectroscopia de infrarrojo (IR)

La espectroscopia de IR tiene su fundamento en la absorción de energía de una molécula en la región infrarrojo del espectro electromagnético para pasar a un nivel de mayor energía (cambios de energía del orden de 8 a 40 kJ/mol), no todas las moléculas pueden absorber en esta región, para que esto suceda debe presentarse un cambio en el momento dipolar de la molécula. En este proceso, se absorben aquellas frecuencias de radiación infrarroja que coinciden con las frecuencias vibracionales naturales de la molécula y la energía absorbida sirve para aumentar la amplitud de los movimientos vibratorios de los enlaces en la molécula, dado que cada tipo de enlace tiene una frecuencia natural de vibración diferente y dado que dos del mismo tipo de enlace en dos compuestos diferentes se encuentran en dos ambientes ligeramente diferentes, no hay dos moléculas de diferente estructura que tengan exactamente el mismo patrón de absorción infrarroja [64].

El espectrofotómetro de IR determina el espectro de absorción de un compuesto y existen dos: instrumentos dispersivos y de transformada de Fourier (FT), ambos proporcionan espectros en el rango común de 4000 a 400 cm^{-1} [64].

La Figura 14 muestra un espectrofotómetro IR dispersivo, este equipo produce un haz de radiación infrarroja a partir de un hilo caliente y por medio de espejos lo divide en dos haces paralelos de radiación de igual intensidad, la muestra se coloca en un haz y el otro haz se usa como referencia, los haces pasan al monocromador que los dispersa en un espectro continuo de frecuencias de luz infrarroja, el monocromador consta de un sector de rotación rápida (chopper de haz) que pasa los dos haces alternativamente a una rejilla de difracción, la rejilla de difracción que gira lentamente varía la frecuencia o la longitud de onda de la radiación que llega al detector de termopar y detecta la relación entre las intensidades de los haces de referencia y de muestra, de esta forma, el detector determina qué frecuencias han sido absorbidas por la muestra y qué frecuencias no se ven afectadas por la luz que pasa a través de la muestra, después de amplificar la señal del detector, el registrador dibuja el espectro resultante de la muestra en un gráfico. Tenga en cuenta que es habitual trazar la frecuencia (número de onda, cm^{-1}) en función de la luz transmitida, no de la luz absorbida, esto se registra como porcentaje de transmitancia (%T) [64].

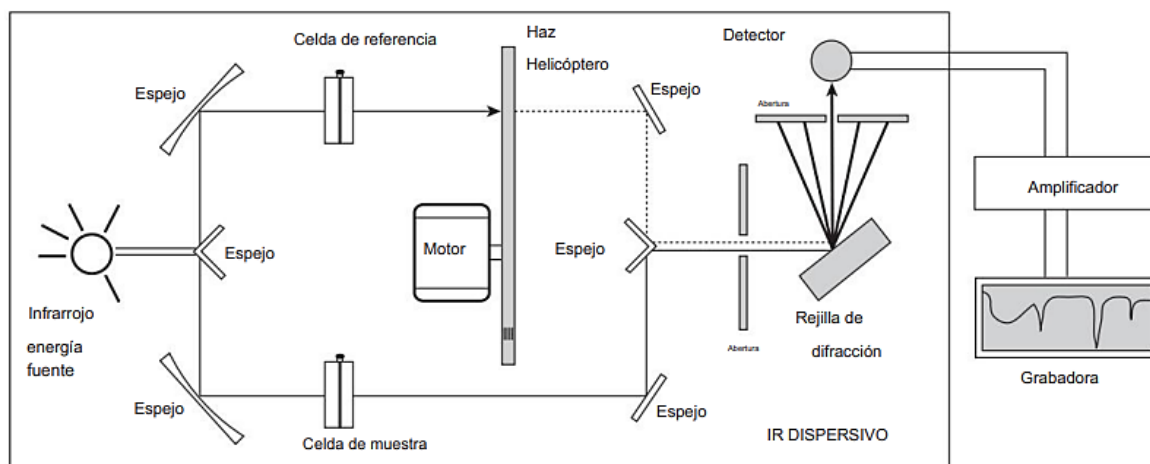


Figura 14: Espectrofotómetro IR dispersivo [64].

La Figura 15 muestra un espectrofotómetro FT-IR, el diseño de la vía óptica de este equipo produce un patrón llamado interferograma, que es una gráfica de intensidad versus tiempo y su patrón de ondas contiene todas las frecuencias que componen el espectro infrarrojo, sin embargo es más útil un espectro que este gráfico, por lo que se utiliza la operación matemática conocida como transformada de Fourier (FT), que puede separar las frecuencias de absorción individuales del interferograma y producir un espectro prácticamente idéntico

al obtenido con un espectrómetro dispersivo. Este tipo de instrumento se conoce como espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier, o FT-IR. La ventaja de un instrumento FT-IR es que adquiere el interferograma en menos de un segundo y así es posible recolectar decenas de interferogramas de la misma muestra y acumularlos en la memoria de una computadora que cuando se realiza una FT sobre los interferogramas acumulados se puede trazar un espectro con una mejor relación señal-ruido [64].

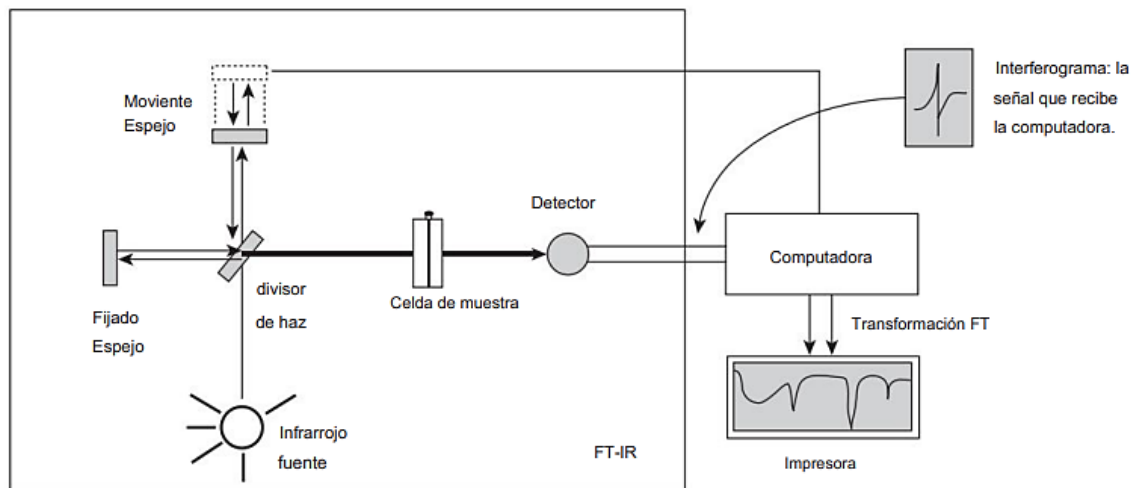


Figura 15: Espectrofotómetro FT-IR [64].

En los espectros IR se determinan las bandas características de los enlaces presentes en cada muestra y para interpretarlos es necesario familiarizarse con las frecuencias en las que absorben los grupos funcionales que componen la muestra, estas se pueden consultar en tablas de correlación infrarroja (Tabla 5) [64].

Tabla 5: Tabla de correlación infrarroja [64].

Type of Vibration			Frequency (cm^{-1})	Intensity	Page Reference	
C–H	Alkanes	(stretch)	3000–2850	s	31	
		–CH ₃	(bend)	1450 and 1375	m	
		–CH ₂ –	(bend)	1465	m	
	Alkenes	(stretch)	3100–3000	m	33	
		(out-of-plane bend)	1000–650	s		
	Aromatics	(stretch)	3150–3050	s	43	
		(out-of-plane bend)	900–690	s		
	Alkyne	(stretch)	ca. 3300	s	35	
	Aldehyde		2900–2800	w	56	
			2800–2700	w		
C–C	Alkane	Not interpretatively useful				
C=C	Alkene	1680–1600	m–w	33		
	Aromatic	1600 and 1475	m–w	43		
C≡C	Alkyne	2250–2100	m–w	35		
C=O	Aldehyde	1740–1720	s	56		
	Ketone	1725–1705	s	58		
	Carboxylic acid	1725–1700	s	62		
	Ester	1750–1730	s	64		
	Amide	1680–1630	s	70		
	Anhydride	1810 and 1760	s	73		
	Acid chloride	1800	s	72		
C–O	Alcohols, ethers, esters, carboxylic acids, anhydrides	1300–1000	s	47, 50, 62, 64, and 73		
O–H	Alcohols, phenols	Free	3650–3600	m	47	
		H-bonded	3400–3200	m	47	
	Carboxylic acids	3400–2400	m	62		
N–H	Primary and secondary amines and amides		(stretch)	3500–3100	m	74
			(bend)	1640–1550	m–s	74
C–N	Amines	1350–1000	m–s	74		
C=N	Imines and oximes	1690–1640	w–s	77		
C≡N	Nitriles	2260–2240	m	77		
X=C=Y	Allenes, ketenes, isocyanates, isothiocyanates	2270–1940	m–s	77		
N=O	Nitro (R–NO ₂)	1550 and 1350	s	79		
S–H	Mercaptans	2550	w	81		
S=O	Sulfoxides	1050	s	81		
	Sulfones, sulfonyl chlorides, sulfates, sulfonamides	1375–1300 and 1350–1140	s	82		
C–X	Fluoride	1400–1000	s	85		
	Chloride	785–540	s	85		
	Bromide, iodide	< 667	s	85		

2.11.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de caracterización está basada en el sistema óptico de la reflexión y su uso permite obtener información de la muestra en áreas por debajo de 10 nm de diámetro, la escala de resolución puede cambiar, por ejemplo, un equipo que trabaja a kV tiene una resolución espacial de orden de 5-6 nm, la espectroscopía EDX tiene una resolución de 1 μm aproximadamente [65].

Las dos ventajas principales del SEM son: el rango de ampliación (es la propiedad por la cual las imágenes pueden enforcar superficies a diferentes alturas) y la profundidad de campo de imagen (depende de la divergencia del haz de electrones) [65], los dos fenómenos que ocurren en esta técnica son la emisión de electrones secundarios (con energías hasta 50 eV) que se producen por procesos inelásticos de ionización por la colisión de la muestra con el haz incidente, estos electrones vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes por esto las imágenes que se obtienen de estos electrones muestran características de la superficie de la muestra y la emisión de electrones retrodispersados (con energías entre 50 eV y la energía de la luz incidente y la cantidad de estos electrones es dependientes del número atómico promedio de la muestra) que se producen por que una fracción de electrones del haz incidente puede abandonar el material, además, por la interacción de los electrones y la muestra, también se producen fotones de rayos X con energía y longitud de onda propios de los elementos presentes en la muestra, la imagen final es un mapa de distribución elemental [65].

En la Figura 16 se muestra un microscopio electrónico de barrido, en el equipo el haz pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de energía emitidos por cada punto de la superficie [65].

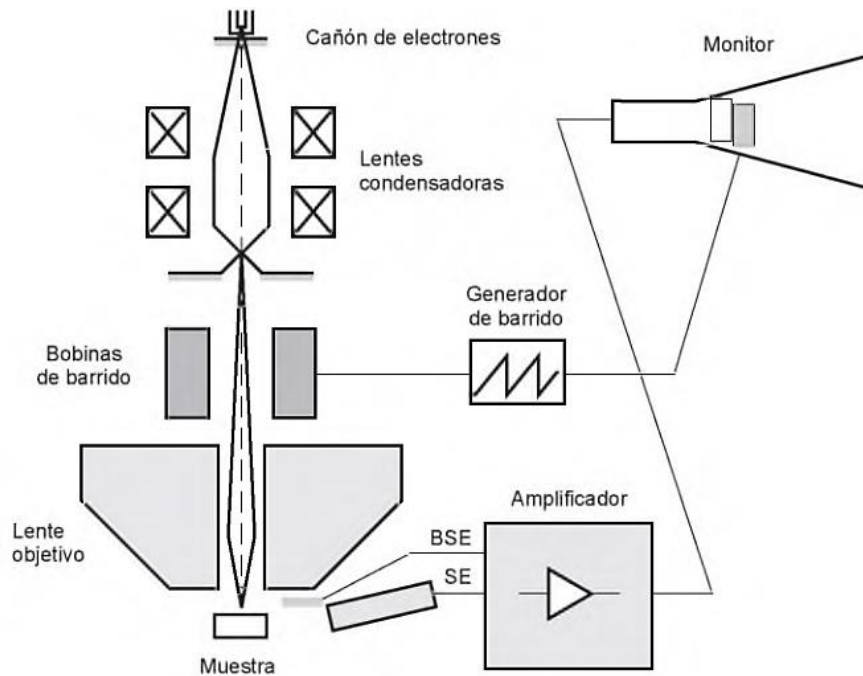


Figura 16: Microscopio electrónico de barrido [65].

2.12. Calibración de un método analítico

La calibración de un método analítico es el proceso para obtener la relación proporcional entre el cambio en la señal de respuesta por unidad de cambio en la concentración del analito, este procedimiento se puede realizar con el método de patrones internos o externos, sin embargo, el más utilizado es el método de patrones externos y su procedimiento consiste en preparar una serie de soluciones estándar independientes de la muestra (tres o más estándares) para obtener una curva de calibración (se realiza una curva de calibración por su simplicidad matemática y la facilidad para detectar una respuesta anormal), donde la distancia o residual entre la línea y los puntos graficados debe ser mínima para que exista linealidad, así la relación encontrada se usa para predecir la concentración desconocida del analito en la muestra evaluada, de forma gráfica (se localiza la absorbancia de la muestra en la curva de calibración y se relaciona con la concentración del analito) o mediante una ecuación matemática (con métodos estadísticos como el método de mínimos cuadrados) (Figura 17) [12,66].

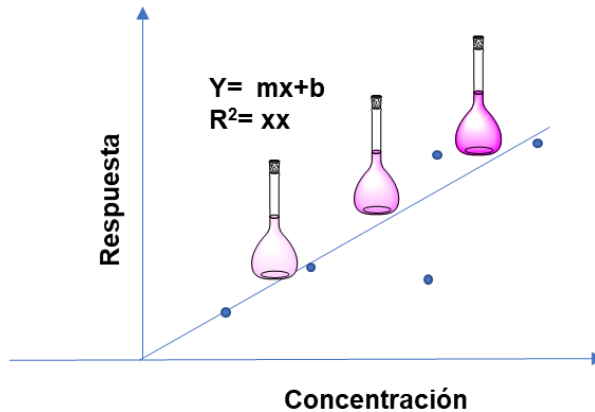


Figura 17: Representación de la calibración de un método analítico.

2.12.1. Método de mínimos cuadrados

El método de mínimos cuadrados se utiliza en procedimientos de calibración, cuando ya se obtuvo la curva de calibración. La variable dependiente (ordenada) es la señal de respuesta y la variable independiente la concentración del analito (abscisa), el método supone [12]:

- Existe una relación lineal entre la señal de respuesta y la concentración y se representa con el modelo de regresión lineal representado por la ecuación:

$$y = mx + b$$

Donde:

m , es la pendiente de la curva de calibración

b , es la ordenada al origen

- Cualquier variación de los puntos se debe a errores de medición.

2.12.2. Método de adición de estándares

El método analítico de adición de estándar se utiliza para evaluar muestras con gran posibilidad en efectos de matriz y se puede realizar por adición de estándar o adiciones de estándar múltiples [12,66].

- Método de adición de estándar: Su procedimiento consiste en preparar dos soluciones con alícuotas iguales de la muestra, a una se le añade un volumen conocido de la solución estándar del analito, se diluye a un volumen fijo, se mide su señal analítica y se grafica con la concentración del analito para obtener una curva de calibración.

- Método de adiciones de estándar múltiples: Su procedimiento consiste en preparar una serie de soluciones con alícuotas iguales de la muestra, se añaden volúmenes crecientes de la solución del analito, se diluye a un volumen fijo, se mide su señal analítica y se grafica con la concentración del analito para obtener una curva de calibración.

2.12.3. Ley de Beer

La ley de Beer o ley de la absorción indica cuantitativamente una relación de proporcionalidad entre la concentración de una muestra y la absorbancia (A) en un método analítico y se puede utilizar para calcular la absorbancia de las especies analizadas si se conoce la concentración o concentraciones si se conoce la absorbancia y la longitud de trayectoria de la radiación, la absorbancia depende de variables como el disolvente, la composición de la disolución y la temperatura [12]. Cuando una radiación de potencia (P_0) incide sobre una muestra o solución absorbente de concentración conocida (c), esta cruza la longitud de la celda que contiene la muestra (b) y su potencia de radiación disminuye, la cual recibe el nombre de potencia emergente o transmitida (P), la relación entre P_0 y P , se conoce como transmitancia (T). Por lo anterior, la absorbancia se puede calcular con la siguiente ecuación: [12,62,63]

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Donde:

A , absorbancia

T , transmitancia

P_0 , potencia incidente

P , potencia emergente o transmitida

ϵ , absorptividad molar

b , longitud del portamuestras (cm)

c , concentración de la muestra (moles/L)

La forma gráfica de saber si se cumple la Ley de Beer es preparar una serie de soluciones con concentraciones conocidas del analito y construir una curva de calibración de A contra c y observar si la relación es una línea recta. Si los puntos graficados presentan desviaciones con respecto a la línea, se interpretan como desviaciones, las cuales pueden ser positivas o negativas; si la curvatura observada se encuentra por encima o por debajo de la recta ideal, respectivamente y pueden ser ocasionadas por factores químicos e instrumentales [62,63].

2.13. Parámetros de calidad para métodos analíticos

2.13.1. Sensibilidad

La sensibilidad analítica se refiere a la proporción de la pendiente de la curva de calibración con relación a la desviación estándar de la señal del analito a una concentración determinada, es decir, es una función de la concentración. Existen dos factores que pueden afectar la sensibilidad del método: la pendiente de la curva de calibración y la precisión del dispositivo de medición, entonces, si dos métodos tienen la misma precisión, el de mayor pendiente será más sensible y si tienen la misma pendiente, el de mayor precisión será más sensible. Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), el término más acertado es el de sensibilidad de calibración, que se refiere al cambio que ocurre en la señal analítica por unidad de cambio en la concentración del analito evaluado y se relaciona directamente con la curva de calibración, si la curva de calibración es lineal, la sensibilidad de calibración es independiente de esta y si no lo es, la sensibilidad de calibración cambia con la concentración y no es un valor único [12,66].

2.13.2. Selectividad

La selectividad es la capacidad que tiene un método analítico de producir resultados específicamente del analito, es decir, resultados libres de señales de interferentes presente en la matriz de la muestra. La selectividad está relacionada con la exactitud ya que las interferencias provocan resultados inexactos, sin embargo, ningún método analítico está exento de interferencias y frecuentemente se realizan otros procedimientos a las muestras para minimizar sus efectos [66,67].

2.13.3. Intervalo dinámico lineal

El intervalo dinámico lineal de un método analítico es el intervalo de concentraciones del analito que producen una señal analítica con relación lineal y con las cuales es posible

graficar una curva de calibración. Se desea que este intervalo sea amplio, lo que permite considerar un mayor número de concentraciones sin realizar diluciones de las muestras, lo cual es una fuente potencial de error, un método analítico debe tener un intervalo dinámico lineal de por lo menos unos pocos órdenes de magnitud. Para determinar la linealidad de un método analítico, se calcula el coeficiente de correlación lineal (R^2), mientras más cercano sea su valor a la unidad, habrá un mejor ajuste lineal y un valor de cero indica que no existe correlación entre la concentración del analito y la señal analítica [12,66,67].

2.13.4. Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección (LD) es la concentración mínima del analito que produce una señal analítica diferente de la señal del blanco y que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico, para métodos que requieren una curva de calibración, el LD es la concentración del analito que produce una señal analítica k veces la desviación estándar del blanco S_b y se calcula con la Ecuación 1 [62,66,67].

Ecuación 1

$$LD = \frac{kS_b}{m}$$

Donde:

k , es el factor de confianza, la IUPAC usa un valor de $k = 3$

m , es la pendiente de la curva de calibración

s_b , es la desviación estándar del blanco

El límite de cuantificación (LC) es la concentración mínima del analito a la cual se pueden efectuar mediciones cuantitativas con precisión y exactitud, o bien, se puede considerar como el límite inferior del intervalo dinámico lineal, se calcula a partir de k veces la señal analítica del blanco, S_b (cantidad mínima de tal intervalo dinámico lineal) con la Ecuación 2: [62,66,67].

Ecuación 2

$$LC = \frac{kS_b}{m}$$

Donde:

k , es el factor de confianza, ya que se requiere una respuesta de 10 desviaciones estándar del blanco, se usa un valor de $k = 10$

m , es la pendiente de la curva de calibración

s_b , es la desviación estándar del blanco

2.14. Interferencia

Una interferencia es la alteración de la señal de respuesta que solo corresponde al analito, provocada por un componente de la muestra evaluada, el cual recibe el nombre de interferente, y que, por lo tanto, genera un error en la medición y el análisis. La interferencia ocurre en la mayoría de las evaluaciones, pues muy pocas propiedades (físicas y químicas) son exclusivas de una sola especie. Las interferencias físicas alteran procesos como la nebulización y volatilización y las interferencias químicas pueden ocurrir en la conversión de la partícula sólida o fundida después de la desolvatación en átomos libres o iones elementales. En muestras reales, la interferencia se conoce como efectos de matriz y de igual manera, es provocada por componentes de la muestra que interactúan o reaccionan con los mismos reactivos que el analito y se produce una señal de respuesta confusa en el sistema [12,66].

2.15. Soluciones reguladoras

Las soluciones reguladoras, también llamadas soluciones tampón o buffer son una mezcla de un ácido y su base conjugada, utilizadas para mantener el pH de un sistema cuando se diluye o agregan otros ácidos u otras bases, ya que resisten los cambios de pH porque acumulan reservas de protones como ácidos sin disociar y de base como anión de la sal disociada [12,68] El pH es un factor de gran importancia en cualquier sistema, puesto que influye fuertemente en el proceso de detección, el cual puede ocurrir únicamente en un medio (ácido, neutro o básico) o en cierto valor de un medio y la elección de sus componentes debe ser cuidadosa ya que pueden interactuar con el sistema o con el analito y afectar la señal SPR [8,69]. La preparación de una solución reguladora se realiza con el cálculo de las cantidades del par ácido/base conjugada elegido (un ácido cuyo pKa sea el valor más cercano al pH deseado, ± 1) [12,69].

2.16. Fuerzas intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares se refieren a las fuerzas electrostáticas es decir, que implican atracciones entre especies positivas y negativas entre partículas individuales ya sean átomos, moléculas o iones de una sustancia, su intensidad varía según la misma sustancia o compuesto, sin embargo, es más débil que la de los enlaces iónicos y covalentes (menos del 15% respecto a estos) y muchas propiedades, como el punto de ebullición dependen de esta intensidad [43,57].

Existen varios tipos de fuerzas intermoleculares: fuerzas ion-ion, ion-dipolo y entre moléculas neutras: fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de London y fuerzas de puente de hidrógeno, estas últimas, también llamadas fuerzas de Van Der Waals, por Johannes Van Der Waals [70].

Fuerzas ion-ion: Las fuerzas ion-ion se presentan por atracción entre dos iones de carga opuesta, según la ley de Coulomb, esta fuerza es directamente proporcional a la carga de los iones [43].

Fuerzas ion-dipolo: Las fuerzas ion-dipolo se presentan entre un ion y la carga parcial de un extremo de una molécula polar o dipolo (tienen un extremo positivo y uno negativo, por diferencia de electronegatividad). La magnitud de la atracción aumenta con el incremento de la carga del ion o la magnitud del momento dipolar [57]. Las interacciones ion-dipolo son similares a las interacciones ion-ion, excepto en que son más sensibles a la distancia y tienden a ser más débiles ya que las cargas que forman el dipolo son considerablemente menores que una carga electrónica completa [71].

Fuerzas dipolo-dipolo: Las fuerzas dipolo-dipolo se presentan cuando los extremos positivo y negativo de dos moléculas neutras se atraen cuando la distancia entre ellas es mínima, estas fuerzas son más débiles que las fuerzas ion-dipolo y disminuyen más rápidamente con la distancia [57,70,71].

Dispersión de London: Las fuerzas de dispersión de London se presentan en todas las moléculas (polares o no polares) por la repulsión entre los electrones de un átomo debido a sus movimientos (desequilibrio momentáneo en la distribución electrónica), lo que produce un dipolo temporal que induce un dipolo similar en un átomo adyacente y genera una atracción con moléculas muy cercanas, las moléculas más grandes tienden a tener una

polarizabilidad mayor porque tienen un mayor número de electrones y los electrones están más lejos del núcleo [57,70,71]

Puentes de hidrógeno: Los puentes de hidrógeno son un tipo especial de atracción intermolecular que existe entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar (sobre todo un enlace H-F, H-O y H-N) y un par de electrones no compartido en un ion o átomo electronegativo pequeño cercano (usualmente un átomo F, O y N de otra molécula). Los puentes de hidrógeno suelen ser el tipo más intenso de fuerza intermolecular [57].

3. METODOLOGÍA

3.1. Material requerido

- Reactivos químicos: Los reactivos nitrato de plata (AgNO_3 , $\geq 99\%$), citrato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, $\geq 99\%$), borohidruro de sodio (NaBH_4 , $\geq 98\%$), ácido 8-aminooctanoico (**AAO**, $\geq 99\%$), hidróxido de sodio (NaOH , $\geq 97\%$), acetato de sodio (NaAcO , $\geq 99\%$), ácido acético (CH_3COOH , $\geq 99\%$), fosfato de sodio (NaH_2PO_4 , $\geq 99\%$), sulfato de sodio (Na_2SO_4 , $\geq 99\%$), nitrato de sodio (NaNO_2 , $\geq 99\%$), cloruro de sodio (NaCl , $\geq 99\%$), fluoruro de sodio (NaF , $\geq 99\%$), carbonato de sodio (Na_2CO_3 , $\geq 99.5\%$), azida de sodio (NaN_3 , $\geq 99.5\%$) y dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\geq 99\%$) utilizados son de la marca Sigma-Aldrich.
- Equipo menor y cristalería: Balanza analítica marca RADWAG, termo-agitador marca Thermo, horno marca Yamato, equipo multiparamétrico marca Hanna Instruments, matraces volumétricos, micropipetas Eppendorf, filtro nylon de 0.45 μm , papel filtro de 10 μm , etc.

3.2. Infraestructura

3.2.1. Laboratorio y equipos

Las actividades experimentales se realizaron en los siguientes laboratorios:

- Laboratorio de Óptica de la Facultad de Ingeniería Mochis (FIM) en la Universidad Autónoma de Sinaloa (UAS).
- Laboratorio de Química y Ambiental de la Facultad de Ingeniería Mochis (FIM) en la Universidad Autónoma de Sinaloa (UAS).

La caracterización de muestras se llevó a cabo en los equipos de las siguientes instituciones:

- Facultad de Ingeniería Mochis (FIM) en la Universidad Autónoma de Sinaloa (UAS): Espectrofotómetro de Ultravioleta-Visible, marca Shimadzu modelo lambda 1800.
- Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de México, campus Tijuana: Espectrofotómetro de infrarrojo de reflectancia total atenuada (ATR), marca ThermoFisher Scientific, iD5.

- Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Occidente (ITESO), departamento de matemáticas y física: Microscopio electrónico de barrido (SEM) con espectrómetro de energía dispersada de rayos X (EDS), marca Jeol modelo 6010LA.

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Espectroscopía de Ultravioleta Visible (UV-Vis)

La caracterización por espectroscopía UV-Vis se realizó con un espectrofotómetro de Ultravioleta Visible (UV-Vis) en el intervalo de 200-800 nm, a temperatura ambiente y con concentraciones de 1×10^{-4} M para identificar la longitud de onda al máximo de absorción, los cambios de absorbancia y de longitud de onda y las bandas características de cada muestra.

3.3.2. Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)

La caracterización por espectroscopía FT-IR se realizó con un espectrofotómetro de infrarrojo de reflectancia total atenuada (ATR) en el intervalo de $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ mediante el método ATR a temperatura ambiente para determinar las bandas características de los enlaces presentes en cada muestra.

3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización por SEM se realizó con un microscopio electrónico de barrido con espectrómetro de energía dispersada de rayos X (EDS) a temperatura ambiente de cada dispersión coloidal centrifugada a 600 rpm durante 5 min, el precipitado se redispersó en etanol y fue montado sobre una oblea de silicio con voltaje de 20kV y WD11 mm para determinar las características de la superficie de cada muestra, también se realizó un análisis EDS para determinar el porcentaje de los elementos presentes en la composición de cada muestra.

3.4. Experimentación

3.4.1. Síntesis y funcionalización de AgNPs

Los procesos de síntesis y funcionalización de las AgNPs se llevaron a cabo mediante el método de reducción química [14] en ausencia de luz y a temperatura ambiente. Se utilizaron diversas soluciones con las cantidades de reactivo que se muestran en la Tabla 6 y se prepararon de la misma manera: La cantidad requerida del reactivo o los reactivos

correspondientes se depositó en matraces de 10 o 100 mL, se aforaron con agua desionizada y se agitaron manualmente para homogeneizar.

Tabla 6: Soluciones utilizadas en el proceso de síntesis y funcionalización de las AgNPs.

Solución de $C_6H_5Na_3O_7$ (10 mL)	Solución de AAO (10 mL)	Solución de $AgNO_3$ (100 mL)	Solución de $NaBH_4$ (20 mL)
$C_6H_5Na_3O_7$: 0.1471 g (50.00 mM)	AAO: 0.0016 g (1.00 mM)	$AgNO_3$: 0.0109 g (0.64 mM)	$NaBH_4$: 0.0095 g (25.11 mM)
	NaOH: 0.0004 g (0.10 Mm)		

El uso de las soluciones se describe a continuación:

Las soluciones de $AgNO_3$ (78.0 mL) y $C_6H_5Na_3O_7$ (2 mL) se vertieron en un vaso de precipitados (cubierto previamente con papel aluminio) y se agitaron por 20 minutos, posteriormente se añadió la solución de $NaBH_4$ (20 mL) para la formación de **AgNPs-Citrato** e inmediatamente se añadió la solución de **AAO** (1 mL), la mezcla se agitó durante 2 horas para formar **AgNPs-AAO**, finalmente la dispersión se pasó a través de un filtro de nylon de 0.45 μm y se depositó en un frasco ámbar hasta su uso.

Los sistemas **AgNPs-Citrato** y **AgNPs-AAO** se caracterizaron por UV-Vis para determinar la longitud de onda de sus máximos de absorción. Las muestras de los dos sistemas se prepararon de la misma manera, como se describe a continuación:

- 1000 μL del sistema correspondiente se vertieron en un matraz de 10 mL el cual se aforó con agua desionizada a temperatura ambiente y se agitó manualmente para homogeneizar.

La molécula **AAO** y el sistema **AgNPs-AAO** se caracterizaron por FT-IR para determinar sus bandas características y comprobar la funcionalización de **AgNPs-Citrato** con **AAO**. Las muestras se prepararon de la siguiente manera:

- 0.5 g de **AAO** se tomaron directamente del frasco sin realizar ningún otro procedimiento.

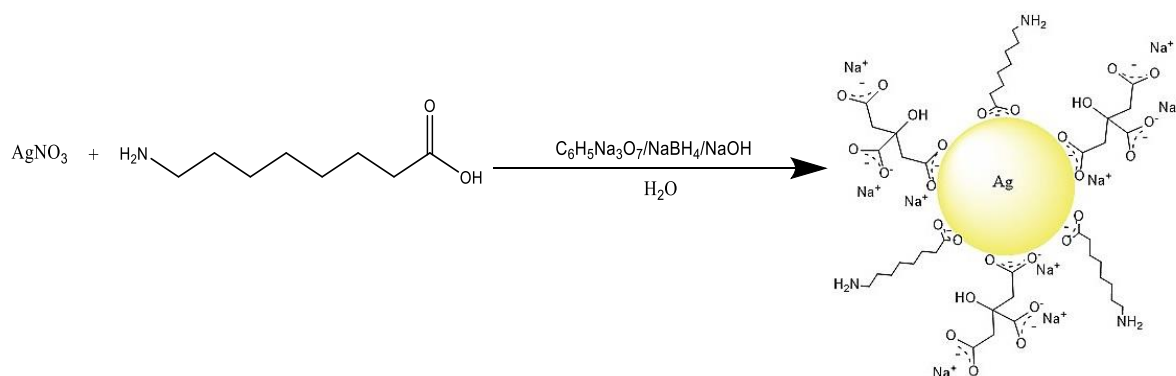
- 5000 μL de **AgNPs-AAO** se vertieron en un vial de vidrio y se expusieron a una temperatura de 60°C para evaporar el solvente, este procedimiento se repitió hasta obtener la cantidad requerida para ejecutar la caracterización.

El sistema **AgNPs-AAO** se caracterizó por SEM para determinar la forma, el tamaño y la dispersión de las AgNPs. La preparación de la muestra se describe a continuación:

- 5000 μL de **AgNPs-AAO** se tomaron directamente del frasco sin realizar ningún otro procedimiento.

La Ecuación 3 representa la síntesis y funcionalización de **AgNPs**.

Ecuación 3



3.4.2. Calibración de AgNPs-AAO

La calibración del sistema se efectuó en dos etapas: la preparación y la caracterización de las dispersiones y la elaboración de la curva de calibración, ambos procedimientos se describen a continuación.

- Preparación y caracterización por UV-Vis de las dispersiones: Concentraciones crecientes de **AgNPs-AAO** (1000-8000 μL) se vertieron en matraces de 10 mL, se aforaron con agua desionizada a temperatura ambiente y se agitaron manualmente para homogeneizar, posteriormente todas las dispersiones se caracterizaron por UV-Vis [12].
- Curva de calibración: La curva de calibración se graficó mediante el método de mínimos cuadrados [12], se utilizaron los datos de absorbancia obtenidos de la caracterización por UV-Vis y las concentraciones crecientes de **AgNPs-AAO** y con ello se obtuvo la ecuación de la recta y el coeficiente de correlación (R^2).

3.4.3. Efecto del pH en la estabilidad de AgNPs-AAO

La estabilidad del sistema **AgNPs-AAO** se evaluó en un intervalo de pH (4-11) con el empleo de soluciones reguladoras, la preparación de estas y el procedimiento de evaluación de estabilidad de **AgNPs-AAO** frente al pH se describen en seguida [12,69].

- Preparación de soluciones reguladoras: Las soluciones reguladoras se prepararon con dos reactivos principales, NaOH y NaAcO, para obtener dos tipos de soluciones, sin embargo, se siguió el mismo procedimiento para ambas. En la Tabla 7 se muestran las cantidades de reactivo y el ácido empleado para ajustar el pH de cada solución reguladora.

Tabla 7: Soluciones empleadas en la preparación de las soluciones reguladoras.

NaAcO/ C ₂ H ₃ O ₂ H			NaOH/HCl		
Molaridad	Cantidad de reactivo (g)	Valores de pH preparados	Molaridad	Cantidad de reactivo (g)	Valores de pH preparados
0.10000	1.00000	6-9	0.10000	2.05075	4-11
0.02000	0.10000	4-11	0.01000	0.41015	6

La cantidad necesaria del reactivo (Tabla 7) y 200.0 mL de agua desionizada se vertieron en un vaso de precipitados en agitación a temperatura ambiente, se colocó un electrodo dentro de la solución para monitorear el pH, posteriormente se añadió gota a gota del ácido correspondiente o de una solución de NaOH (0.1 M) para disminuir o aumentar, respectivamente el valor del parámetro, finalmente la solución se vertió en un matraz de 250.0 mL, se aforó con agua desionizada y se almacenó en un frasco ámbar hasta su uso.

- Evaluación de estabilidad del sistema **AgNPs-AAO** frente al pH: 1000 µL de **AgNPs-AAO** (a excepción de la evaluación con la solución reguladora de NaOH (0.01 M), ya que se utilizaron 2000 µL) se vertieron en un matraz de 10 mL el cual se aforó con la solución reguladora a analizar a temperatura ambiente y se agitó manualmente para homogeneizar. Cada muestra se caracterizó por espectroscopia UV-Vis.

3.4.4. Selectividad de AgNPs-AAO

El análisis de selectividad se realizó con la preparación de dispersiones con **AgNPs-AAO** en la cantidad correspondiente y el anión evaluado a volúmenes crecientes (500-8000 μL , 0.0001 M y 0.0003 M), aforadas con la solución reguladora determinada a temperatura ambiente, se agitó manualmente para homogeneizar [11] y finalmente las muestras se caracterizaron por UV-Vis. Para cada anión detectado se hizo una calibración a partir del procedimiento del apartado 3.4.2 más atrás para obtener la curva de calibración, la ecuación de la recta y R^2 .

Las tablas siguientes (Tabla 8 y Tabla 9) muestran las cantidades de **AgNPs-AAO** y de los aniones evaluados y el valor de pH de la solución reguladora utilizada.

Tabla 8: Aniones evaluados en medio ácido en solución reguladora de NaOH, 0.01 M.

Evaluación en medio ácido (pH 6)		
AgNPs-AAO (μL)	Anión evaluado	Cantidad del anión (μL)
2000	PO_4^{3-}	500-4000 (0.0001 M)
2000	SO_4^{2-}	500-4000 (0.0001 M)
2000	NO_3^-	500-4000 (0.0001 M)
2000	Cl^-	500-4000 (0.0001 M)
2000	F^-	500-4000 (0.0001 M)
2000	CO_3^{2-}	500-4000 (0.0001 M)

Tabla 9: Aniones evaluados en medio básico con el empleo de soluciones reguladoras de NaAcO 0.02 M.

Evaluación en medio básico (pH 8)		
AgNPs-AAO (μL)	Anión evaluado	Cantidad del anión (μL)
1000	PO ₄ ³⁻	500-4000 (0.0001 M)
1000	SO ₄ ²⁻	500-4000 (0.0001 M)
1000	NO ₃ ⁻	500-4000 (0.0001 M)
1000	Cl ⁻	500-4000 (0.0001 M)
1000	F ⁻	500-4000 (0.0001 M)
1000	CO ₃ ²⁻	500-4000 (0.0001 M)
1000	AcO ⁻	500-4000 (0.0001 M)
1000	N ₃ ⁻	500-4000 (0.0001 M)
1000	Cr ₂ O ₇ ²⁻	500-8000 (0.0003 M)

3.4.5. Interferencia en la detección de Cr₂O₇²⁻

El estudio de interferencia en la detección de Cr₂O₇²⁻ se hizo en presencia de otros aniones (PO₄³⁻, NO₃⁻, F⁻, C₂H₃O₂⁻, SO₄²⁻, N₃⁻, Cl⁻ y CO₃²⁻) como se describe a continuación:

1000 μL de AgNPs-AAO, 900 μL de Cr₂O₇²⁻ (0.0021 M) y 900 μL del anión de interferencia (0.0021 M) se vertieron en un matraz de 10 mL, se aforó con la solución reguladora de NaAcO (0.02 M, pH 8) a temperatura ambiente, se agitó manualmente para homogeneizar y después de 15 minutos aproximadamente, todas las muestras se caracterizaron por UV-Vis.

3.4.6. Selectividad de AgNPs-AAO en muestras reales

La selectividad del sistema **AgNPs-AAO** hacia el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se realizó en muestras de agua reales (grifo y pozo) por el método de adiciones estándar, tal como se describe a continuación:

1000 μL de **AgNPs-AAO** y del agua real correspondiente (filtrada previamente con papel de 10 μm) y volúmenes crecientes de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en solución (500-8000 μL , 0.0003 M) se vertieron en un matraz de 10 mL, el cual se aforó con la solución reguladora de NaAcO (0.02 M, pH 8) a temperatura ambiente, se agitó manualmente para homogeneizar, después de 15 minutos aproximadamente, todas las muestras se caracterizaron por UV-Vis y para cada muestra real se hizo una calibración a partir del procedimiento del apartado 3.4.2 más atrás para obtener la curva de calibración, la ecuación de la recta y R^2 .

3.4.7. Tiempo de reacción en la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

El análisis del tiempo de reacción para la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se llevó a cabo mediante la preparación de una dispersión con **AgNPs-AAO** (1000 μL) y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (7000 μL , 0.0003 M), se vertieron en un matraz de 10 mL el cual se aforó con la solución reguladora NaAcO (0.02 M, pH 8) a temperatura ambiente y se agitó manualmente para homogeneizar finalmente, se caracterizó por UV-Vis desde 0 a 20 minutos después de su preparación [11].

3.4.8. Límites de detección (LD) y de cuantificación (LC)

El cálculo de los LD y LC se realizó para la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en medio acuso a partir de la Ecuación 1 y la Ecuación 2 [12], para el cual se utilizó la ecuación de la recta obtenida en el apartado 3.4.2.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis y funcionalización de AgNPs

4.1.1. Caracterización por UV-Vis y color de las dispersiones

La Figura 18 muestra la síntesis y funcionalización de las AgNPs mediante el método de reducción química formada por A) espectros UV-Vis de **AgNPs-Citrato** y **AgNPs-AAO** y B) dispersiones de **AgNPs-Citrato** y **AgNPs-AAO**. Se observa en A) un máximo de absorción para **AgNPs-Citrato** en 390 nm y para **AgNPs-AAO** en 389 nm, un desplazamiento hipsocrómico y un efecto hipocrómico en las bandas de absorción de **AgNPs-AAO** con respecto a las de **AgNPs-Citrato** y B) dispersiones amarillas en ambos casos.

El método de reducción química reportado por Kailasa y colaboradores para la síntesis y la funcionalización de las AgNPs, reporta que las dispersiones **AgNPs-Citrato** y **AgNPs** funcionalizadas son amarillas con bandas SPR de 393 y 401 nm, respectivamente [17], por lo anterior se atribuye que las AgNPs fueron funcionalizadas con la molécula **AAO**.

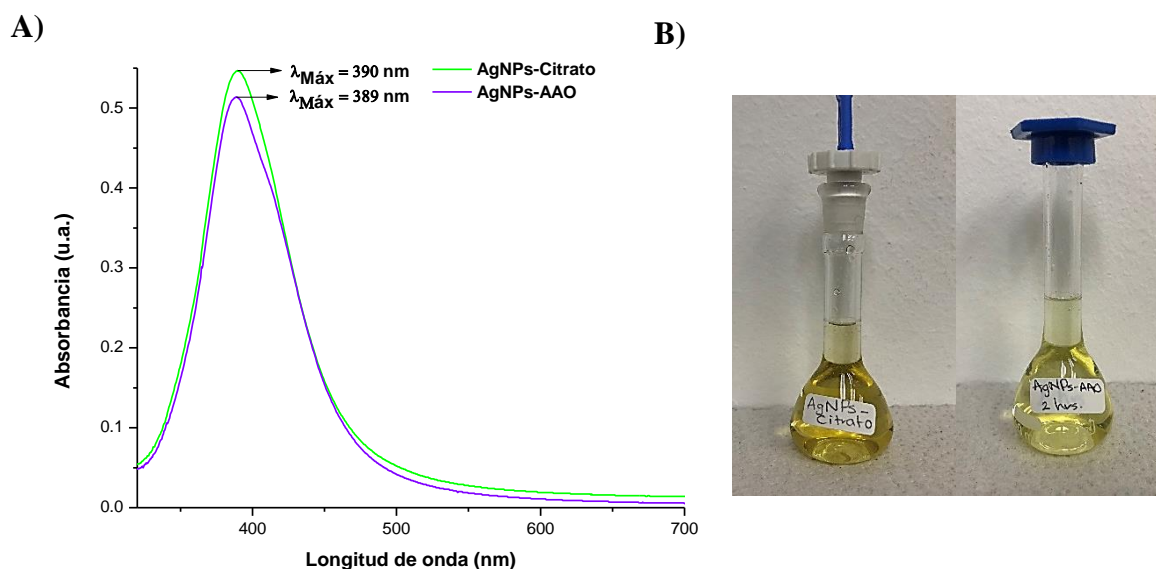


Figura 18: Síntesis y funcionalización de las AgNPs mediante el método de reducción química, A) espectros UV-Vis de **AgNPs-Citrato** y **AgNPs-AAO** y B) dispersiones de **AgNPs-Citrato** y **AgNPs-AAO**.

4.1.2. Caracterización por FT-IR

La Figura 19 muestra la funcionalización de **AgNPs-Citrato** por espectroscopía FT-IR, se presentan los espectros FT-IR de **AAO** y **AgNPs-AAO**. Se observa en **AAO**, dos bandas de estiramiento a 3345 y 3341 cm^{-1} y una banda de flexión a 1582 cm^{-1} asociadas al grupo amina (NH_2), una señal a 3086 cm^{-1} asociada al enlace C-H, una banda a 1679 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), además de una banda a 1338 cm^{-1} atribuida al enlace C-N y una banda a 1253 cm^{-1} asociada al enlace C-O. En el espectro de IR de **AgNPs-AAO** aparecen tres bandas de estiramiento a 3138, 3132 y 3063 cm^{-1} y dos de flexión a 1611 y 1542 cm^{-1} que se atribuyen al grupo NH_2 , una señal a 1338 cm^{-1} correspondiente al enlace C-N, dos bandas de estiramiento: asimétrica a 1635 cm^{-1} y simétrica a 1435 cm^{-1} , atribuidas al grupo carboxilato (COO^-) y una banda a 2921 cm^{-1} asociada a la formación de la sal de amina (NH_3^+).

Los espectros FT-IR de **AgNPs-AAO** y **AAO** difieren principalmente en las bandas asociadas a NH_2 , COO^- y NH_3^+ , lo que confirma la desprotonación del ácido carboxílico (R-COOH) para formar COO^- y la protonación del grupo amino para formar NH_3^+ , por lo anterior se confirma la modificación de **AgNPs-Citrato** con la molécula **AAO**, que da lugar a la formación de **AgNPs-AAO**.

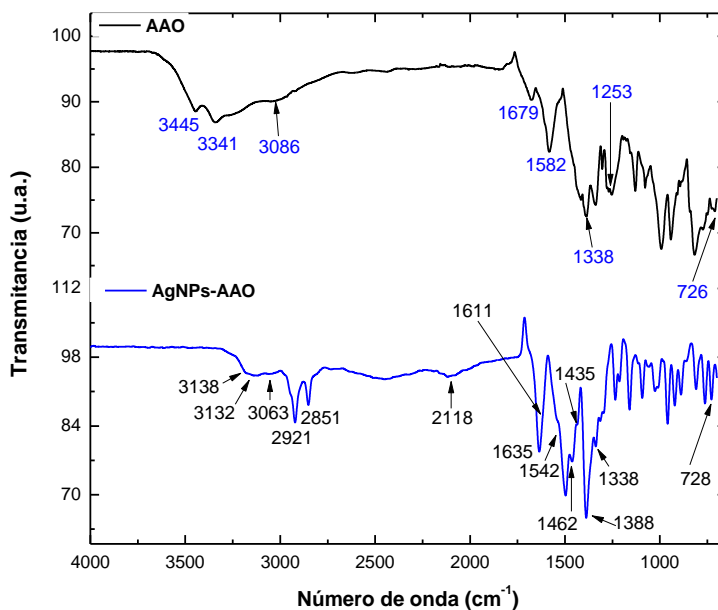


Figura 19: Funcionalización de **AgNPs-Citrato**, espectros FT-IR de **AAO** y **AgNPs-AAO**.

4.1.3. Caracterización por SEM

Las Figuras 20 y la Figura 21 muestran la síntesis y la funcionalización de las AgNPs por SEM, formada por, Figura 20: A) micrografía, B) análisis EDS e C) histograma de frecuencias de tamaño de las AgNPs y Figura 21: Mapeo de las AgNPs. Se observa en A) AgNPs esféricas B) la composición de **AgNPs-AAO**: Ag 11.45%, C 22.49%, O 48.89% y Na 17.17%, C) AgNPs con tamaño de diámetro promedio de 19 nm y en el mapeo la visualización con colores distintivos de los elementos: O, Si (corresponde al portamuestras del equipo de caracterización) y Ag, encontrados en el punto analizado de la muestra. La presencia de C y O es por la composición de **AAO** y la de Na es debido al uso de citrato de sodio en su funcionalización.

El método de reducción química reportado por Kailasa y colaboradores para la síntesis y la funcionalización de las AgNPs, reporta que las AgNPs funcionalizadas son relativamente esféricas, uniformes, con diámetro de 20 ± 4 nm y dispersas, esto último se atribuye a la estabilización de las AgNPs producida por el citrato y la molécula elegida para la funcionalización [17]. El sistema **AgNPs-AAO** tiene las características para atribuir la funcionalización de las AgNPs con la molécula **AAO**.

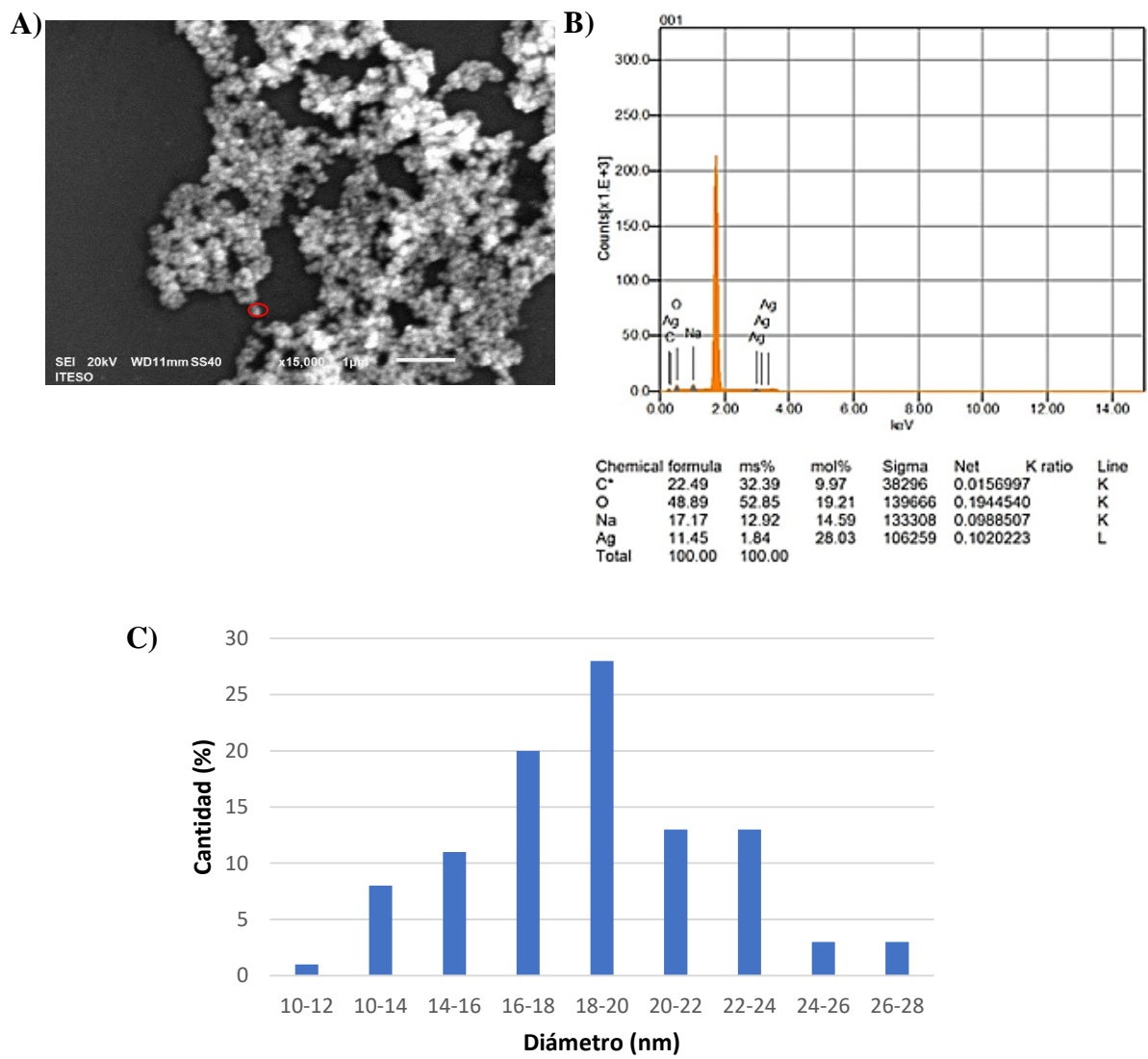


Figura 20: Síntesis y funcionalización de las AgNPs por SEM. A) Micrografía, B) análisis EDS y C) histograma de frecuencias del tamaño de las AgNPs.

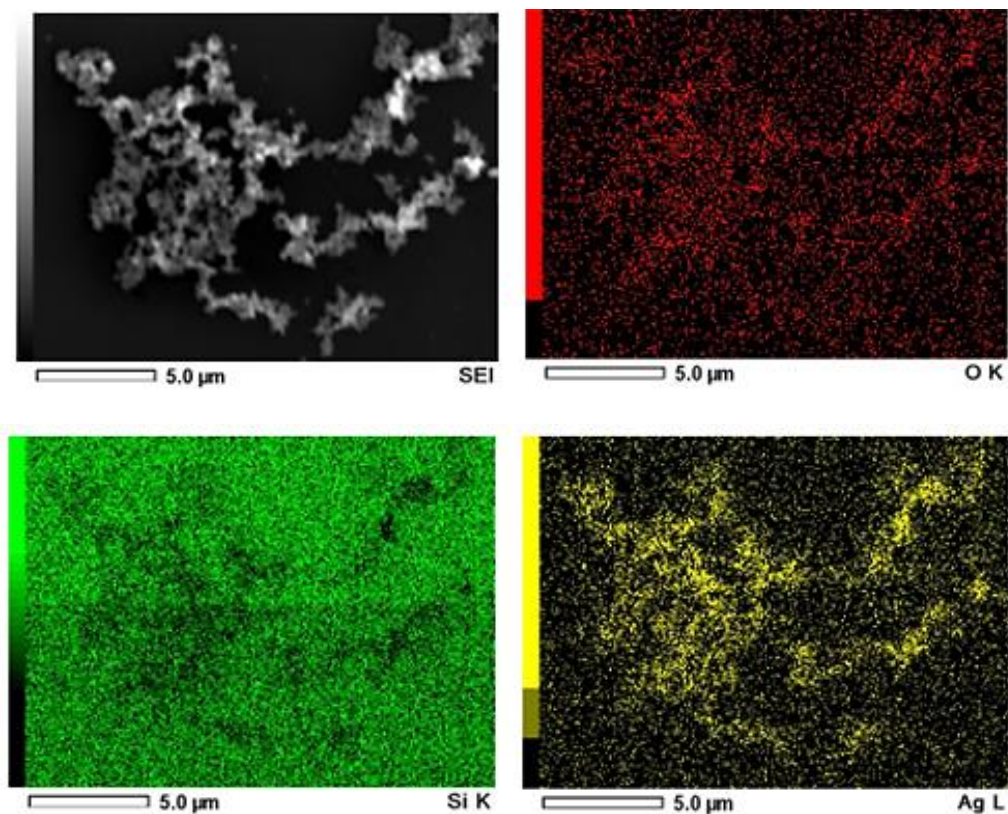


Figura 21: Síntesis y funcionalización de las AgNPs por SEM, mapeo de las AgNPs.

4.2. Calibración de AgNPs-AAO

4.2.1. Caracterización de las dispersiones por UV-Vis

La Figura 22 muestra la calibración de **AgNPs-AAO** mediante el método de mínimos cuadrados, formada por A) los espectros UV-Vis de las dispersiones con volúmenes crecientes de **AgNPs-AAO** y B) la coloración de las dispersiones con volúmenes crecientes de **AgNPs-AAO**. Se observa en A) $\lambda_{\text{Máx}} = 389 \text{ nm}$ en todas las dispersiones (al 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50% y 60%) y un efecto hipercrómico con el aumento de la concentración de **AgNPs-AAO**.

La Ley de Beer establece que el uso de un sistema es confiable si existe una relación proporcional entre la absorbancia y la concentración, lo que permite obtener una ecuación de regresión lineal [12]. El sistema **AgNPs-AAO** cumple con la condición de proporcionalidad, por lo que es posible continuar con su uso en las pruebas posteriores.

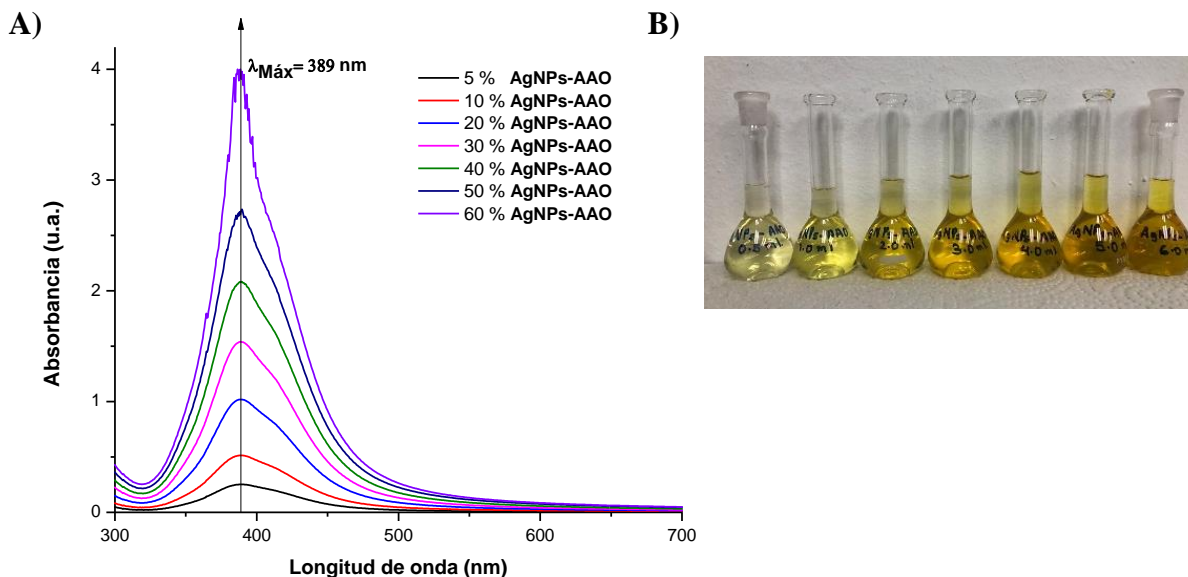


Figura 22: Calibración de **AgNPs-AAO** por el método de mínimos cuadrados, A) espectros de UV-Vis de las dispersiones con volúmenes crecientes de **AgNPs-AAO** y B) coloración de las dispersiones con volúmenes crecientes de **AgNPs-AAO**.

4.2.2. Curva de calibración

La Figura 23 muestra la curva de calibración de **AgNPs-AAO** obtenida mediante el método de mínimos cuadrados, se observa que la línea predicha por el método toca a la mayoría de los puntos y muestra una tendencia alcista de la absorbancia con relación a la concentración de **AgNPs-AAO** a la que corresponden $y = 0.5919x + 0.1026$ y $R^2 = 0.9915$.

El método de mínimos cuadrados supone una relación lineal entre la respuesta analítica y la concentración del analito, con un valor de R^2 cercano a la unidad, lo que se relaciona con la Ley de Beer que establece que el uso de un sistema es confiable si la absorbancia es proporcional a la concentración del analito [12,66], por lo anterior, se atribuye que **AgNPs-AAO** es eficiente y confiable para ser probado en la detección de analitos.

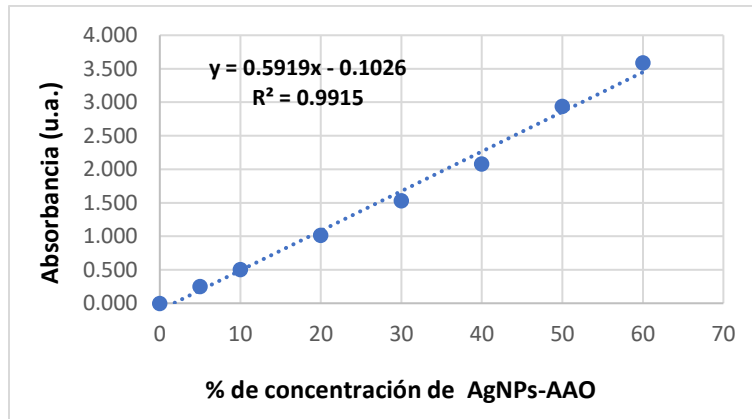


Figura 23: Curva de calibración de AgNPs-AAO mediante el método de mínimos cuadrados.

4.3. Estabilidad de AgNPs-AAO

4.3.1. Efecto del pH en la estabilidad de AgNPs-AAO

La Figura 24 muestra el efecto del pH en la estabilidad de AgNPs-AAO, formada por los espectros UV-Vis y la coloración de las dispersiones de AgNPs-AAO (referencia) y A) AgNPs-AAO + soluciones reguladoras de pH 4-11 (NaOH, 0.10 M), B) AgNPs-AAO + solución reguladora de pH 6 (NaOH, 0.01 M), C) AgNPs-AAO + soluciones reguladoras de pH 6-9 (NaAcO, 0.01 M) y D) AgNPs-AAO + soluciones reguladoras de pH 4-11 (NaAcO, 0.02 M). En los espectros UV-Vis se observa a 389 nm en A), C) y D) un efecto hipocrómico y B) un efecto hiperocrómico, además en A) dos bandas nuevas a 636 nm (pH 7.0 y 8.0) y 770 nm (pH 4.0), en B) un desplazamiento batocrómico a 391 nm, en C) una nueva banda a 600 nm y un desplazamiento batocrómico hasta 393 nm y en D) un desplazamiento batocrómico hasta 395 y un efecto hiperocrómico desde 465 nm hasta 800 nm y la coloración de las dispersiones en A) cambió a incoloro, mientras que en B) y D) se mantuvo amarilla y en C) cambió a incoloro o amarillo-marrón.

El pH del medio de detección influye fuertemente en este proceso, sin embargo, los componentes de las soluciones reguladoras utilizadas para mantener el equilibrio en el sistema de detección, pueden reaccionar con el sensor o el analito, lo que afecta las bandas SPR [8], por lo anterior se determina la interferencia de las soluciones reguladoras de NaOH a 0.10 M y de NaAcO a 0.01 M con AgNPs-AAO, ya que la aparición de las bandas a 636, 770 y 600 nm cambian la coloración de las dispersiones y por lo tanto no es posible continuar con su uso, sin embargo, no se presentan bandas nuevas con el uso de las soluciones de NaOH

a 0.01 M y de NaAcO a 0.02 M, por lo que es posible su uso en el proceso de detección con el sistema AgNPs-AAO.

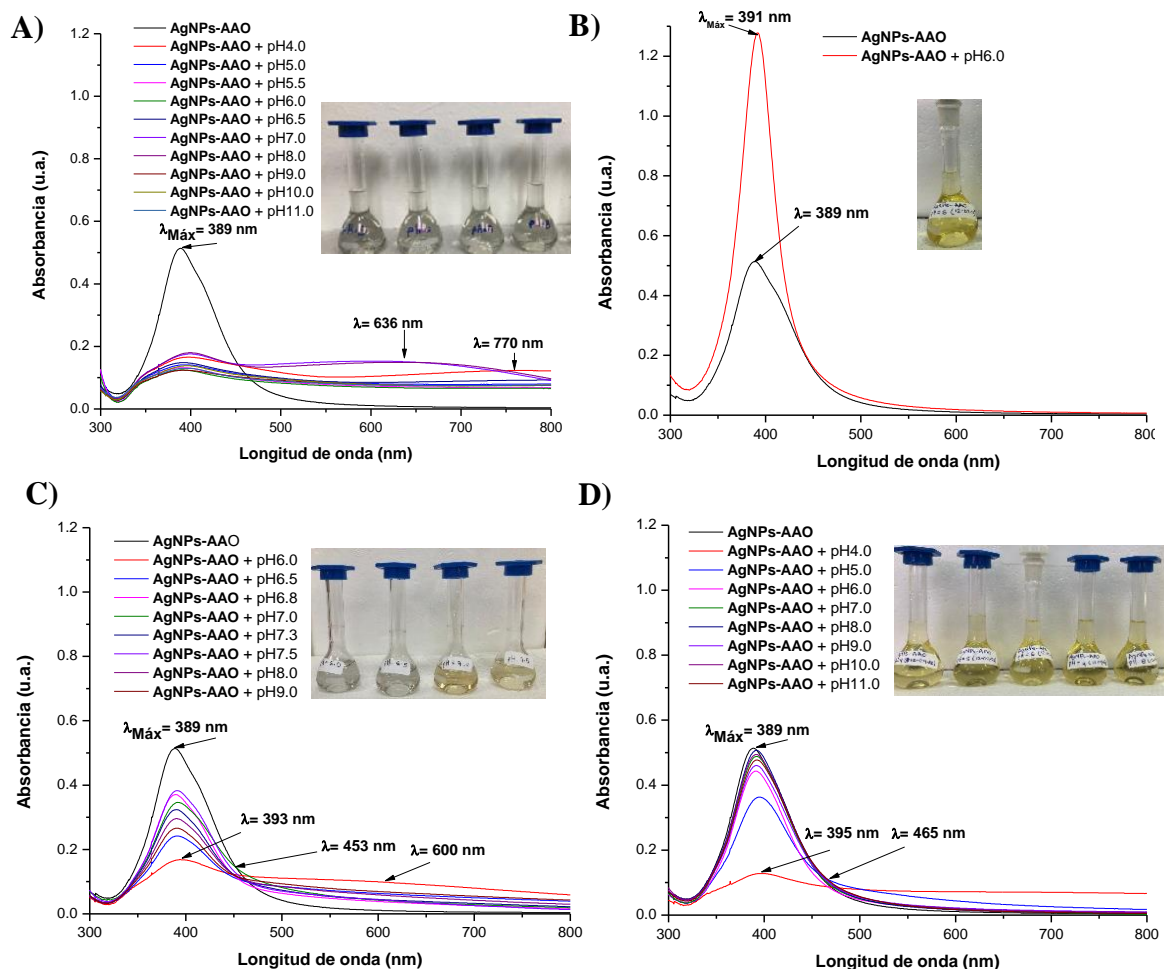


Figura 24: Efecto del pH en la estabilidad de AgNPs-AAO, formada por los espectros de UV-Vis y la coloración de las dispersiones de AgNPs-AAO (referencia) y A) AgNPs-AAO + soluciones reguladoras de pH 4-11 (NaOH, 0.10 M), B) AgNPs-AAO + solución reguladora de pH 6 (NaOH, 0.01 M), C) AgNPs-AAO + soluciones reguladoras de pH 6-9 (NaAcO, 0.01 M) y D) AgNPs-AAO + soluciones reguladoras de pH 4-11 (NaAcO, 0.02 M).

La Figura 25 muestra la estabilidad del sistema AgNPs-AAO frente al pH mediante la relación de la absorbancia (389 nm) y el uso de soluciones reguladoras de NaAcO a 0.02 M en el intervalo de pH de 4-11. Se observa una mayor estabilidad en el intervalo de pH de 7-8, por lo que se propuso utilizar el valor de 8 para el proceso de detección con el sistema AgNPs-AAO.

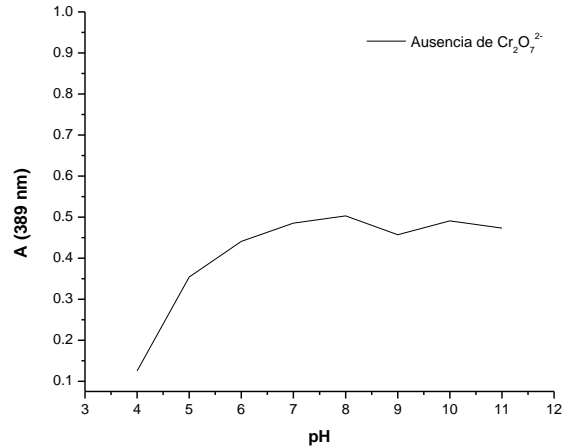


Figura 25: Estabilidad del sistema **AgNPs-AAO** frente al pH mediante la relación de la absorbancia (389 nm) y el uso de soluciones reguladoras de NaAcO a 0.02 M en el intervalo de pH de 4-11.

4.4. Selectividad de **AgNPs-AAO** por diferentes aniones

4.4.1. Selectividad de **AgNPs-AAO** en medio ácido

La Figura 26 muestra los espectros UV-vis del análisis de la selectividad de **AgNPs-AAO** en medio acuoso ácido (pH 6) hacia los aniones PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- y CO_3^{2-} , y la respuesta de la coloración de las dispersiones: **AgNPs-AAO** (referencia) y **AgNPs-AAO** + concentraciones crecientes de: A) PO_4^{3-} , B) SO_4^{2-} , C) NO_3^- , D) Cl^- , E) F^- y F) CO_3^{2-} . Se observa en los incisos A)-F) en los espectros UV-Vis que no hay aumento en la intensidad de la absorbancia, que $\lambda_{\text{Máx}}$ y la coloración de las dispersiones se mantienen a 391 nm y amarilla. Al considerar lo siguiente:

- 1- Los cambios en las bandas SPR y el color detectable de las **AgNPs** funcionalizadas a simple vista son consecuencia de su aglomeración cuando interactúan con un analito [8,9,18].
- 2- La Ley de Beer establece que el uso de un sistema es confiable sí la absorbancia es proporcional a la concentración del analito [12].

Se determina que el sistema **AgNPs-AAO** no es selectivo para los aniones PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- y CO_3^{2-} en medio acuoso ácido, ya que no cumplen con los dos puntos mencionados.

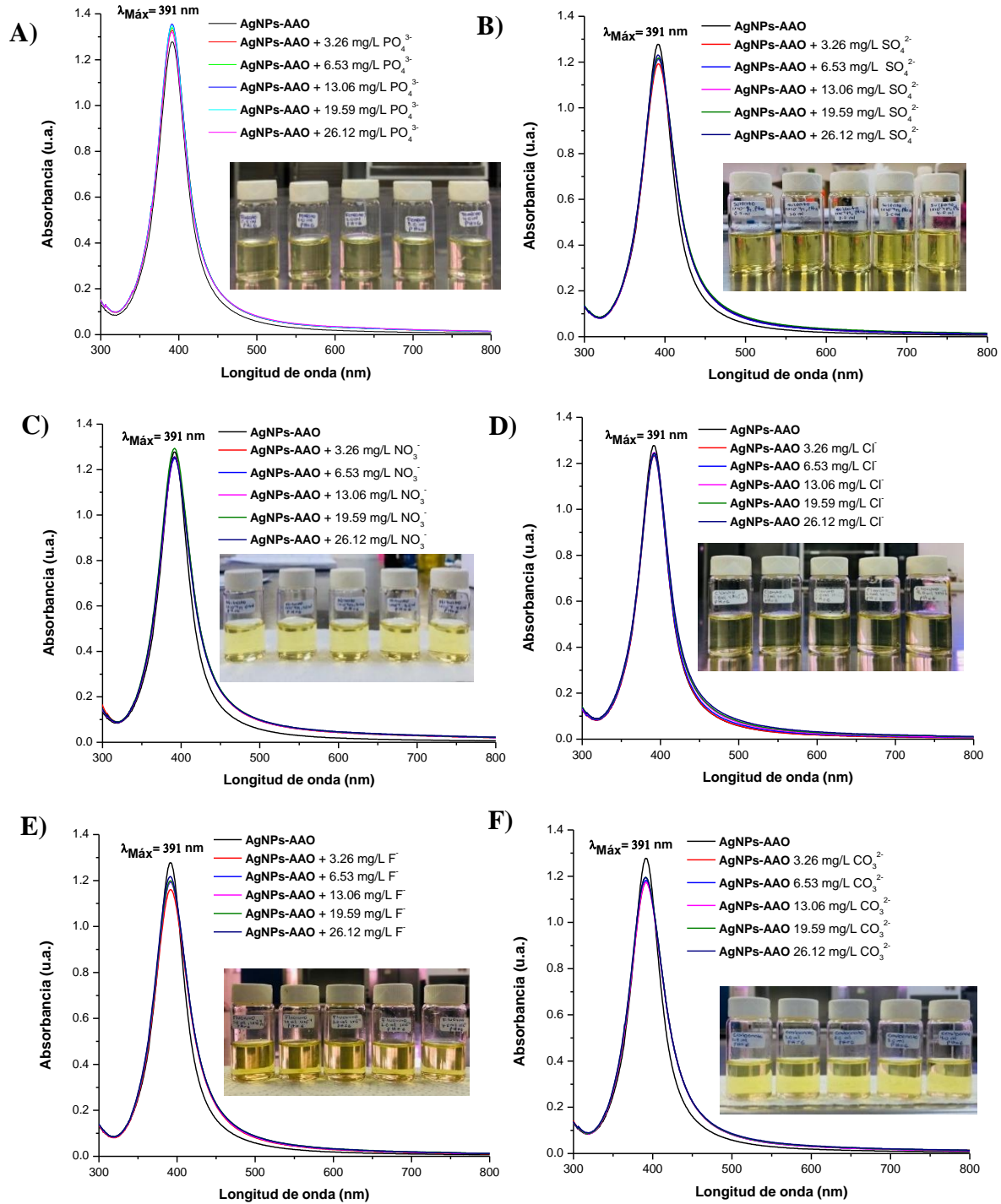


Figura 26: Espectros UV-vis del análisis de la selectividad de AgNPs-AAO en medio acuoso ácido (pH 6) hacia los aniones PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- y CO_3^{2-} , y la respuesta de la coloración de las dispersiones: AgNPs-AAO (referencia) y AgNPs-AAO + concentraciones crecientes de: A) PO_4^{3-} , B) SO_4^{2-} , C) NO_3^- , D) Cl^- , E) F^- y F) CO_3^{2-} .

4.4.2. Selectividad de AgNPs-AAO en medio básico

La Figura 27 y la Figura 28 muestran los espectros UV-vis del análisis de la selectividad de **AgNPs-AAO** en medio acuoso básico (pH 8) hacia los aniones PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , AcO^- , N_3^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, formada por los espectros UV-Vis y la respuesta de la coloración de las dispersiones: **AgNPs-AAO** (referencia) y **AgNPs-AAO** + concentraciones crecientes de: A) PO_4^{3-} , B) SO_4^{2-} , C) NO_3^- , D) Cl^- , E) F^- , F) CO_3^{2-} , G) AcO^- , H) N_3^- e I) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. En los espectros UV-Vis se observa que $\lambda_{\text{Máx}}$ de A) a H) un desplazamiento batocrómico hasta: A) y G) 398 nm, B), D) y F) 397 nm, C) 393 nm, E) 395 nm y H) 394 nm y en I) un desplazamiento hipsocrómico hasta 380 nm, solo en I) se presenta un aumento proporcional de la absorbancia con respecto a la concentración del analito y de A) a I) la coloración de las dispersiones se mantiene amarilla. Al considerar lo siguiente:

- 1- Los cambios en las bandas SPR y el color detectable a simple de las AgNPs funcionalizadas son consecuencia de su aglomeración cuando interactúan con un analito [8,9,18].
- 2- La Ley de Beer establece que el uso de un sistema es confiable si la absorbancia es proporcional a la concentración del analito [12].

Se determina que el sistema **AgNPs-AAO** no es selectivo para los aniones PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , AcO^- y N_3^- en medio acuoso básico ya que no cumplen con los dos puntos mencionados y que no es posible descartar su selectividad hacia el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por su cumplimiento con el segundo punto mencionado, por lo que se debe realizar una segunda evaluación con concentraciones mayores de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

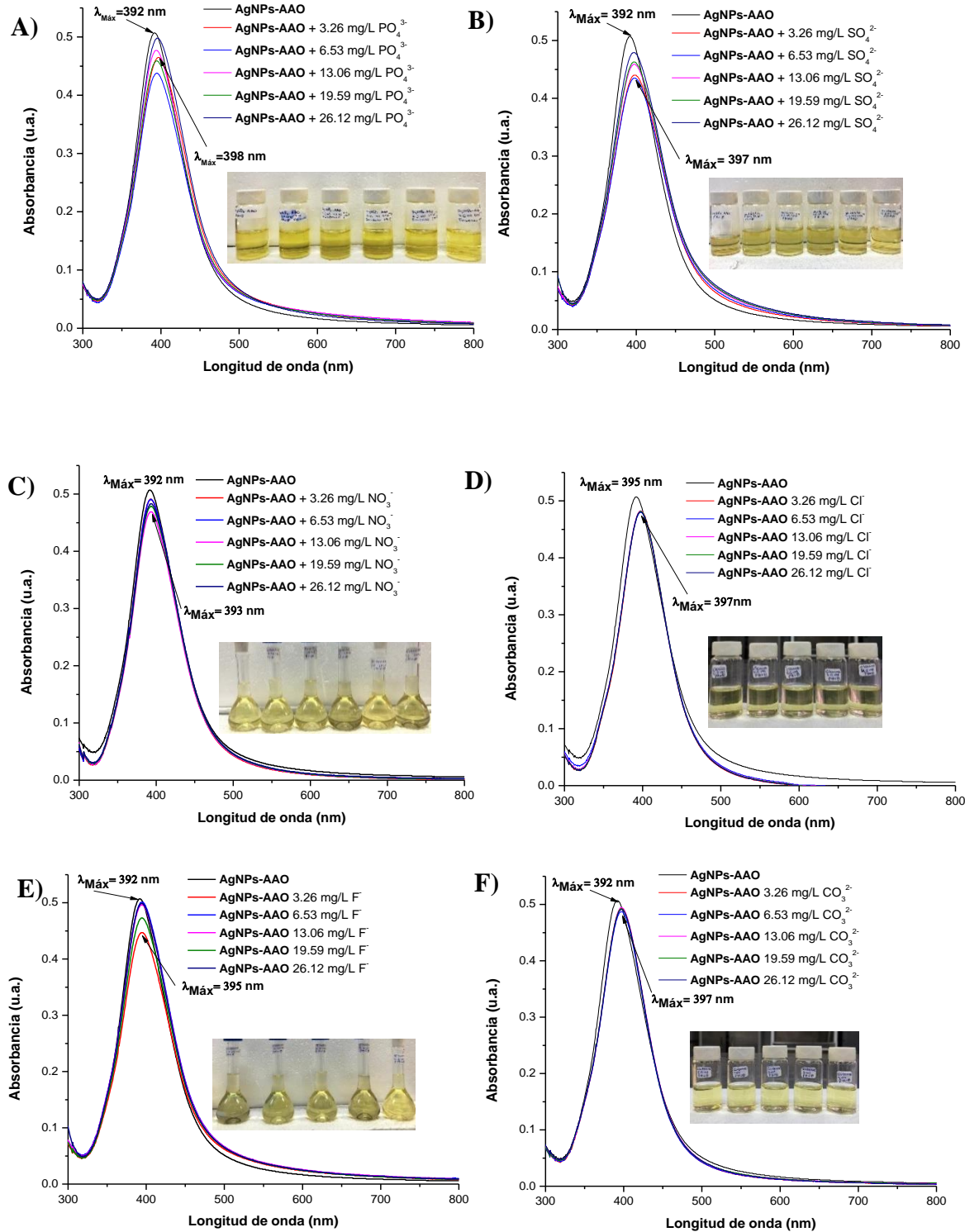


Figura 27: Espectros UV-vis del análisis de la selectividad de AgNPs-AAO en medio acuoso básico (pH 8) hacia los aniones PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , formada por los espectros UV-Vis y la respuesta de la coloración de las dispersiones: AgNPs-AAO (referencia) y AgNPs-AAO + concentraciones crecientes de: A) PO_4^{3-} , B) SO_4^{2-} , C) NO_3^- , D) Cl^- , E) F^- y F) CO_3^{2-} .

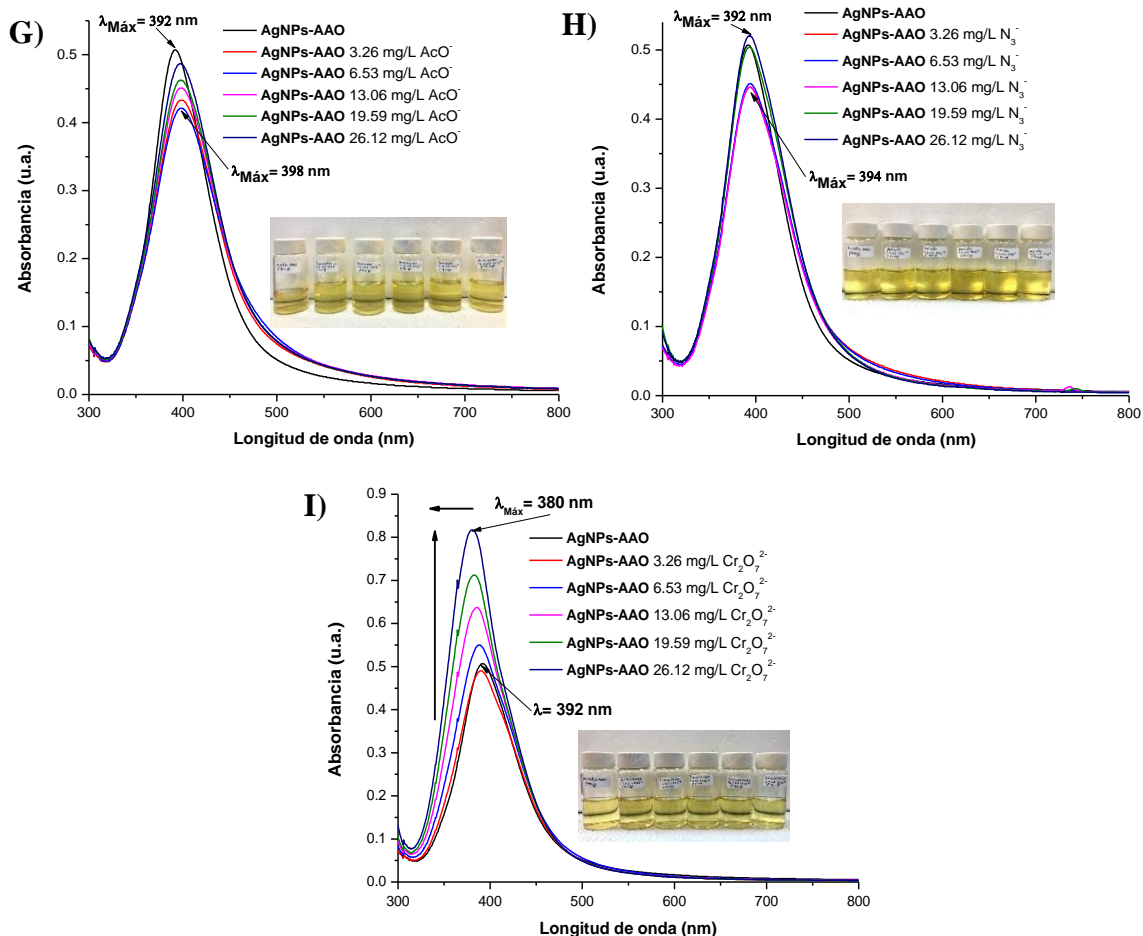


Figura 28: Espectros UV-vis del análisis de la selectividad de **AgNPs-AAO** en medio acuoso básico (pH 8) hacia los aniones AcO^- , N_3^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, formada por los espectros UV-Vis y la respuesta de la coloración de las dispersiones: **AgNPs-AAO** (referencia) y **AgNPs-AAO** + concentraciones crecientes de: G) AcO^- , H) N_3^- e I) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

La Figura 29 muestra la selectividad de **AgNPs-AAO** en medio acuoso básico (pH 8) hacia los aniones PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , AcO^- , N_3^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en un mismo espectro UV-Vis. Se observan cambios significativos sólo para el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ como el desplazamiento hipsocrómico y un efecto hiperocrómico, en comparación con la muestra de referencia y los aniones restantes. Por lo anterior se atribuye que **AgNPs-AAO** puede ser selectivo para $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en medio acuoso básico.

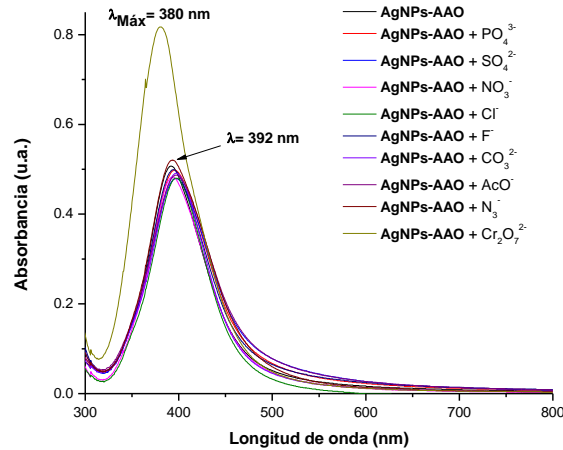


Figura 29: Selectividad de **AgNPs-AAO** en medio acuoso básico (pH 8) hacia los aniones PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , AcO^- , N_3^- y $Cr_2O_7^{2-}$, en un mismo espectro UV-Vis.

La Figura 30 muestra la selectividad de **AgNPs-AAO** en medio acuoso básico (pH 8) hacia el anión $Cr_2O_7^{2-}$, que consiste en los espectros UV-Vis y la coloración de las dispersiones: **AgNPs-AAO** (referencia), **AgNPs-AAO** + concentraciones crecientes de $Cr_2O_7^{2-}$ y **AgNPs-AAO** + 45.71 mg/L de $Cr_2O_7^{2-}$ después de 3 días de preparación. Se observa que $\lambda_{Máx}$ presenta un desplazamiento hipsocrómico hasta 370 nm con un efecto hipercrómico, la formación de una nueva banda a 558 nm a partir de 32.65 mg/L; la coloración de las dispersiones cambia al aumentar la concentración: de amarillo a marrón (32.65 mg/L) y a rosa marrón (39.18-52.24 mg/L). En la dispersión con 45.71 mg/L de $Cr_2O_7^{2-}$ después de 3 días de preparación se observa un precipitado color rojizo, así como el cambio de rosa-marrón a amarillo claro de la dispersión.

- Los cambios en las bandas SPR y el color detectable a simple vista de las AgNPs funcionalizadas son consecuencia de su aglomeración cuando interactúan con un analito [8,9].
- Los desplazamientos hipsocrómicos en las bandas SPR en un sistema de AgNPs para la detección de un metal, ocurren por la diferencia del potencial estándar de reducción de la Ag y el ion detectado. Cuando el ion se agrega al sistema, el agente estabilizante (la molécula funcionalizante), aumenta la atracción electrostática-iónica entre las AgNPs y el ion metálico, entonces el metal sufre una reacción redox con el núcleo de la Ag^0 y desplaza a los agentes estabilizantes, esto se puede observar como una precipitación del complejo [19,25].

Por los dos puntos anteriores, se atribuye que el cambio de color en las dispersiones se debe a la interacción del sistema **AgNPs-AAO** con el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y que el desplazamiento hipsocrómico en las bandas SPR, se debe a la interacción del núcleo de la Ag y el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ debido la diferencia del potencial estándar de reducción: + 0.80 V para la Ag y + 1.33 V para el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, para la posible formación del complejo dicromato de plata ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

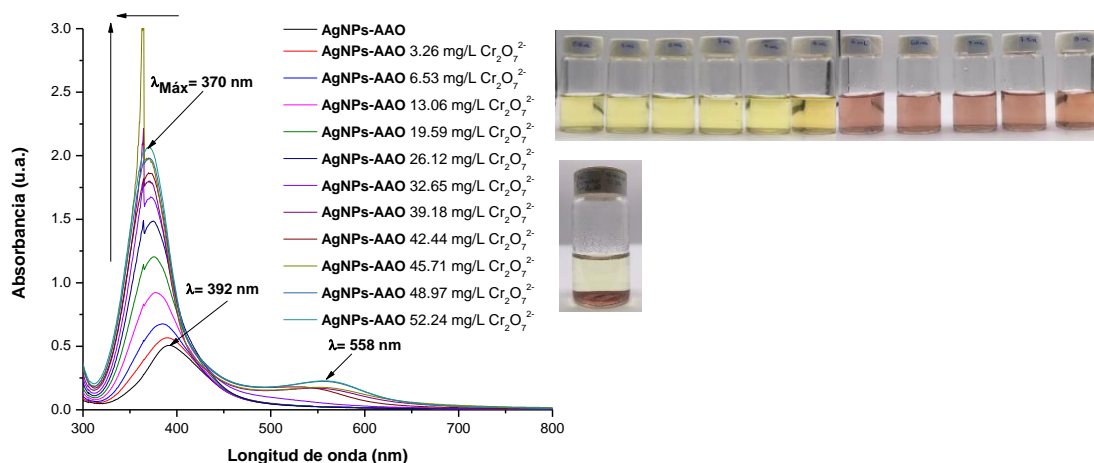


Figura 30: Espectros UV-Vis y coloración de las dispersiones: **AgNPs-AAO** (referencia, **AgNPs-AAO** + concentraciones crecientes de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y **AgNPs-AAO** + 45.71 mg/L de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ después de 3 días de preparación.

4.5. Caracterización por SEM de **AgNPs-AAO** + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

La Figura 31 y la Figura 32 corresponden a, Figura 31: A) la micrografía y B) el análisis EDS y Figura 32: mapeo de la interacción del sistema **AgNPs-AAO** y el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en medio acuoso básico. Se observa en A) AgNPs dispersas con diámetro de 10-12 nm y aglomerados con tamaño de 130-500 nm aproximadamente, B) la composición de **AgNPs-AAO** + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: 42.86% C, 44.23% O, 1.37% Cr y 11.54% Ag y en el mapeo la visualización con colores distintivos de los elementos: C, O, Na, Si (corresponde al portamuestras del equipo de caracterización), K, Cr y Ag, encontrados en el punto analizado de la muestra.

Los desplazamientos hipsocrómicos pueden ocurrir por la adición de iones metálicos al sistema de NPs funcionalizadas, que reducen los diámetros y la distancia entre las NPs, ya que las longitudes de onda menores corresponden a NPs más pequeñas [19,25]. Por lo anterior, se atribuye que la reducción de tamaño y también la aglomeración (distancia menor entre las NPs) de las AgNPs ocurrió con la adición del anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, que interaccionó con

el sistema **AgNPs-AAO**, lo cual se comprueba con el análisis EDS, que identifica la presencia de Cr en sistema.

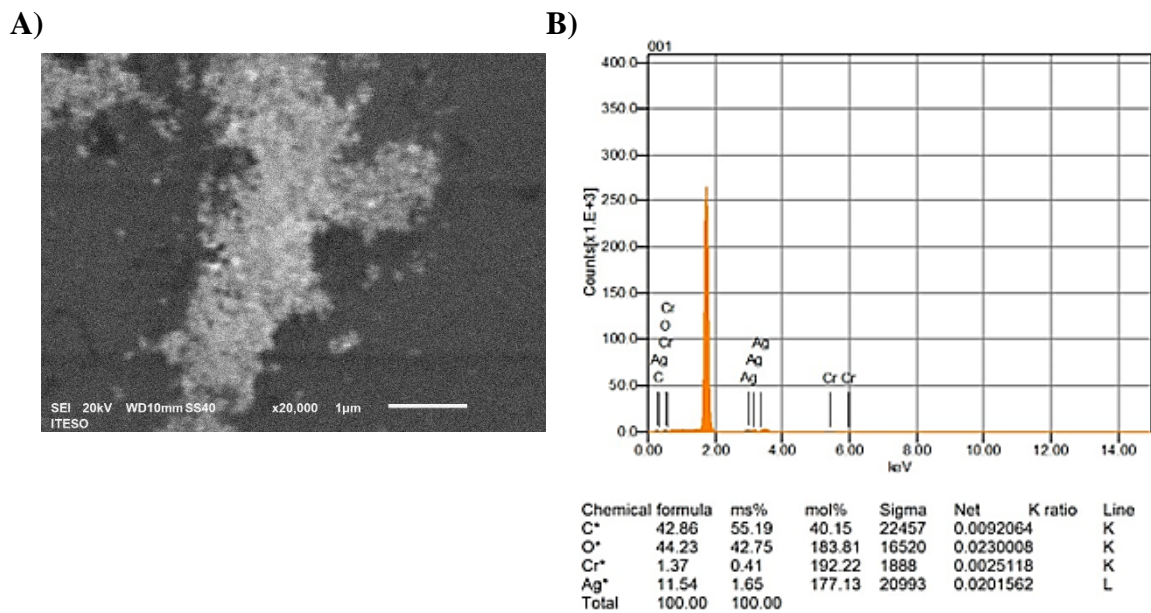


Figura 31: Selectividad del sistema **AgNPs-AAO** hacia el anión $Cr_2O_7^{2-}$ en medio acuoso básico, SEM, A) micrografía y B) análisis EDS.

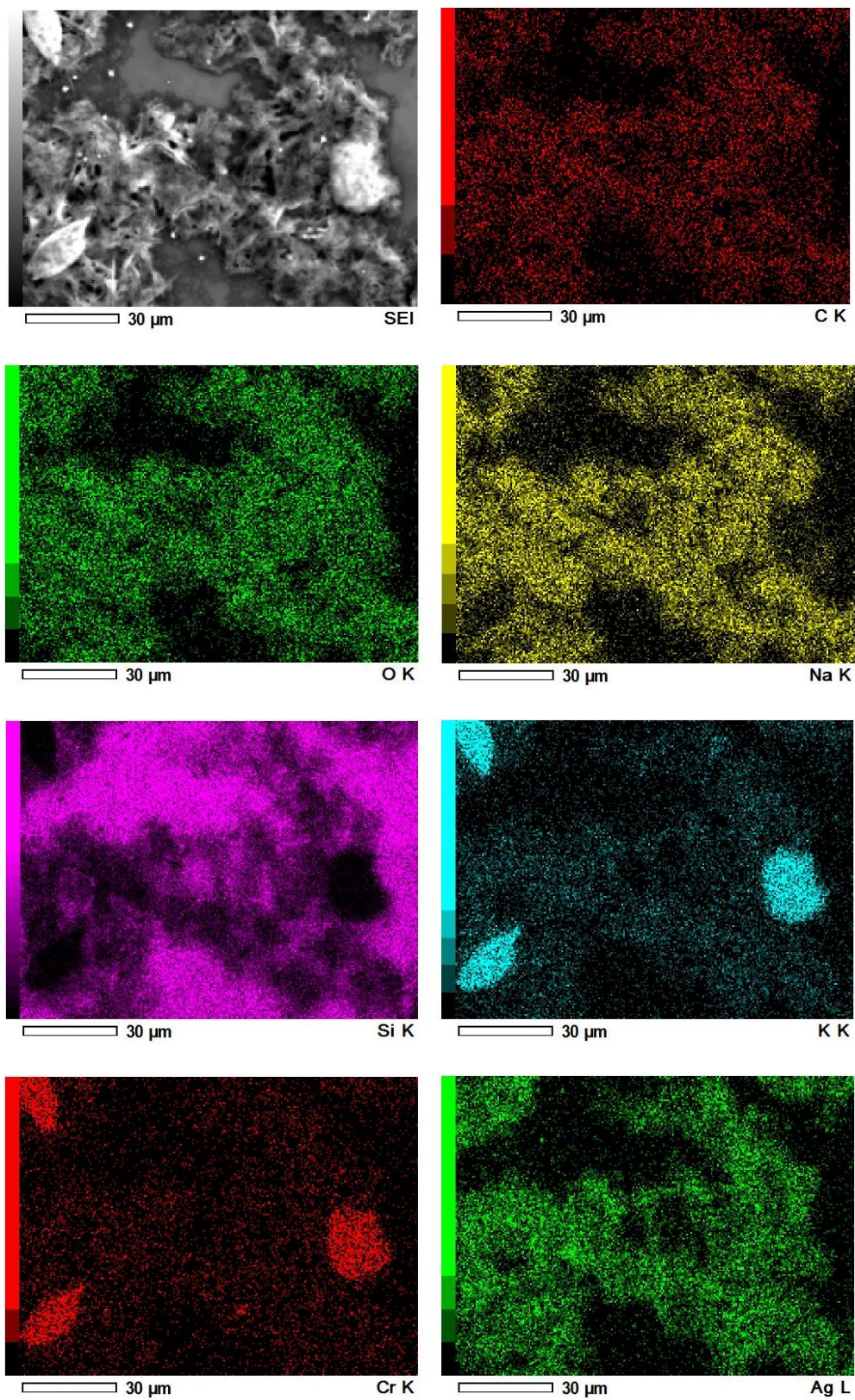


Figura 32: Selectividad del sistema AgNPs-AAO hacia el anión $Cr_2O_7^{2-}$ en medio acuoso básico, SEM.

El método de mínimos cuadrados supone una relación lineal entre la respuesta analítica y la concentración del analito, con un valor de R^2 cercano a la unidad, lo que se relaciona con la Ley de Beer que establece que el uso de un sistema es confiable si la absorbancia es proporcional a la concentración del analito [12,66], por lo anterior, se atribuye que **AgNPs-AAO** es eficiente y confiable para detectar $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en medio acuoso en el intervalo de concentraciones de 19.59 a 52.24 mg/L.

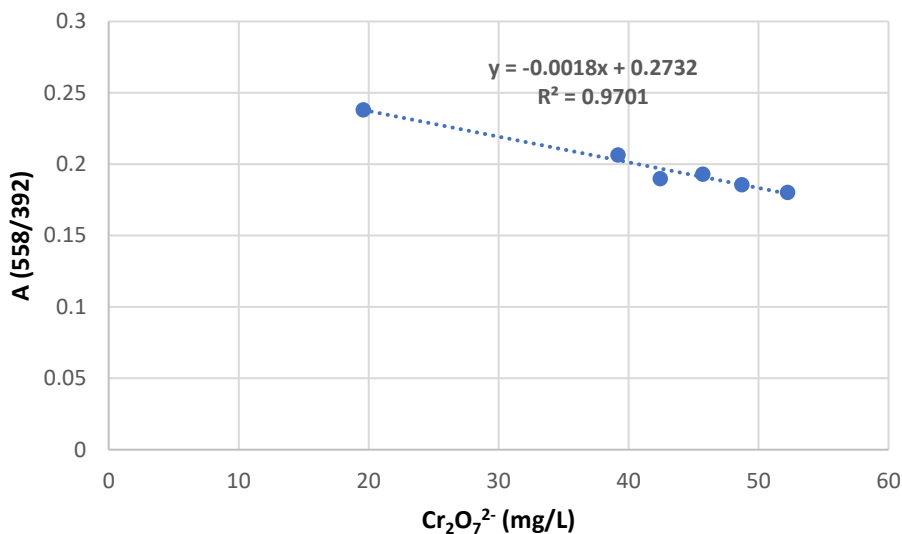


Figura 34: Curva de calibración de **AgNPs-AAO** + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ mediante el método de mínimos cuadrados.

4.8. Límite de detección (LD) y de cuantificación (LC) de **AgNPs-AAO** + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Los LD y LC del sistema **AgNPs-AAO** para la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ son 6.82 y 22.73 mg/L, respectivamente. Estos límites se calculan para determinar la concentración mínima de analito que un sistema puede detectar con cierto nivel de confianza [12], por lo tanto, **AgNPs-AAO** puede detectar $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ desde 6.82 mg/L en medio acuoso.

A continuación, se muestra una tabla (Tabla 10) comparativa del límite de detección (LD) de varios sensores para la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Tabla 10: LD de varios sensores para la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Sensor	Ion detectado	LD	Referencia
2,4,6-trinitrofenol	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0.159 mg/L	[72]
[Cd ($\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$) (H_2O)]	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0.450 mg/L	[73]
AgNPs-D	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0.500 mg/L	[25]
AgNPs-Almidón	Cr^{6+} a partir de una solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	11.57 μm	[74]
Ag-CDs	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	43.7 nmol^{-1}	[75]
DPA@Ru(II)@HPU-25	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	19.6 nM	[76]
AgNPs-AAO	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	6.82 mg/L	Este trabajo

4.9. Tiempo de reacción en la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por AgNPs-AAO

En la Figura 35 se muestra el análisis del tiempo de reacción para la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ mediante la relación de absorbancia (A 558/392 nm) y el tiempo transcurrido (0-20 minutos) después de la preparación de la dispersión de AgNPs-AAO + 45.71 mg/L $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Se observa en la absorbancia, en el intervalo de 0-15 minutos, un incremento y de 15-20 minutos permanece constante. Por lo anterior el sistema AgNPs-AAO es capaz de detectar $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (45.71 mg/L) en medio acuoso en un tiempo máximo de 15 minutos.

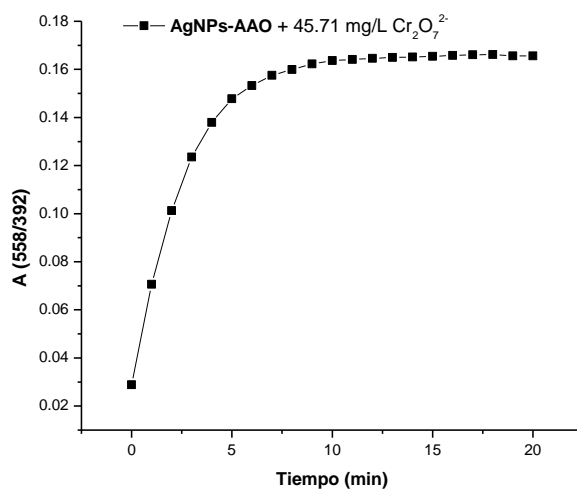


Figura 35: Tiempo de reacción para la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ mediante la relación de absorbancia (A 558/392 nm) y el tiempo transcurrido (0-20 minutos) después de la preparación de la dispersión de AgNPs-AAO + 45.71 mg/L $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

4.10. Interferencia en la detección de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por AgNPs-AAO

4.10.1. Caracterización de las dispersiones por UV-Vis

La Figura 36 muestra la interferencia los aniones: F^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , AcO^- y N_3^- con el sistema AgNPs-AAO + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (referencia), analizada por espectroscopía UV-Vis, donde se compara el espectro de absorción de la referencia con A) referencia + cada anión y B) referencia + todos los aniones mezclados y referencia + todos los aniones mezclados excepto F^- y CO_3^{2-} . Se observa A) con todos los aniones de interferencia, un desplazamiento batocrómico hasta 373 nm, con F^- un efecto hipocrómico, con CO_3^{2-} un efecto hiperocrómico y con PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , AcO^- y N_3^- no se presentan variaciones significativas de absorbancia y B) con todos los aniones mezclados, un desplazamiento batocrómico a 373 nm, un efecto hiperocrómico y la desaparición de una banda a 558 nm y todos los aniones mezclados excepto F^- y CO_3^{2-} , un desplazamiento batocrómico a 371 nm y un efecto hipsocrómico.

Las variaciones significativas en los espectros de absorción se atribuyen a la alteración en el tamaño de las NPs, que puede ocurrir por la presencia de sustancias que interactúan con un sistema [66], por lo que se atribuye que existe interferencia de F^- y CO_3^{2-} con AgNPs-AAO + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, sin embargo, el resto de los aniones no generan cambios significativos en el espectro UV-Vis, lo que demuestra la buena sensibilidad del sensor hacia $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en medio

acuoso básico [77,78].

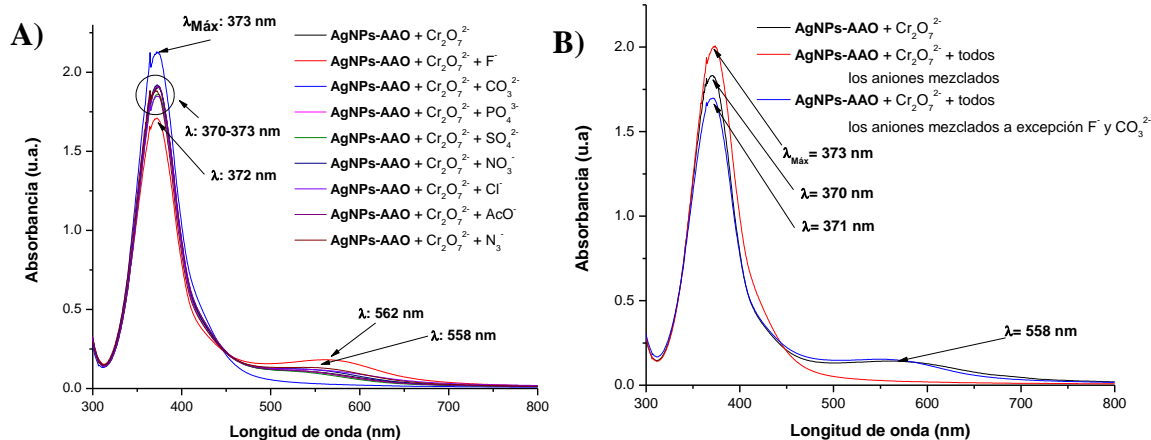


Figura 36: Interferencia de los iones: F^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , AcO^- y N_3^- con el sistema $AgNPs-AAO + Cr_2O_7^{2-}$ analizada por espectroscopía de UV-vis, A) referencia + cada anión y B) referencia + todos los aniones mezclados y referencia + todos los aniones mezclados excepto F^- y CO_3^{2-} .

4.10.2. Respuesta colorimétrica de las dispersiones $AgNPs-AAO$ en la detección de $Cr_2O_7^{2-}$

En la Figura 37 se muestra la interferencia de los iones: F^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , AcO^- y N_3^- con el sistema $AgNPs-AAO + Cr_2O_7^{2-}$ (referencia) determinada por el color de las dispersiones, A) referencia, B) referencia + todos los aniones mezclados y C) referencia + todos los aniones mezclados excepto F^- y CO_3^{2-} . Se observa la dispersión de B) amarilla (con cambio significativo de color) y de C) rosa-marrón (sin cambio significativo de color). Las interferencias de sustancias en un sistema pueden provocar cambios de color como consecuencia de modificaciones en el tamaño de las NPs debido a su aglomeración [9,66], por lo anterior, se atribuye que la mayoría de los aniones a excepción de F^- y CO_3^{2-} no interfieren en la detección y se demuestra la buena selectividad de $AgNPs-AAO$ para detectar $Cr_2O_7^{2-}$ en medio acuoso básico.

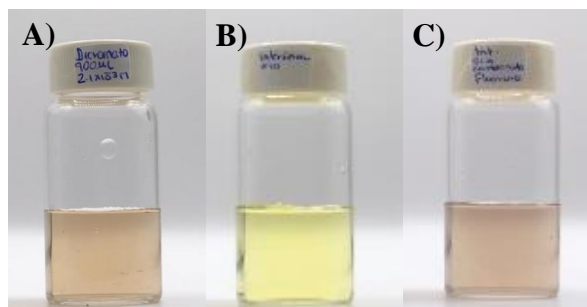


Figura 37: Interferencia en medio acuoso básico (pH 8) de los iones: F^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , AcO^- y N_3^- con el sistema $AgNPs-AAO + Cr_2O_7^{2-}$ determinada por el color de las dispersiones, A) referencia, B) referencia + todos los aniones mezclados y C) referencia + todos los aniones mezclados excepto F^- y CO_3^{2-} .

4.11. Selectividad de AgNPs-AAO en muestras reales por el método de adiciones estándar

La Figura 38 muestra la selectividad de AgNPs-AAO en las muestras reales: agua de grifo, agua de pozo: ejido 1 y agua de pozo: ejido 2, formada por los espectros UV-Vis y la coloración de AgNPs-AAO (referencia) y de AgNPs-AAO + cada muestra real. Se observa que AgNPs-AAO + A. grifo, tiene el mismo comportamiento espectral y coloración que la referencia, AgNPs-AAO + A. pozo: ejido 1, muestra un efecto hipsocrómico, un ensanchamiento en la banda de absorción y un cambio a amarillo-naranja en la dispersión y AgNPs-AAO + A. pozo: ejido 2, muestra un efecto hipsocrómico mayor que AgNPs-AAO + A. pozo: ejido 1, la formación de una nueva banda a 584 nm y un cambio a gris oscuro en la dispersión.

Las variaciones significativas en los espectros de absorción y la coloración de las muestras se atribuyen a la alteración en el tamaño de las NPs por aglomeración, que puede ocurrir por la presencia de sustancias que interactúan con un sistema [8,9,18,66]. Por lo anterior, se determina que el sistema AgNPs-AAO no detectó presencia de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en la muestra de agua de grifo y que es posible la presencia de este analito en las muestras de agua de pozo: ejido 1 y ejido 2.

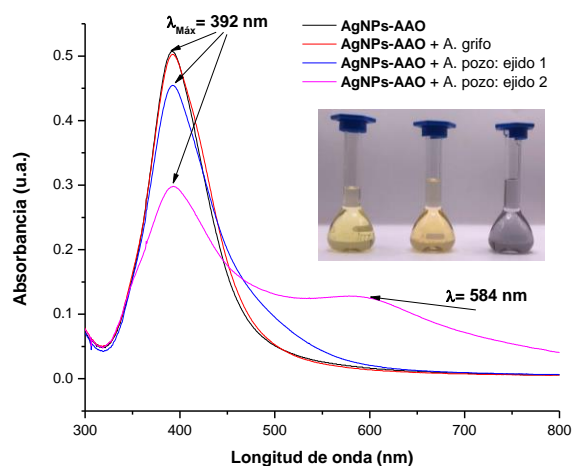


Figura 38: Selectividad de AgNPs-AAO en medio básico (pH 8) en las muestras reales: agua de grifo, agua de pozo: ejido 1 y agua de pozo: ejido 2. Espectros UV-Vis y coloración de AgNPs-AAO (referencia) y de AgNPs-AAO + cada muestra real.

En la Figura 39 se muestra la selectividad del sistema AgNPs-AAO hacia el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en muestras reales: agua de grifo, agua de pozo: ejido 1 y agua de pozo: ejido 2, formada por AgNPs-AAO + cada muestra real (referencia) y AgNPs-AAO + cada muestra real +

concentraciones crecientes de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, A) espectros de UV-Vis y B) coloración de las dispersiones. Se observa en A) un desplazamiento hipsocrómico hasta 370 nm para las muestras de agua de grifo y agua de pozo: ejido 1, y hasta 369 nm para agua de pozo: ejido 2, un efecto hiperacrómico en la absorbancia en todas las muestras con relación a la concentración de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y la formación de una nueva banda a 543 nm para agua de grifo, a 558 nm para agua de pozo: ejido 1 y a 569 nm para agua de pozo: ejido 2, B) el color de las dispersiones: amarillo con 3.26, 6.53, 13.06, 19.59 y 26.12 mg/L, amarillo-naranja con 32.65 mg/L y rosa-marrón con 39.18, 42.44, 45.71, 48.97 y 52.24 mg/L para agua de grifo, amarillo con 3.26, 6.53, 13.06, 19.59 y 26.12 mg/L, amarillo-naranja con 32.65 y 39.18 mg/L y rosa-marrón con 42.44, 48.97 y 52.24 mg/L y agua de pozo: ejido 1, gris verdoso con 3.26, 6.53 y 13.06 mg/L, amarillo-marrón con 19.59, 26.12 y 32.65 mg/L y gris marrón con 42.44, 45.71, 48.97 y 52.24 mg/L para agua de pozo: ejido 2.

Las variaciones significativas en los espectros de absorción y la coloración de las muestras se atribuyen a la alteración en el tamaño de las NPs por aglomeración, que puede ocurrir por la presencia de sustancias que interactúan con un sistema [8,9,18,66]. Por lo anterior, se atribuye que **AgNPs-AAO** es selectivo para $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en las muestras de agua reales evaluadas.

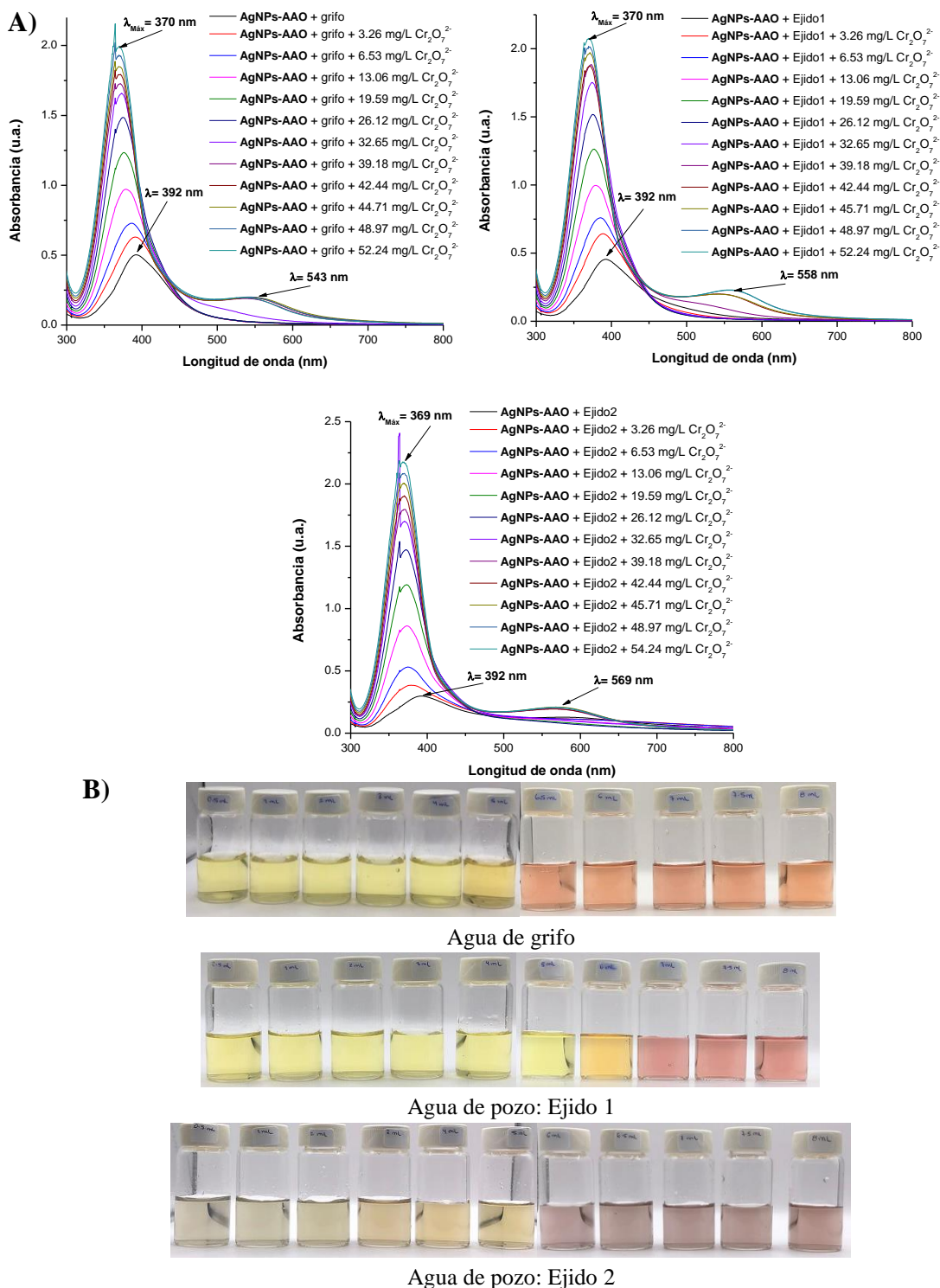


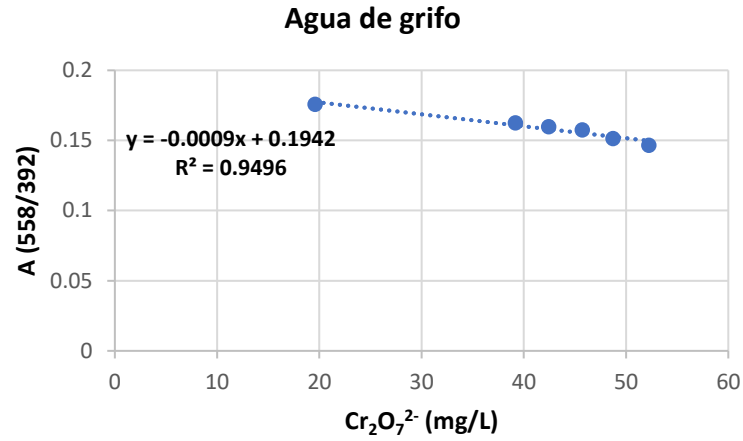
Figura 39: Selectividad del sistema AgNPs-AAO en medio básico (pH 8) hacia el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en muestras reales: agua de grifo, agua de pozo: ejido 1 y agua de pozo: ejido 2, formada por AgNPs-AAO + cada muestra real (referencia) y AgNPs-AAO + cada muestra real + concentraciones crecientes de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, A) espectros de UV-Vis y B) coloración de las dispersiones.

4.11.1. Calibración, método de adiciones estándar

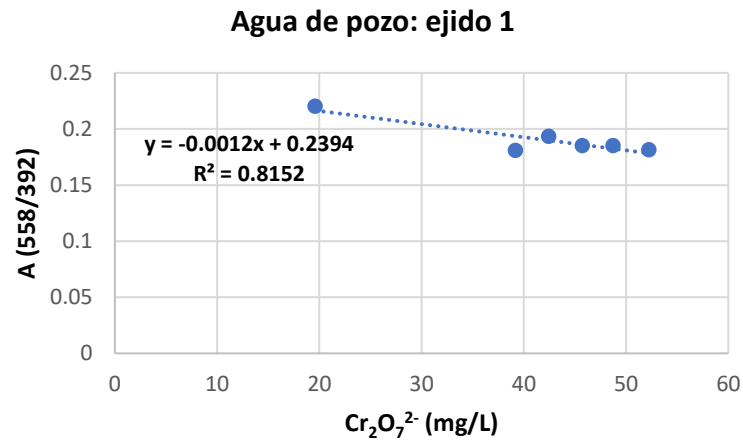
La Figura 40 muestra la calibración del sistema **AgNPs-AAO** para la detección del anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en muestras reales, mediante el método de adiciones estándar, formada por A) agua de grifo B) agua de pozo: ejido 1 y C) agua de pozo: ejido 2. Se observa, para todas las muestras, que las líneas predichas por el método tienen una tendencia bajista de la absorbancia con relación a la concentración de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y les corresponden los siguientes datos: $Y = -0.0009x + 0.1942$, $Y = .0.0012x + 0.2394$ y $Y = 0.0022x + 0.275$. $R^2 = 0.9496$, $R^2 = 0.8152$ y $R^2 = 0.9976$. LD = 8.94 m/L, LD = 18.50 mg/L y LD = 1.89 mg/L para agua de grifo, de pozo: ejido 1 y de pozo: ejido 2, respectivamente.

La Ley de Beer establece que el uso de un sistema es confiable si la absorbancia es proporcional a la concentración del analito [12,66]. Por lo anterior, se determina que el sistema **AgNPs-AAO** es aplicable en todas las muestras reales analizadas, sin embargo, presenta mayor sensibilidad en el agua de pozo: ejido 2 > agua de grifo > agua de pozo: ejido 1.

A)



B)



C)

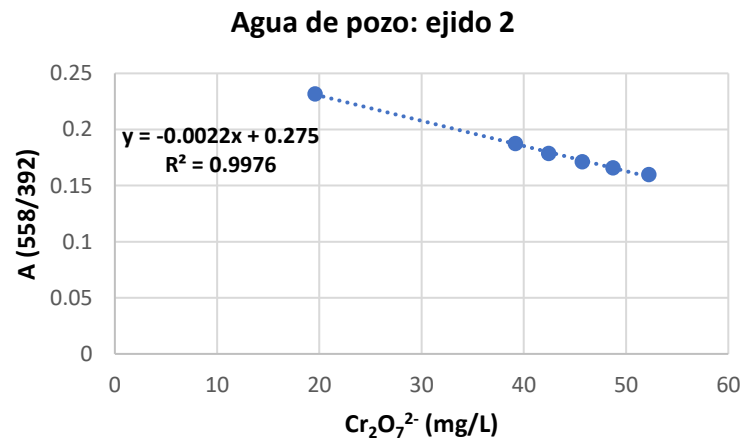


Figura 40: Calibración del sistema AgNPs-AAO para la detección del anión Cr₂O₇²⁻ en muestras reales, mediante el método de adiciones estándar, formada por A) agua de grifo B) agua de pozo: ejido 1 y C) agua de pozo: ejido 2.

5. CONCLUSIONES

Se desarrolló un nuevo un sensor colorimétrico a base de AgNPs funcionalizadas con **AAO**, **AgNPs-AAO**, altamente confiable y selectivo para el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en medio acuoso.

La síntesis y la funcionalización de las AgNPs se realizó por el método de reducción química, del cual se obtuvo un coloide de color amarillo. Estos procedimientos se comprobaron por las siguientes técnicas de caracterización:

- La caracterización por espectroscopía UV-Vis comprobó la formación de **AgNPs-Citrato**, ya que las bandas SPR obtenidas son muy cercanas a las reportadas en el método de reducción química y de **AgNPs-AAO** por el desplazamiento hipsocrómico y el efecto hipocrómico de las bandas SPR en comparación con las de **AgNPs-Citrato**, lo que indica su modificación.
- La caracterización por espectroscopía FT-IR comprobó la modificación superficial de **AgNPs-Citrato** con la molécula **AAO**, que dio lugar al sistema **AgNPs-AAO** mediante la desprotonación de R-COOH para formar COO^- y la protonación de NH_2 para formar NH_3^+ .
- La caracterización por SEM comprobó la formación de **AgNPs-AAO** esféricas y con diámetro de 19 nm aproximadamente, lo que coincide con lo reportado en el método de reducción química.

En la calibración de **AgNPs-AAO** por el método de mínimos cuadrados se obtuvo una respuesta lineal entre la concentración y la absorbancia (cumple con lo establecido en la Ley de Beer) y un R^2 muy cercano a la unidad.

La estabilidad de **AgNPs-AAO** se evaluó en el intervalo de pH de 4-11, sin embargo, el sistema mostró mejor estabilidad a pH 8, lo que se comprobó por espectroscopía UV-Vis, ya que las bandas SPR no mostraron desplazamientos significativos con la adición de las soluciones reguladoras al pH mencionado, además, la coloración de las dispersiones permaneció amarilla.

La selectividad de **AgNPs-AAO** en medio acuoso se comprobó con la adición del anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, aún en presencia de otros aniones evaluados (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , AcO^- , N_3^-). La selectividad se comprobó por el cambio de coloración de las dispersiones de amarillo

a rosa-marrón, lo que indica la aglomeración de **AgNPs-AAO** debido a la atracción por fuerzas electrostáticas del sistema **AgNPs-AAO** y el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y las siguientes técnicas de caracterización:

- La caracterización por espectroscopía UV-Vis comprobó la selectividad del sistema **AgNPs-AAO** por el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, por la aparición de una nueva banda de absorción, el desplazamiento hipsocrómico del máximo de absorción, este último indica la posible formación del complejo $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, por interacción entre el núcleo de la Ag y el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
- La caracterización por SEM comprobó la selectividad hacia el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, por la aglomeración de las nanopartículas **AgNPs-AAO**.

La calibración de **AgNPs-AAO** + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por el método de adiciones estándar, mostró una respuesta lineal entre la concentración y la absorbancia (se cumplió con lo establecido en la Ley de Beer) y se obtuvo un R^2 muy cercano a la unidad.

El sistema **AgNPs-AAO** puede detectar $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ desde 6.82 mg/L en medio acuoso, en un tiempo de aproximadamente 15 minutos.

El sistema **AgNPs-AAO** puede detectar $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ eficientemente en muestras de grifo y pozo.

Por todo lo anterior, el sistema **AgNPs-AAO** tiene un uso potencial como método de monitoreo y control de la concentración de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en aguas superficiales y subterráneas.

6. TRABAJO A FUTURO

En la investigación realizada se obtuvo un sensor colorimétrico para el reconocimiento del anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en aguas superficiales y subterráneas (de grifo y pozo), mediante el cambio de color a simple vista de las dispersiones de amarillo a rosa-marrón y la precipitación del complejo $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de acuerdo con esta última, se propone probar este método en la remoción de contaminantes metálicos mediante el proceso de precipitación y la identificación de contaminantes emergentes de tipo farmacéutico mediante el cambio de color de las dispersiones por la interacción de éstos al sistema **AgNPs-AAO**, en aguas de grifo, pozo y purificadoras, derivadas de los municipios del estado de Sinaloa.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Ullah, S. Heng, M. F. H. Munis, S. Fahad, and X. Yang, “Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: A review”. *Environ. Exp. Bot.* 117(1) 28–40, 2015.
- [2] J. Du, H. Ge, Q. Gu, H. Du, J. Fan, and X. Peng, “Gold nanoparticle-based nano-probe for the colorimetric sensing of Cr^{3+} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ by the coordination strategy”. *Nanoscale.* 9(48) 19139–19144, 2017.
- [3] C.-S. Cao, H.-C. Hu, H. Xu, W.-Z. Qiao, and B. Zhao, “Two solvent-stable MOFs as a recyclable luminescent probe for detecting dichromate or chromate anions”. *R. Soc. Chem.* 18(23) 4445–4451, 2016.
- [4] Z. Nasir *et al.*, “Fingerprinting of heavy metal and microbial contamination uncovers the unprecedented scale of water pollution and its implication on human health around transboundary Hudiara drain in South Asia”. *Environ. Technol. Innov.* 30(1) 103040, 2023.
- [5] X. Liu, C. Liu, J. Yang, R. Zhang, Q. Zeng, and L. Wang, “Detection and FEM studies of dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) by allyltriethoxysilane modified nanochannel”. *J. Electroanal. Chem.* 858(1) 113818, 2020.
- [6] S. Rapti *et al.*, “All in one porous material: Exceptional sorption and selective sensing of hexavalent chromium by using a Zr^{4+} MOF”. *J. Mater. Chem. A.* 5(28) 14707–14719, 2017.
- [7] R. Kumar *et al.*, “Core-shell nanostructures: perspectives towards drug delivery applications”. *J. Mater. Chem. B.* 8(39) 8992–9027, 2020.
- [8] H. Wei, S. M. Hossein Abtahi, and P. J. Vikesland, “Plasmonic colorimetric and SERS sensors for environmental analysis”. *Environ. Sci. Nano.* 2(2) 120–135, 2015.
- [9] J. Krajczewski, K. Kołataj, and A. Kudelski, “Plasmonic nanoparticles in chemical analysis”. *RSC Adv.* 7(28) 17559–17576, 2017.
- [10] A. Hyder *et al.*, “Identification of heavy metal ions from aqueous environment through gold, Silver and Copper Nanoparticles: An excellent colorimetric approach”. *Environ. Res.* 205(1) 112475, 2022.
- [11] B. A. García Grajeda *et al.*, “Selective and colorimetric detection of Ba^{2+} ions in aqueous solutions using 11-mercaptoundecylphosphonic acid functionalized gold nanoparticles”. *RSC Adv.* 7(50) 31611–31618, 2017.
- [12] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, and S. R. Crouch, “*Fundamentos de química analítica*”. Cengage Learning. 9a ed. México D.F. 1090, 2015.
- [13] A. Y. Delgado Zavala, “síntesis y funcionalización de nanopartículas de plata para la determinación de iones en medio acuoso”. 2020.
- [14] H. Wu, Y. Li, X. He, L. Chen, and Y. Zhang, “Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Colorimetric sensor based on 4-mercaptophenylboronic modified gold nanoparticles for rapid and selective detection of fluoride anion”. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 214 (6), 2019.
- [15] N. Garg, L. Rastogi, S. Bera, A. Ballal, and M. V. Balramkrishna, “Arsenazo 3^+ functionalized gold nanoparticles: SPR based optical sensor for determination of

- uranyl ions (UO_2^{2+}) in groundwater”. *Green Anal. Chem.* 3(1) 100032, 2022.
- [16] B. A. García Grajeda *et al.*, “Colorimetric and rapid determination of Cr^{3+} ions in water samples using AuNPs modified with 11- mercaptoundecyl phosphonic acid : spectroscopic characterization and reaction mechanism”. *Inorg. Nano-Metal Chem.* 48(6) 1–11, 2018.
- [17] S. K. Kailasa, M. Chandel, V. N. Mehta, and T. J. Park, “Influence of ligand chemistry on silver nanoparticles for colorimetric detection of Cr^{3+} and Hg^{2+} ions”. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 195(1) 120–127, 2018.
- [18] P. P. Praveen Kumar, L. Kathuria, and V. Haridas, “Cysteine-based silver nanoparticles as dual colorimetric sensors for cations and anions”. *R. Soc. Chem.* 40(10) 8382–8389, 2016.
- [19] V. R. Samuel and K. J. Rao, “A rapid colorimetric dual sensor for the detection of mercury and lead ions in water using cysteine capped silver nanoparticles”. *Chem. Phys. Impact.* 6(1) 100161, 2023.
- [20] S. Swami, A. Agarwala, V. Shrivastava, and R. Shrivastava, “Poly (ethylene glycol)-400 crowned silver nanoparticles: a rapid, efficient, selective, colorimetric nano-sensor for fluoride sensing in an aqueous medium”. *J. Chem. Sci.* 134(1) 5, 2022.
- [21] G. Ghodake, S. Shinde, R. G. Saratale, A. Kadam, G. D. Saratale, and D. Y. Kim, “Mechanistic study of colorimetric and absorbance sensor developed for trivalent yttrium (Y^{3+}) using chlortetracycline-functionalized silver nanoparticles”. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 183(1) 110436, 2019.
- [22] G. Manimegalai, S. Shanthakumar, and C. Sharma, “Silver nanoparticles: synthesis and application in mineralization of pesticides using membrane support”. *Int. Nano Lett.* 4(2) 105, 2014.
- [23] N. ul Ain *et al.*, “Colorimetric detection of amoxicillin based on querecetagetin coated silver nanoparticles”. *Sensors Actuators, B Chem.* 265(1) 617–624, 2018.
- [24] S. He *et al.*, “Colorimetric detection of Cr^{6+} using silver nanoparticles functionalized with PVP”. *R. Soc. Chem.* 11(45) 5819–5825, 2019.
- [25] M. Ismail, M. I. Khan, K. Akhtar, M. A. Khan, A. M. Asiri, and S. B. Khan, “Biosynthesis of silver nanoparticles: A colorimetric optical sensor for detection of hexavalent chromium and ammonia in aqueous solution”. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 103(1) 367–376, 2018.
- [26] K. Shrivastava, S. Sahu, G. K. Patra, N. K. Jaiswal, and R. Shankar, “Localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles for sensitive colorimetric detection of chromium in surface water, industrial waste water and vegetable samples”. *Anal. Methods.* 8(9) 2088–2096, 2016.
- [27] “Agua.gob.pdf.” .
- [28] Y. Yin *et al.*, “Two-dimensional nanomaterials confined single atoms: New opportunities for environmental remediation”. *Nano Mater. Sci.* 5(1) 15-38, 2022.
- [29] E. Environ, M. M. Pendergast, and E. M. V Hoek, “Environmental Science REVIEW A review of water treatment membrane nanotechnologies”. 4(6) 1946–1971, 2011.
- [30] M. Govindhan, B. R. Adhikari, and A. Chen, “Nanomaterials-based electrochemical

- detection of chemical contaminants”. *RSC Adv.* 4(109) 63741–63760, 2014.
- [31] N. O. M. “Nom-127-ssa1-1994, Salud ambiental. agua para uso y consumo humano. limites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilizacion”. 1–7, 1999.
- [32] N. O. M. “Nom-127-ssa1-2021, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua”. 1-123, 2022.
- [33] N. O. M. “Nom--ssaa-2020, Agua para uso y consumo humano. Control de la calidad del agua distribuida por los sistemas de abastecimiento de agua”. 1-6, 2020.
- [34] N. O. M. “Nom-230-ssa1-2002, Salud ambiental. agua para uso y consumo humano. requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento publicos y privados durante el manejo del agua. procedimientos sanitarios para el muestreo”. 1–10, 2005.
- [35] NORMA MEXICANA. “NMX-AA-044-SCFI-2014, Análisis de agua.- medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y residuales tratadas- método de prueba (cancela a la nmx-aa-044-scfi-2001)”. 1-10, 2014.
- [36] N. O. M. “Nom-002-ecol-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal”. 1–7, 1998.
- [37] EPA. “Chromium drinking water standard”. <https://www.epa.gov/sdwa/chromium-drinking-water>.
- [38] M. Pujari and D. Kapoor, “1. Heavy metals in the ecosystem: Sources and their effects”. 1–8, 2021.
- [39] S. E. Pabón, R. Benítez, R. A. Sarria-Villa and J. A. Gallo, “Water contamination by heavy metals, analysis methods and removal technologies. A review”. *Entre Ciencia e Ingeniería*. 14(27) 9–18, 2020.
- [40] M. Kumar, N. Sawhney, and R. Lal. “2. Chemistry of heavy metals in the environment”. 9–38, 2021.
- [41] E. A. Khan, “Remediation and detection techniques for heavy metals in the environment”. 205-222, 2021.
- [42] D. Kapoor and M. P. Singh, “10. Heavy metal contamination in water and its possible source”. 179–190, 2021.
- [43] K.W. Whitten, R. E. Davis, M. L. Peck and G. G. Stanley, “Química”. Cengage learning. 10ª Ed. 1194, 2015.
- [44] L. A. Galvaño and G. Corey, “Cromo”. *Centro panamericano de ecología humana y salud*. serie 5 1-58, 1987.
- [45] K. Zhao, L. Ge, T. I. Wong, X. Zhou, and G. Lisak, “Gold-silver nanoparticles modified electrochemical sensor array for simultaneous determination of Cr^{3+} and Cr^{6+} in wastewater samples”. *Chemosphere*. 281(1) 130880, 2021.
- [46] A. Chowdhury, S. Kumari, A. A. Khan, and S. Hussain, “Selective removal of anionic dyes with exceptionally high adsorption capacity and removal of dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) anion using Ni-Co-S / CTAB nanocomposites and its adsorption mechanism”. *J.*

- Hazard. Mater.* 385(1) 121602, 2020.
- [47] S. Kubilay, S. Demirci, M. Can, N. Aktas, and N. Sahiner, “Journal of Environmental Chemical Engineering Dichromate and arsenate anion removal by PEI microgel , cryogel , and bulkgel”. *J. Environ. Chem. Eng.* 9(2) 104799, 2021.
- [48] A. Lira Oliver and A. Oliver, “La nanotecnología, la arquitectura y el arte”. *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencia y Nanotecnología.* 10(19) 117, 2018.
- [49] B. Bhushan, “1. Introduction to nanotechnology”. 1–15, 2010.
- [50] G. Mendoza and J. Rodríguez, “La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso”. *Perfiles Latinoam.* (29) 161–186, 2017.
- [51] M. M. Khin, A. S. Nair, V. J. Babu, R. Murugan, and S. Ramakrishna, “A review on nanomaterials for environmental remediation”. *Energy Environ. Sci.* 5(8) 8075–8109, 2012.
- [52] X. Sui, J. R. Downing, M. C. Hersam, and J. Chen, “Additive manufacturing and applications of nanomaterial-based sensors”. *Mater. Today.* 48(1) 135–154, 2021.
- [53] S.V. Carneiro *et al.*, “Recent advances in nanostructured materials: A look at the applications in optical chemical sensing”. *Materials Today Nano.* 22(1) 100345, 2023.
- [54] Jahn, Martin, et al., “Plasmonic nanostructures for surface enhanced spectroscopic methods”. *Analyst.* 141(3) 756-793, 2015.
- [55] M. Quintili, “Nanociencia y Nanotecnología...un mundo pequeño”. *Centro de Estudios en Diseño y Comunicación.* 4(1) 125–155, 2012.
- [56] O. Tzhayik, P. Sawant, S. Efrima, E. Kovalev, and J. T. Klug, “Nanociencia y Nanotecnología. Nociones y Aplicaciones”. *Langmuir.* 18(8) 3364–3369, 2002.
- [57] T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, and J. R. Burdge, “*Química, la ciencia de la vida*”. Pearson. 9ª Ed. México D.F. 1555, 2004.
- [58] R. Chang and K. Goldsby, “*Química*”. McGraw-Hill. 12ª Ed. México, D.F. 1168, 2017.
- [59] R. K. A. Amali, H. N. Lim, I. Ibrahim, N. M. Huang, Z. Zainal, and S. A. A. Ahmad, “Significance of nanomaterials in electrochemical sensors for nitrate detection: A review”. *Trends Environ. Anal. Chem.* 31(1) e00135, 2021.
- [60] R. Kaushik, A. Ghosh, and D. A. Jose, “Colorimetric and fluorescent nanosensors for the detection of gaseous signaling molecule hydrogen sulfide (H₂S)”. *Elsevier Inc.* 1(1) 203–220, 2021.
- [61] Sabry, F, “*Sensor Nano: Mengembangkan jaringan sensor nano cerdas untuk menyalakan kimiawi otak, dan mendeteksi dini kanker*”. One Billion Knowledgeable. Vol. 13. 2022.
- [62] C. Gary, “*Química analítica*”. McGraw-Hill. 6ª Ed. España. 858, 2009.
- [63] X. F. Arderiu, M. J. Castiñeiras y J. M. Queraltó, “*Bioquímica clínica y patología molecular*”, Reverte. 2ª Ed. España. 564, 1997.
- [64] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. R. Vyvyan, “*Introduction to spectroscopy*”. Cengage Learning. 4a Ed. EUA. 745, 2008.
- [65] M. Faraldos and C. Goberna, “*Técnicas de análisis y caracterización de materiales*”.

- DiScript Preimpresion. 2ª Ed. España. 1027, 2011.
- [66] D. Skoog, F. Holler, and S. Crouch, “*Principios de análisis instrumental*”. Cengage Learning. 6ª Ed. México, D.F. 1063, 2008.
- [67] I. Sierra Alonso, D. Pérez quintanilla, S. Gómez Ruiz, and S. Morante Zaecero, “*Análisis instrumental*.” Netbiblo. 1ª Ed. España. 256, 2009.
- [68] E.J. Botanni, H. S. Odetti, O. H. Pliego y E. R. Villareal, “*Química General*”. Ediciones UNL, 2ª Ed. Argentina. 634, 2006.
- [69] D. C. Harris, “*Análisis químico cuantitativo*.” Iberoamérica. 3ª Ed. México D.F. 898, 2007.
- [70] F. A Carey y R. M. Giuliano, “*Química orgánica*”. McGraw-Hill. 9a Ed. México D.F. 1233, 2014.
- [71] J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, “*Química inorgánica, principios de estructura y reactividad*”. Oxford. 4ª Ed. México D. F. 1142, 1997.
- [72] R. Yin, et al., “Simultaneous detection and removal of 2,4,6-trinitrophenyl phenol and dichromate by metal-organic framework”. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 297(1) 122735, 2023.
- [73] T. Kundu, K. Manna, A. K. Jana, and S. Natarajan. “A luminescent inorganic-organic hybrid, [Cd(C₁₆H₁₀N₂O₈S)(H₂O)], for the selective and recyclable detection of chromates and dichromates in aqueous solution”. *New J. Chem.* 43(33) 13263–13270, 2019.
- [74] W. Sapyen, S. Toonchue, N. Praphairaksit, and A. Imyim. “Selective colorimetric detection of Cr⁶⁺ using starch-stabilized silver nanoparticles and application for chromium speciation”. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 274(1) 121094, 2022.
- [75] B. Hu, Y. Ma, and N. Wang. “A novel water pollution monitoring and treatment agent: Ag doped carbon nanoparticles for sensing dichromate, morphological analysis of Cr and sterilization”. *Microchem. J.* 157(1) 104855, 2020.
- [76] H. Li, X. Xu, Y. Liu, Y. Hao, and Z. Xu. “Fluorophore molecule loaded in Tb-MOF for dual-channel fluorescence chemosensor for consecutive visual detection spores and dichromate anion”. *J.l of Alloys and Compounds.* 944(1) 9442023, 2023.
- [77] S. N. Khan, I. Ali, F. Ahmed, and M. R. Shah, “18 b -glycyrrhetic acid peptide conjugate (GAP) as a colorimetric probe for barium ions”. *New Journal of Chemistry.* 48(18) 8638-8648, 2023.
- [78] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, “Nanoparticles: Properties, applications and toxicities”. *Arab. J. Chem.* 12(7) 908–931, 2019.