

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

COLEGIO DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA

Facultad de Ingeniería Mochis

Programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería



“Desarrollo de sensores colorimétricos a partir de nanopartículas de plata para la detección de los herbicidas glifosato y atrazina en medio acuoso”

TESIS

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

Presenta
Mariela Urbina Meza

Director de tesis
Dra. Adriana Cruz Enríquez

Codirector de tesis
Dr. José de Jesús Campos Gaxiola

Los Mochis, Sinaloa, septiembre de 2024.



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 (UAS), Facultad de Ingeniería Mochis (FIM), por mi formación académica y facilitar sus instalaciones para realizar la mayoría del trabajo de investigación. Así como también al Laboratorio de Química de la FIM.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnología (CONAHCYT) por el apoyo económico al otorgarme la beca de manutención en maestría para la realización de este trabajo de investigación. No. de becario 823647.

Al Laboratorio de Síntesis Química del departamento de matemáticas y física del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Occidente (ITESO) y a la Dra. Yenni Guadalupe Velázquez Galván por su guía y recibimiento durante mi estancia de investigación.

A la Dra. Adriana Cruz Enríquez y el Dr. José de Jesús Campos Gaxiola, como directores de tesis, por su paciencia, disponibilidad e impartir conocimientos, apoyo y orientación durante mi formación científica.

Al comité de tesis: Dra. Laura Guadalupe Ceballos Mendivil, Dra. Yenni Guadalupe Velázquez Galván, Dr. Rody Abraham Soto Rojo y Dr. Héctor José Peinado Guevara, por su gran aporte y labor como revisores y evaluadores.

Agradeciendo enormemente a mi familia, a mi madre Manuela Meza, mi padre Saul Urbina, mi abuela Esperanza Eguino y a mi hermana Ana María Urbina, por acompañarme y siempre apoyarme, sin ustedes no lo habría logrado.

A mi pareja y compañero de estudios Ricardo Moreno, por siempre creer en mí e impulsarme personal y académicamente.

A mi mejor amiga, Adanahi Gastelum, por apoyarme y animarme cuando era necesario.

A mis compañeros de maestría, a Aimé, Andrea, Etzna y Daniel, por cada palabra de ánimo y ayuda brindada durante nuestros estudios.

A mis compañeras, Alejandra Delgado y Narda Rosas, por sus enseñanzas, paciencia y consejos, poniéndome los pies sobre la tierra cuando fue necesario.

DEDICATORIA

A mi madre Manuela Meza y a mi padre Saul Urbina, porque me han enseñado a nunca rendirme, a enfocarme en lo verdaderamente importante y siempre me han apoyado en cada una de mis decisiones. Sé que a veces podemos no estar de acuerdo, pero siempre escucho sus consejos, son mí guía y mi motor para hacer lo que hago. Donde estoy es gracias a ustedes.

A mi abuela, quien con su compañía siempre lo mejora todo. Que cuando he llegado estresada, el saludarla al llegar aligera cualquier cosa que tenga en mente.

A mi hermana Ana María, con quien he crecido y a quien he admirado como solo una hermana menor lo puede hacer con su hermana mayor. Más que mi hermana eres mi sista, la mejor compañera que me pudo haber tocado.

A mi pareja Ricardo Moreno, con quien he compartido todos los momentos buenos y malos, que siempre me ha apoyado y me ha dado la confianza que algunas veces no he encontrado en mí misma. Por todos los momentos de alegría, contigo todo es mejor.

A mi mejor amiga Adanahi Gastelum, a quien no solté desde la anécdota del esqueleto de un conejo. La vida nos ha llevado por caminos diferentes, pero siempre nos hemos mantenido unidas por el meñique y pretendo que así siga siendo. Tal vez no lo sabes, pero siempre me has dado el valor de hacer tantas cosas, gracias.

A mis amigos, aquellos que desde secundaria y preparatoria nos conocemos, los de la licenciatura y los que me regaló la maestría. Todo es mejor gracias a ustedes.

A mis primas, con quienes comparto un fuerte lazo desde que nos peleábamos de pequeñas, pero que de grandes nos volvimos mejores amigas.

RESUMEN

La contaminación del agua a causa de la presencia de herbicidas se ha vuelto un tema de interés para todo el mundo. Se ha demostrado su impacto negativo en la salud de las personas y el medio ambiente, principalmente en cuerpos de agua. Debido a lo anterior, es importante poder desarrollar métodos sencillos y económicos que permitan mejorar la detección y la cuantificación de dichos compuestos en medio acuoso. Una manera de poder lograr lo anteriormente mencionado es diseñar y sintetizar nanosensores colorimétricos, que permitan una rápida detección y determinación de la concentración de los herbicidas presentes en el agua, de tal forma que sea posible tomar medidas en su tratamiento, para mitigar sus afectaciones en el medio ambiente.

Por lo que en el presente trabajo se desarrollaron dos nanosensores colorimétricos a partir de nanopartículas de plata estabilizadas con citrato (**AgNPs-citrato**) con el fin de detectar y cuantificar glifosato (**GFT**) y atrazina (**ATZ**) en cuerpos de agua. En el primer nanosensor, se funcionalizaron las **AgNPs-citrato** con el ácido 6-aminohexanoico (**AAH**) (**AgNPs-AAH**), y, en el segundo sistema, se empleó el compuesto 2,4,5-tri(2-piridil)imidazol (**2TPI**) para estabilizar las **AgNPs-citrato** (**AgNPs-citrato/2TPI**). Ambos coloides se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo (IR), de ultravioleta-visible (UV-Vis) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las pruebas de detección se llevaron a cabo a pH = 4 y pH = 8, respectivamente, con un tiempo de reacción de 15 min.

Con el primer nanosensor, se obtuvieron límites de detección y de cuantificación para el **GFT** de LDD = 0.416 mM y LDC = 1.388 mM, y para la **ATZ** de LDD = 43.966 μ M y LDC = 146.553 μ M. Mientras que, empleando el segundo sistema, se determinaron para el **GFT** de LDD = 0.874 mM y LDC = 2.912 mM, y para la **ATZ** de LDD = 173 μ M y LDC = 576.9 μ M (**AgNPs-citrato/2TPI**). Ambos sistemas tuvieron resultados favorables al probar con muestras de agua de grifo, pozo y canal agrícola.

Palabras Clave: Nanopartículas de plata, herbicidas, glifosato, atrazina, nanosensor colorimétrico, análisis de agua.

ABSTRACT

Water pollution due to the presence of herbicides has become an issue of worldwide concern. Its negative impact has been demonstrated on people's and the environment's health, mainly in water bodies. Therefore, it is important to develop simple and economical methods to improve the detection and quantification of these compounds in aqueous media. Consequently, the design and synthesis of colorimetric nanosensors that allow rapid detection and determination of the concentration of herbicides present in water have been sought, so that it is possible to take measures in their treatment, to mitigate their effects on the environment.

Thus, in the present research, two colorimetric nanosensors were developed from silver nanoparticles stabilized with citrate (**AgNPs-citrate**) to detect and quantify glyphosate (**GFT**) and atrazine (**ATZ**) in water bodies. In one, **AgNPs-citrate** was functionalized with 6-aminohexanoic acid (**AAH**) (**AgNPs-AAH**), and, in another, the system was stabilized with the compound 2,4,5-tri(2-pyridyl)imidazole (**2TPI**) (**AgNPs-citrate/2TPI**). Characterizations were made by infrared spectroscopy (IR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), and scanning electron microscopy (SEM). Detection was carried out at pH = 4 and pH = 8, respectively, with a reaction time of 15 min.

The limits of detection and quantification for these systems were obtained. Through the first system the results were LDD = 0.416 mM and LDC = 1.388 mM for **GFT**, and LDD = 43.966 μ M and LDC = 146.553 μ M for **ATZ**. Employing the second system, they were determined for **GFT** of LDD = 0.874 mM and LDC = 2.912 mM, and for **ATZ** of LDD = 173 μ M and LDC = 576.9 μ M. Both systems had favorable results when were tested with tap, well, and agricultural canal water samples.

Keywords: Silver nanoparticles, herbicides, glyphosate, atrazine, colorimetric nanosensor, water analysis.

OBJETIVOS

Objetivo General

Diseñar sensores colorimétricos a partir de nanopartículas de plata para detectar los herbicidas glifosato y atrazina en medio acuoso.

Objetivos Específicos

1. Sintetizar nanopartículas de plata a partir de nitrato de plata, borohidruro de sodio y citrato trisódico para formar el sistema **AgNPs-citrato**.
2. Funcionalizar las **AgNPs-citrato** con el Ácido 6-Aminohexanoico (**AAH**) para obtener el sistema **AgNPs-AAH**.
3. Caracterizar por espectroscopía de infrarrojo (IR) el compuesto **AAH** y el sistema **AgNPs-AAH**, y por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) los dos anteriormente mencionados y el sistema **AgNPs-citrato**.
4. Sintetizar el compuesto 2,4,5-tri(2-piridil)imidazol (**2TPI**) a partir del *cis*-(±)-2,4,5-tris(piridin-2-il)imidazolina (**2TPI_m**), y caracterizarlo por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis).
5. Evaluar el efecto del pH en los sistemas **AgNPs-AAH** y **AgNPs-citrato/2TPI** para determinar su curva de calibración y probar la detección del glifosato y/o atrazina con ambos sistemas.
6. Caracterizar por microscopía electrónica de barrido (SEM) los sistemas **AgNPs-AAH** y **AgNPs-citrato/2TPI** antes y después de la detección de los herbicidas, para evaluar el efecto que esto genera en el tamaño, forma y aglomeración de las nanopartículas.
7. Determinar los límites de detección y cuantificación en medio acuoso de los herbicidas mediante el uso de los sistemas de nanopartículas propuestos.
8. Evaluar la detección de los herbicidas con muestras de agua de grifo, pozo y dren agrícola del municipio de Ahome, Sinaloa, empleando los sistemas **AgNPs-AAH** y **AgNPs-citrato/2TPI**.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	ii
DEDICATORIA.....	iii
RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
OBJETIVOS.....	vi
ÍNDICE.....	vii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiv
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Antecedentes y estado del arte	4
2 ASPECTOS TEÓRICOS.....	8
2.1 Nanotecnología y nanomateriales	8
2.1.1 Nanopartículas.....	8
2.1.2 Métodos Top-down y Bottom-up.....	8
2.1.3 Nanopartículas metálicas.....	9
2.1.3.1 Nanopartículas de plata.....	10
2.1.4 Dispersión coloidal.....	10
2.1.5 Estabilización de coloides	11
2.1.5.1 Estabilización estérica.....	11
2.1.5.2 Estabilización electrostática.....	12
2.1.5.3 Estabilización electroestérica.....	12
2.1.6 Resonancia localizada de plasmón superficial	12

2.1.7	Cambios de color en la dispersión de nanopartículas de plata	14
2.1.8	Caracterización de nanopartículas metálicas	15
2.1.8.1	Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis)	15
	Ley de Beer	19
2.1.8.2	Espectroscopía de infrarrojo	19
	Ley de Hooke	21
2.1.8.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	22
2.2	Sensores colorimétricos	23
2.2.1.1	Fuerzas intermoleculares	24
2.2.2	Curva de calibración	25
2.2.3	Método de mínimos cuadrados	26
2.2.4	Intervalo dinámico lineal	27
2.2.5	Coefficiente de correlación	27
2.2.6	Sensibilidad	27
2.2.7	Selectividad	28
2.2.8	Interferencia	28
2.2.9	Límite de detección y límite de cuantificación	28
2.2.10	Análisis en muestras reales	29
2.2.10.1	Método de adición estándar	29
2.2.11	Soluciones reguladoras	30
2.2.12	Aplicaciones de un sensor colorimétrico	30
2.3	Contaminación del agua e impacto de herbicidas químicas	31
2.3.1	Herbicidas	31
2.3.2	Glifosato	32
2.3.2.1	Impacto en el medio ambiente del herbicida glifosato	33

2.3.2.2	Impacto en la salud debido al glifosato	33
2.3.2.3	Normatividad del herbicida glifosato en agua	34
2.3.3	Atrazina	34
2.3.3.1	Impacto en el medio ambiente del herbicida atrazina.....	35
2.3.3.2	Impacto en la salud debido a la atrazina	35
2.3.3.3	Normatividad del herbicida atrazina en agua	35
3	METODOLOGÍA.....	36
3.1	Material requerido.....	36
3.2	Infraestructura	37
3.2.1	Laboratorios y equipos	37
3.3	Técnicas de caracterización.....	37
3.3.1	Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) del compuesto AAH y AgNPs-AAH.....	37
3.3.2	Caracterización por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) y calibración de los sistemas AgNPs-AAH y AgNPs-citrato/2TPI.....	38
3.3.3	Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)	38
3.4	Experimentación	39
3.4.1	Esquema de metodología.....	39
3.4.2	Etapa 1. Sistema AgNPs-AAH.....	40
3.4.2.1	Síntesis y funcionalización de las AgNPs con el compuesto AAH.....	40
3.4.2.2	Evaluación del efecto del pH de los sistemas AgNPs-AAH.....	40
3.4.2.2.1	Análisis de las AgNPs-AAH a pH = 4.....	41
3.4.2.3	Detección de compuestos herbicidas por medio del sistema AgNPs-AAH	41
3.4.2.3.1	Detección del herbicida glifosato (GFT) con la dispersión AgNPs-AAH	41

3.4.2.3.2	Detección del herbicida atrazina (ATZ) con la dispersión AgNPs-AAH	42
3.4.3	Etapa 2. Sistema AgNPs-citrato/2TPI	42
3.4.3.1	Síntesis del compuesto 2TPI.....	42
3.4.3.1.1	Síntesis del compuesto <i>cis</i> -(±)-2,4,5-tris(piridin-2-il)imidazolina (2TPI _m)	42
3.4.3.1.2	Síntesis del compuesto 2,4,5-Tri(2-piridil) imidazol (2TPI)	43
3.4.3.2	Síntesis de las AgNPs-citrato y formación del sistema AgNPs-citrato/2TPI	43
3.4.3.3	Evaluación del efecto del pH en el sistema AgNPs-citrato/2TPI	44
3.4.3.4	Análisis de las AgNPs-citrato/2TPI a pH = 8	44
3.4.3.5	Detección de compuestos herbicidas por medio del sistema AgNPs-citrato/2TPI	44
3.4.3.5.1	Detección del herbicida glifosato (GFT) con las AgNPs-citrato/2TPI	44
3.4.3.5.2	Detección del herbicida atrazina (ATZ) con las AgNPs-citrato/2TPI	44
3.4.4	Etapa 3. Obtención del Límite de detección (LDD) y Límite de cuantificación (LDC)	45
3.4.5	Etapa 4. Análisis de muestras de agua de grifo, pozo y canal empleando los sistemas AgNPs-AAH y AgNPs-citrato/2TPI.....	45
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
4.1	Etapa 1. Sistema AgNPs-AAH	47
4.1.1	Síntesis y funcionalización de las AgNPs-AAH	47
4.1.2	Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) del compuesto AAH y AgNPs-AAH.....	48
4.1.3	Caracterización por espectroscopía de UV-Vis de las AgNPs-AAH.....	49
4.1.4	Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) del sistema AgNPs-AAH.....	51

4.1.5	Evaluación del efecto del pH en el sistema AgNPs-AAH.....	52
4.1.5.1	Análisis de las AgNPs-AAH a pH = 4.....	53
4.1.6	Prueba de detección con el sistema AgNPs-AAH.....	54
4.1.6.1	Prueba de detección del herbicida glifosato (GFT) con AgNPs-AAH.....	54
4.1.6.1.1	Detección de GFT con AgNPs-AAH a pH = 7.....	54
4.1.6.1.2	Detección de GFT con AgNPs-AAH a pH = 8.....	55
4.1.6.1.3	Detección de GFT con AgNPs-AAH a pH = 6.....	56
4.1.6.1.4	Detección de GFT con AgNPs-AAH a pH = 4.....	57
4.1.6.1.5	Pruebas preliminares.....	59
4.1.6.1.6	Prueba de detección para una concentración definida de GFT con AgNPs-AAH.....	62
4.1.6.2	Prueba de detección del herbicida atrazina (ATZ) con AgNPs-AAH.....	64
4.1.6.2.1	Evaluación del efecto del pH en la detección del herbicida atrazina.....	64
4.1.6.2.2	Pruebas preliminares de detección de ATZ por AgNPs-AAH.....	66
4.1.6.2.3	Prueba de detección para una concentración definida de ATZ con las AgNPs-AAH.....	68
4.1.7	Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) del sistema AgNPs-AAH después de la detección de los compuestos herbicidas.....	70
4.2	Etapa 2. Sistema AgNPs-citrato/2TPI.....	72
4.2.1	Síntesis del compuesto 2TPI.....	72
4.2.2	Estabilización de las AgNPs-citrato con el compuesto 2TPI.....	73
4.2.3	Caracterización por espectroscopía de UV-Vis de las AgNPs-citrato/2TPI.....	78
4.2.4	Caracterización por microscopía electrónica de barrido del sistema AgNPs-citrato/2TPI.....	79
4.2.5	Evaluación del efecto del pH en el sistema AgNPs-citrato/2TPI.....	80
4.2.5.1	Análisis de las AgNPs-citrato/2TPI a pH = 8.....	81
4.2.6	Prueba de detección con el sistema AgNPs-citrato/2TPI.....	82

4.2.6.1	Prueba de detección del herbicida glifosato (GFT) con AgNPs-citrato/2TPI	82
4.2.6.1.1	Pruebas preliminares.....	82
4.2.6.1.2	Prueba de detección con AgNPs-citrato/2TPI para una concentración definida de GFT	83
4.2.6.2	Prueba de detección del herbicida atrazina (ATZ) con AgNPs-citrato/2TPI	86
4.2.6.2.1	Pruebas preliminares.....	86
4.2.6.2.2	Prueba de detección con AgNPs-citrato/2TPI para una concentración definida de ATZ.....	87
4.2.7	Caracterización por microscopía electrónica de barrido del sistema AgNPs-citrato/2TPI después de la detección de los compuestos herbicidas.....	90
4.3	Etapa 3. Límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC).....	91
4.3.1	Límites de detección y de cuantificación del herbicida glifosato.....	92
4.3.1.1	Límites de detección y de cuantificación para glifosato del sistema AgNPs-AAH	92
4.3.1.2	Límites de detección y de cuantificación para glifosato del sistema AgNPs-citrato/2TPI	93
4.3.2	Límites del herbicida atrazina.....	94
4.3.2.1	Límites de detección y de cuantificación para atrazina del sistema AgNPs-AAH	94
4.3.2.2	Límites de detección y de cuantificación para atrazina del sistema AgNPs-citrato/2TPI	95
4.4	Etapa 4. Análisis con muestras de agua de grifo, pozo y canal agrícola.....	96
4.4.1.1	Detección de GFT con muestras de agua de grifo, pozo y canal agrícola.	96
4.4.1.2	Detección de ATZ con muestras de agua de grifo, pozo y canal agrícola.	99

5 CONCLUSIONES	103
6 BIBLIOGRAFÍA	106

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Relación de la longitud de onda de nanopartículas metálicas con los colores absorbidos y los complementarios.	14
Tabla 2. Datos reportados para la detección de GFT	94
Tabla 3. Datos reportados para la detección de ATZ	96
Tabla 4. Límites de detección (LDD) y de cuantificación (LDC) obtenidos con los sistemas AgNPs-AAH y AgNPs-citrato/2TPI en presencia de GFT con muestras de agua de grifo, pozo y canal agrícola.	99
Tabla 5. Límites de detección (LDD) y de cuantificación (LDC) obtenidos con los sistemas AgNPs-AAH y AgNPs-citrato/2TPI en presencia de ATZ con muestras de agua de grifo, pozo y canal agrícola.	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular del (a)Ácido 6-Aminohexanoico, AAH ; y (b)2,4,5-tri(2-piridil) imidazol, 2TPI	4
Figura 2. Espectro de UV-Vis del herbicida glifosato a distintas concentraciones. Tomada de: [30].	6
Figura 3. Espectro de UV-Vis del herbicida atrazina a distintas concentraciones. Tomada de: [31].	7
Figura 4. Representación de la estabilización estérica entre partículas metálicas.	11
Figura 5. Representación de la estabilización electrostática entre partículas metálicas.	12
Figura 6. Esquema de la Resonancia localizada del plasmón superficial (RLPS) de una nanopartícula metálica al incidirle un campo eléctrico.	13
Figura 7. Espectro visible. Tomado de: [33].	14
Figura 8. (1) Cambios de color en dispersiones y (2) espectros de UV-Vis de nanopartículas de plata de formas esféricas, de varilla, estrella y galleta, con dimensiones menores a 30 nm. Tomado de [33].	15
Figura 9. Pérdidas por reflexión y dispersión en la solución al emerger el haz de luz.	16
Figura 10. Mecanismo de un espectrofotómetro de UV-Vis de haz sencillo.	17
Figura 11. Mecanismo de un espectrofotómetro de UV-Vis de doble haz espacial.	17
Figura 12 Mecanismo de un espectrofotómetro de UV-Vis de doble haz temporal.	18
Figura 13. Espectro de UV-Vis de nanopartículas de oro de diferentes tamaños. Tomado de: [19].	18
Figura 14. Esquema de la luz transmitida a través de una muestra de nanopartículas metálicas.	19
Figura 15. Mecanismo de un espectrofotómetro de infrarrojo dispersivo.	20
Figura 16. Mecanismo de un espectrofotómetro de infrarrojo transformada de Fourier.	21
Figura 17. Mecanismo de un microscopio electrónico de barrido.	22
Figura 18. Cambio de color en una dispersión de nanopartículas al estar en contacto con un analito.	23
Figura 19. Clasificación de las interacciones intermoleculares.	25
Figura 20. Ejemplo de una curva de calibración según las concentraciones determinadas de un analito contra el valor de absorbancia para cada una.	26
Figura 21. Estructura molecular del glifosato.	32

Figura 22. Estructura molecular de la atrazina.	34
Figura 23. Esquema metodológico empleado en la presente investigación.	39
Figura 24. Ubicación geográfica de las tomas de agua (a) grifo, (b) pozo y (c) canal. Imágenes obtenidas de google.com.mx/maps.	46
Figura 25. Espectros de UV-Vis y los cambios de color de cada dispersión (a) AgNPs-citrato (color negro), (b) AgNPs-AAH (color rojo).....	47
Figura 26. Espectros de infrarrojo del compuesto AAH (color negro) y el sistema AgNPs-AAH (color rojo).	49
Figura 27. Desplazamiento hipercrómico en la banda de absorción de las AgNPs-AAH a volúmenes crecientes (de 1.0 a 6.0 mL) para obtener la curva de calibración.	50
Figura 28. Curva de calibración del sistema AgNPs-AAH para volúmenes crecientes de la dispersión y el valor del coeficiente de determinación (R^2) obtenido.	50
Figura 29. Información obtenida a través del SEM para el sistema AgNPs-AAH: a) micrografía, b) histograma del tamaño de las nanopartículas y c) análisis EDS.	51
Figura 30. Espectros de UV-Vis de las AgNPs-AAH al medir la dispersión a pH's de 4 a 10, en soluciones reguladoras de acetato de sodio/ácido acético (0.1 M).	52
Figura 31. Gráfico del pH contra la Absorbancia del sistema AgNPs-AAH, para el análisis de su estabilidad en distintos pH's, en soluciones reguladoras de acetato de sodio/ácido acético (0.1 M).	53
Figura 32. Espectros de UV-Vis y cambios de color de la dispersión AgNPs-AAH a pH = 4 en distintos intervalos de tiempo (durante 30 min, cada 5 min).	54
Figura 33. Soluciones de GFT a (a) 3.33×10^{-4} mol/L y (b) 3.33×10^{-3} mol/L.	55
Figura 34. Espectros de absorción del sistema AgNPs-AAH a pH= 7 con GFT a distintas concentraciones y volúmenes crecientes.	55
Figura 35. Espectros de absorción del sistema AgNPs-AAH a pH= 8 con GFT a distintas crecientes.	56
Figura 36. Espectros de absorción del sistema AgNPs-AAH a pH= 6 con GFT (3.33×10^{-4} mol/L) a volúmenes crecientes.	57
Figura 37. Dispersiones de AgNPs-AAH a pH = 4 con GFT a concentraciones de (a) 0 mol/L, (b) 2.33×10^{-4} mol/L, (c) 2.67×10^{-4} mol/L, (d) 3.0×10^{-4} mol/L, (e) 3.33×10^{-4} mol/L, (f) 6.66×10^{-4} mol/L y (g) 1.0×10^{-3} mol/L.....	58
Figura 38. Espectros de UV-Vis de las AgNPs-AAH a pH = 4 con GFT a concentraciones de 2.33×10^{-4} mol/L hasta 1.0×10^{-3} mol/L.	58
Figura 39. Interacciones intermoleculares propuestas entre el sistema AgNPs-AAH con el zwitterión del GFT a pH = 4.....	59

Figura 40. Cambios espectrales y dispersiones de las AgNPs-AAH con GFT (3.33×10^{-4} mol/L) a volúmenes e intervalos de tiempo crecientes. (a) 0 min, (b) 5 min y (c) 10 min después de la agitación.....	60
Figura 41. Cambios espectrales y de color de las AgNPs-AAH con GFT (6.67×10^{-4} mol/L) a volúmenes e intervalos de tiempo crecientes. (a) 0 min, (b) 5 min y (c) 10 min después de la agitación.....	60
Figura 42. Cambios espectrales y de color de las AgNPs-AAH con GFT en una concentración de 1.0×10^{-4} mol/L a volúmenes e intervalos de tiempo crecientes. (a) 0 min, (b) 5 min y (c) 10 min después de la agitación.....	61
Figura 43. Cambios colorimétricos en la prueba de detección de GFT (1.0×10^{-3} mol/L) empleando el sistema AgNPs-AAH con diferentes volúmenes del analito, a 0 (arriba) y 15 min (abajo) de interacción.	62
Figura 44. Cambios espectrales del sistema AgNPs-AAH en presencia de GFT (1.0×10^{-3} mol/L) a volúmenes crecientes, inmediatamente después de la agitación.....	63
Figura 45. Cambios espectrales del sistema AgNPs-AAH en presencia de GFT (1.0×10^{-3} mol/L) a volúmenes crecientes, después de 15 min.	63
Figura 46. Dispersiones del sistema AgNPs-AAH con ATZ (1×10^{-4} mol/L) a distintos pH's (de 4 – 8), 0 (arriba) y 5 min (abajo) después de la agitación.	65
Figura 47. Espectros de UV-Vis de las AgNPs-AAH con ATZ (1×10^{-4} mol/L) a diferentes pH's, 5 minutos después de la agitación.	65
Figura 48. Interacciones intermoleculares propuestas entre el sistema AgNPs-AAH con la ATZ a pH = 4.....	66
Figura 49. Dispersiones coloidales del sistema AgNPs-AAH con distintas concentraciones de ATZ , a 0 (arriba) y 15 min (abajo) después de la agitación.	67
Figura 50. Espectro de UV-Vis del sistema AgNPs-AAH con ATZ a distintas concentraciones, inmediatamente después de la agitación.	67
Figura 51. Espectro de UV-Vis del sistema AgNPs-AAH con ATZ a distintas concentraciones, 15 min después de la agitación.	68
Figura 52. Cambios colorimétricos en la prueba de detección de ATZ (5.0×10^{-5} mol/L) empleando el sistema AgNPs-AAH con diferentes volúmenes del analito, a 0 (arriba) y 15 min (abajo) de interacción.	69
Figura 53. Cambios espectrales del sistema AgNPs-AAH en presencia de ATZ (5.0×10^{-5} mol/L) a volúmenes crecientes, inmediatamente después de la agitación.....	69
Figura 54. Cambios espectrales del sistema AgNPs-AAH en presencia de ATZ (5.0×10^{-5} mol/L) a volúmenes crecientes, 15 min después de la agitación.	70

Figura 55. Información obtenida por medio de SEM para el sistema AgNPs-AAH después de la detección de los herbicidas: (a) glifosato (a.1 micrografía y a.2 análisis EDS), (b) atrazina (b.1 micrografía y b.2 análisis EDS).....	71
Figura 56. Sólidos de los compuestos (a) cis-(±)-2,4,5-tris(piridin-2-il) cristalizado (antes de los lavados con éter etílico) y (b) 2,4,5-Tri(2-piridil) imidazol (2TPI).....	72
Figura 57. Espectros de UV-Vis del compuesto 2TPI (a) obtenido en la presente investigación, y (b) extraído de la literatura, donde se muestra la banda experimental (color negro) y teórica (color azul). Tomada de: [23].	73
Figura 58. Cambios colorimétricos de la dispersión de AgNPs-citrato/2TPI antes y después de agregar 1 mL del compuesto 2TPI con (a) 20 mL y (b) 30 mL de EtOH, durante diferentes periodos de tiempo.....	74
Figura 59. Espectros de UV-Vis de las dispersiones de AgNPs-citrato/2TPI (1 mL de 2TPI) en distintos intervalos de tiempo con (a) 20 mL y (b) 30 mL de EtOH.	74
Figura 60. Cambio colorimétrico de la dispersión de nanopartículas antes y después de agregar 1 mL del compuesto 2TPI con 40 mL de EtOH, durante diferentes periodos de tiempo.....	75
Figura 61. Espectros de UV-Vis obtenidos de la dispersión AgNPs-citrato/2TPI (1 mL de 2TPI , 40 mL de EtOH) (a) durante los primeros 120 min y (b) 4 días después.....	76
Figura 62. Cambio de color de la dispersión de nanopartículas antes y después de agregar 2 mL del compuesto 2TPI y 40 mL de EtOH, durante diferentes periodos de tiempo.....	77
Figura 63. Espectros de UV-Vis obtenidos de la dispersión AgNPs-citrato/2TPI (2 mL de 2TPI (0.5 mM), 40 mL de EtOH) durante diferentes periodos de tiempo.	77
Figura 64. Espectros de UV-Vis del sistema AgNPs-citrato/2TPI a distintos volúmenes (1.0 a 8.0 mL) para obtener la curva de calibración.	78
Figura 65. Curva de calibración del sistema AgNPs-citrato/2TPI con las absorbancias máximas contra los volúmenes crecientes de la dispersión.	78
Figura 66. Información obtenida a través del SEM para el sistema AgNPs-citrato/2TPI : a) micrografía, b) histograma del tamaño de las nanopartículas y c) análisis EDS.....	79
Figura 67. Espectros de UV-Vis y cambios de color de la dispersión de AgNPs-citrato/2TPI en presencia de pH's de 3 a 10.....	80
Figura 68. Gráfico de la Absorbancia de la BPS contra el pH del sistema AgNPs-citrato/2TPI , para el análisis de su estabilidad ante distintos pH's.	81
Figura 69. Espectros de UV-Vis y cambios de color de la dispersión de AgNPs-citrato/2TPI a pH = 8 en distintos intervalos de tiempo.	81

Figura 70. Espectros de UV-Vis del sistema AgNPs-citrato/2TPI en presencia de GFT (1×10^{-3} y 2×10^{-3} mol/L) a volúmenes crecientes y cambios de color en la dispersión a una concentración de 1×10^{-3} mol/L del herbicida.	82
Figura 71. Espectros de UV-Vis y cambios colorimétricos de la dispersión AgNPs-citrato/2TPI en presencia de GFT (8×10^{-4} mol/L) a volúmenes crecientes.	83
Figura 72. Cambios colorimétricos en la prueba de detección de GFT (8.0×10^{-4} mol/L) empleando el sistema AgNPs-citrato/2TPI con volúmenes crecientes del analito, a 0 (arriba) y 15 min (abajo) de interacción (después de la agitación).	84
Figura 73. Cambio en el espectro UV de AgNPs-citrato/2TPI antes y después de la detección con volúmenes crecientes de GFT (8×10^{-4} mol/L), inmediatamente después de la agitación.	84
Figura 74. Cambio en el espectro UV de AgNPs-citrato/2TPI antes y después de la detección con volúmenes crecientes de GFT (8×10^{-4} mol/L), 15 minutos después de la agitación.	85
Figura 75. Interacciones intermoleculares propuestas para el sistema AgNPs-citrato/2TPI con GFT a pH = 8.	85
Figura 76. Espectros de UV-Vis y cambios colorimétricos de la dispersión AgNPs-citrato/2TPI en presencia de ATZ (9×10^{-5} mol/L) a volúmenes crecientes.	86
Figura 77. Espectros de UV-Vis y cambios colorimétricos de la dispersión AgNPs-citrato/2TPI en presencia de ATZ (1×10^{-4} mol/L) a volúmenes crecientes.	87
Figura 78. Cambios colorimétricos en la prueba de detección de ATZ (1.0×10^{-4} mol/L) empleando el sistema AgNPs-citrato/2TPI con volúmenes crecientes del analito, a 0 (arriba) y 15 min (abajo) de interacción (después de la agitación).	88
Figura 79. Cambio en el espectro UV de AgNPs-citrato/2TPI antes y después de la detección con volúmenes crecientes de ATZ (1×10^{-4} mol/L), inmediatamente después de la agitación.	88
Figura 80. Cambio en el espectro UV de AgNPs-citrato/2TPI antes y después de la detección con volúmenes crecientes de ATZ (1×10^{-4} mol/L), 15 minutos después de la agitación.	89
Figura 81. Interacciones intermoleculares propuestas para el sistema AgNPs-citrato/2TPI con ATZ a pH = 8.	90
Figura 82. Información obtenida a través del SEM para el sistema AgNPs-citrato/2TPI después de la detección de los herbicidas: (a) glifosato (a.1 micrografía y a.2 análisis EDS), (b) atrazina (b.1 micrografía y b.2 análisis EDS).	91
Figura 83. Curva de calibración de la intensidad máxima presentada en cada prueba de detección de las AgNPs-AAH con volúmenes crecientes de GFT , después de 15 minutos de agitación.	92

Figura 84. Curva de calibración de la intensidad máxima presentada en cada prueba de detección de las AgNPs-citrato/2TPI con volúmenes crecientes de GFT , después de 15 minutos de agitación.....	93
Figura 85. Curva de calibración de la intensidad máxima presentada en cada prueba de detección de las AgNPs-AAH con volúmenes crecientes de ATZ , después de 15 minutos de agitación.	94
Figura 86. Curva de calibración de la intensidad máxima presentada en cada prueba de detección de las AgNPs-citrato/2TPI con volúmenes crecientes de ATZ , después de 15 minutos de agitación.....	95
Figura 87. Respuesta colorimétrica de las dispersiones AgNPs-AAH (izquierda) y AgNPs-citrato/2TPI (derecha) en presencia de GFT y cada muestra de agua (grifo, pozo y canal agrícola).	97
Figura 88. Espectros de UV-Vis de AgNPs-AAH (superior) y AgNPs-citrato/2TPI (inferior) en presencia de GFT con muestras de agua de (a), (d)grifo, (b), (e) pozo y (c), (f) canal agrícola.....	98
Figura 89. Curvas de calibración y valores de correlación de AgNPs-AAH (superior) y AgNPs-citrato/2TPI (inferior) en presencia de GFT con muestras de agua de (a), (d)grifo, (b), (e) pozo y (c), (f) canal agrícola.	98
Figura 90. Respuesta colorimétrica de las dispersiones AgNPs-AAH (izquierda) y AgNPs-citrato/2TPI en presencia de ATZ y cada muestra de agua (grifo, pozo y canal agrícola).	100
Figura 91. Espectros de UV-Vis de AgNPs-AAH (superior) y AgNPs-citrato/2TPI (inferior) en presencia de ATZ con muestras de agua de (a), (d)grifo, (b), (e) pozo y (c), (f) canal agrícola.....	101
Figura 92. Espectros de UV-Vis de AgNPs-AAH (superior) y AgNPs-citrato/2TPI (inferior) en presencia de ATZ con muestras de agua de (a), (d)grifo, (b), (e) pozo y (c), (f) canal agrícola.....	102

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

En la actualidad, el desarrollo científico y tecnológico ha permitido un gran avance, desde el progreso industrial hasta funciones primarias, como la agrícola. La agricultura es la actividad principal de cada país, se encarga de la preparación de las tierras, el cuidado de los cultivos y de las cosechas, con el desarrollo de químicos como abonos y plaguicidas para la protección de los vegetales de diferentes peligros, como es el caso de la proliferación de maleza que deteriora las cosechas [1].

Los plaguicidas son sustancias que tienen como fin prevenir, destruir o controlar cualquier clase de plaga, y se dividen, según la especie que controlan, en herbicidas, insecticidas, fungicidas y alguicidas [2]. Los herbicidas tienen como fin atacar especímenes nocivos para los productos agrícolas, conocidos como malezas, las cuales son el rival de las cosechas para la obtención de nutrientes, agua, luz y el espacio en el que se desarrollan. A nivel nacional, desde 1994, su uso se ha triplicado para dar abasto a la demanda de insumos agrícolas, entre los que destacan el glifosato y la atrazina. Esto ha traído consigo desventajas en materia ambiental y de salud pública, debido a que presentan características tóxicas [3].

El glifosato (*N*-fosfonometilglicina, $C_3H_8NO_5P$), es uno de los ingredientes activos en herbicidas más utilizados a nivel mundial [4]. Hasta hace unos años se consideraba como no nocivo; sin embargo, debido a la revisión de investigaciones antiguas y más recientes, nuevas evidencias demuestran que es genotóxico y probable carcinógeno para humanos [5–7]; además de tener un impacto contaminante en el suelo y en aguas superficiales, llegando a ser tóxico para la vida acuática [8,9].

Por otro lado, la atrazina (1-Cloro-3-etilamino-5-isopropilamino-2,4,6-triazina, $C_8H_{14}ClN_5$), se aplica principalmente en plantíos de maíz, sorgo, caña de azúcar y piña. Sin embargo, evidencia reciente ha demostrado que produce daños genotóxicos en los peces y es responsable de afectaciones hormonales, en los sistemas orgánicos y se relaciona con la aparición de tumores malignos en el cuerpo humano. A su vez, ha sido prohibido y restringido en algunos países, a causa de su relación con la contaminación de aguas residuales y subterráneas [10–12].

Si bien, tanto el Glifosato como la Atrazina son herbicidas empleados ampliamente en todo el mundo, también son considerados como altamente peligrosos; por lo que se encuentran registrados como no autorizados o prohibidos en 37 y 29 países, respectivamente. Sin embargo, en México, a través de la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) se registró su uso como ingredientes activos en un 42.2% (para atrazina) y 48.4% (para glifosato) [3].

Estos herbicidas son el claro ejemplo de la importancia que tiene un control y manejo adecuado de los compuestos químicos. Es debido a su uso generalizado y sus posibles efectos adversos, que se han vuelto un tema de investigación recurrente en los últimos años. Entre sus principales vías de estudio destaca su detección a través de diversos métodos con el fin de conocer sus concentraciones en el ambiente; siendo uno de los más destacados, el uso de nanotecnología como técnica colorimétrica o por medio de técnicas espectroscópicas, utilizando nanopartículas metálicas [13].

La nanotecnología abarca las ciencias y técnicas aplicadas a nivel nanométrico, utilizando nanopartículas para manipular estructuras moleculares y sus átomos. Las nanopartículas son más pequeñas que 100 nanómetros y se dividen en dos tipos, metálicas y no metálicas [14–16]. Las nanopartículas metálicas pueden ser de oro, plata, aleación o magnéticas. Las dos primeras tienen propiedades ópticas importantes, ya que en dispersión coloidal presentan la denominada banda de plasmón superficial, dadas por la interacción de los electrones en la parte más superficial de los átomos con la radiación electromagnética de forma compleja [17], la cual produce que sean de un color característico y al interaccionar con otras moléculas se puede provocar una modificación de este color a simple vista, por lo que se han empleado para la detección de compuestos contaminantes como métodos colorimétricos [13,17].

En estos métodos colorimétricos se aplican técnicas complementarias que permiten un desarrollo más controlado con el fin de establecer un procedimiento específico [20]. En esta rama, algunos de los más utilizados son la espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis) y de infrarrojo (IR), y la microscopía electrónica de barrido (SEM). La espectroscopía de UV-Vis se rige por la absorción de la radiación en la región del ultravioleta-visible, que provoca que los electrones de enlace de las moléculas se exciten, permitiendo identificar los grupos funcionales presentes en una molécula; además, permite medir la banda de plasmón

superficial en las nanopartículas metálicas [21,22]. La espectroscopia de IR se basa en los espectros de infrarrojo que ocurren en las transiciones entre niveles vibracionales en el estado electrónico básico y se observan como espectros de transmisión, siendo útil para identificar los tipos de enlaces que se forman en su estructura [23]. Y la microscopía electrónica de barrido hace posible analizar la morfología de las nanopartículas [24].

Una de las nanopartículas metálicas más destacadas en su uso como sensores para la detección de herbicidas en medios acuosos, son las de plata (**AgNPs**), puesto que son más accesibles que las nanopartículas de oro [13,18]. Las **AgNPs**, tienen una banda ancha en el espectro, de 300 a 900 nm, lo que produce la interacción de la luz como medio de energía, que a su vez, provoca el plasmón superficial [19]. Esta propiedad ha sido aprovechada anteriormente en la detección de glifosato en agua, como fue el caso de Rafael Goes *et al.*, quienes desarrollaron un método a partir de **AgNPs** estabilizadas con citrato por medio de pulsaciones con ablación láser [20], Lara Mikac *et al.* que modificaron por tres excitaciones de láser distintas con cisteamina las **AgNPs** [21], entre otros. Sin embargo, en el caso de la atrazina sigue habiendo una tendencia por utilizar nanopartículas de oro y el uso de **AgNPs** no ha sido explorado [22].

Si bien, existen algunos estudios posteriores, en el caso del glifosato en su mayoría utilizan métodos de estabilización o detección a veces complejos y/o poco prácticos, y para la atrazina existe poca información. Es por esto, que en esta investigación se pretende analizar la estabilización de **AgNPs** por medio de dos compuestos distintos para detectar ambos herbicidas.

El primero es por medio de la funcionalización de las nanopartículas de plata con el Ácido 6-Aminohexanoico, **AAH** (**Figura 1**, inciso **a**). Por otro lado, se pretende explorar la alternativa de la detección de herbicidas por medio de nanopartículas sintetizadas con citrato y combinadas con el compuesto 2,4,5-tri(2-piridil) imidazol, **2TPI** (**Figura 1**, inciso **b**), el cual se ha estudiado experimentalmente por medio de espectroscopía de ultravioleta visible y de fluorescencia, evidenciando tener propiedades ópticas importantes [23], y con el que la estabilización se dé por medio de las interacciones intermoleculares producidas entre los grupos funcionales del mismo con el citrato. Esta idea es con el fin de explorar un campo

poco explorado en la detección de herbicidas a través del uso de nanopartículas no funcionalizadas, buscando alternativas y mejoras del mismo.

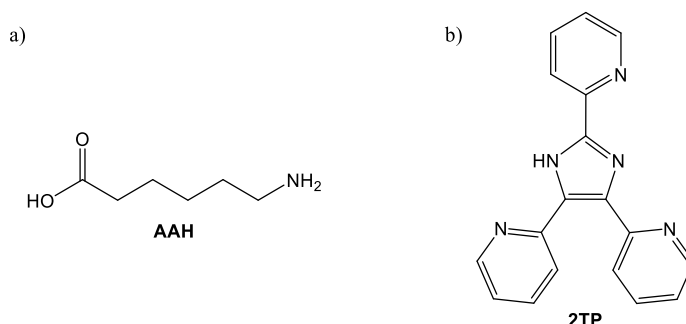


Figura 1. Estructura molecular del (a)Ácido 6-Amino hexanoico, **AAH**; y (b)2,4,5-tri(2-piridil) imidazol, **2TP**.

1.2 Antecedentes y estado del arte

Con respecto al desarrollo de sensores con el uso de nanopartículas de plata para la detección de glifosato (**GFT**), se han desarrollado diferentes métodos utilizando nanopartículas de plata (**AgNPs**); los cuales datan del año 2016, cuando Karuna Rawat *et al.* estudiaron la agregación de **AgNPs** funcionalizadas con 2-mercapto-5-nitrobenzimidazol (**MNBZ-AgNPs**), utilizando un ion Mg^{2+} como activador, para detectar **GFT** en muestras de agua, papa y maíz. Donde determinaron que al añadir el ion a las **MNBZ-AgNPs**, no ocurría ningún cambio, pero al agregar el analito se formaban complejos que provocaban la aglomeración de las nanopartículas, principalmente a pH's cercanos a 4, ya que a este ambiente los oxígenos de los grupos fosfato y carboxilo se desprotonan y favorecen la interacción con el ion metálico y la amina del sistema de nanopartículas. Teniendo como resultado, al momento de la detección, un cambio de color en la dispersión de amarillo a naranja-rojizo, un desplazamiento de la banda de plasmón superficial (PS) de 399 a 517 nm y un límite de detección de 17.1 nM [24].

Posteriormente, Rafael Goes *et al.* desarrollaron un método para detectar **GFT** en agua a partir de nanopartículas de plata estabilizadas con citrato por medio de pulsadas con ablación láser. Para la prueba de detección del herbicida, probaron distintos pH's, pero sólo encontraron una respuesta favorable a $pH = 4$; observaron que, a este pH, las nanopartículas por sí solas no tenía ningún cambio aparente, pero al contener **GFT**, la banda observada por

espectroscopía de UV-Vis tenía mayores cambios espectrales. Esto lo atribuyeron a la formación de un zwitterión del glifosato al estar en un ambiente ácido, favoreciendo la formación de enlaces de hidrógeno al interactuar con otros compuestos; teniendo así una respuesta estable por espectroscopía de UV-Vis y espectroscopía Raman después de 4 horas, con límites de detección de $6 \mu\text{M}$ y $7.5 \mu\text{M}$, respectivamente; y cambios de color de amarillo a café después de 24 horas [20].

En el 2022, Lays Seixas *et al.* mediante la conversión de forma de nanopartículas de plata detectaron **GFT** en agua, ya que con este método se favorecieron las interacciones entre las **AgNPs** y el analito. Se analizó este sistema tanto por espectroscopía de UV-Vis y Raman, y se obtuvo un límite de detección de 0.11 mg/L ($0.65 \mu\text{M}$) [25]. En ese mismo año, Lara Mikac *et al.* utilizaron nanopartículas de plata (**AgNPs**) modificadas por tres excitaciones de láser distintas con cisteamina analizados por dispersión Raman de superficie mejorada (SERS) para detectar colorimétricamente **GFT**, obteniendo un LDD = 1 mM [21]. También, Gui-Bing Hong *et al.* estabilizaron nanopartículas de oro (**AuNPs**) estabilizadas con nitrato de sodio y *L*-cisteína a $\text{pH} = 8$ para desarrollar un sensor colorimétrico en muestras de agua mineral y superficial, alcanzando un límite de detección de 0.27 ppm [26].

Por otro lado, sobre el desarrollo de sensores que se centren en el uso de nanopartículas para la detección del herbicida atrazina (**ATZ**), se han empleado únicamente las nanopartículas de oro (**AuNPs**). Su estudio data desde el año 2014, cuando Xia Liu *et al.* idearon un inmunosensor electroquímico a partir de **AuNPs**, con el cual tuvieron resultados favorables al modificar el área de trabajo del electrodo, llegando a un límite de detección de 0.016 ng/ml (0.0742 nM) [22].

Después, en 2016, Guangyang Liu *et al.* desarrollaron un sensor colorimétrico con nanopartículas de oro estabilizadas con cisteamina (**cisteamina-AuNPs**) para detectar **ATZ** en muestras de arroz (extracción sólida). La respuesta entre el sistema de nanopartículas y el analito se debió a la interacción del grupo amina con la atrazina, por medio de enlaces de hidrógeno, lo que favoreció la aglomeración de las **cisteamina-AuNPs**. Como resultado se observó un cambio de color en la dispersión de rojo vino a azul, y por espectroscopía de UV-Vis se obtuvo un límite de detección de $0.0165 \mu\text{g/g}$ [27]. Posteriormente, Bowen Zhao *et al.*, en 2018, detectaron el herbicida **ATZ** por medio de un sensor colorimétrico y electroquímico

AuNPs en muestras de jugo de manzana. Del cual, se obtuvo un límite de detección colorimétrica de 0.0012 mg/L (0.006 μ M) [28].

Recientemente, Anna Prukjareonchook *et al.* detectaron **ATZ** en aguas superficiales por medio de extracción semiautomatizada en fase sólida, con *p*-anisidina como agente para formar una solución de color rojo en una longitud de onda de 500 nm, que a la vez tiene una respuesta colorimétrica. Para este método, se controló la temperatura y se encontraron las condiciones óptimas, teniendo mejores resultados al realizar la prueba a pH ácido en un intervalo de tiempo de 20 minutos. Se obtuvo límite de detección de 2.49 μ g/L (11.54 nM) y se probaron muestras reales de arrozales, piscifactorías y aguas de canales naturales. A simple vista, el cambio de color es apreciable por encima de los 20 μ g/L (0.0927 μ M) [29].

Con respecto al análisis particular de glifosato, en el 2022, se realizó un análisis por espectroscopía de UV-Vis de **GFT** a distintas concentraciones (según la marca comercial) en agua. En éste, se observó que presenta una respuesta en un intervalo de longitud de onda entre 200 y 280 nm, cuya banda aumenta conforme se aumente la concentración del herbicida (**Figura 2**). La banda a 210 nm corresponde a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del ácido carboxílico presente en el **GFT**, y la señal a 250 nm es común que se deba a los aditivos presentes en las marcas comerciales del herbicida [30].

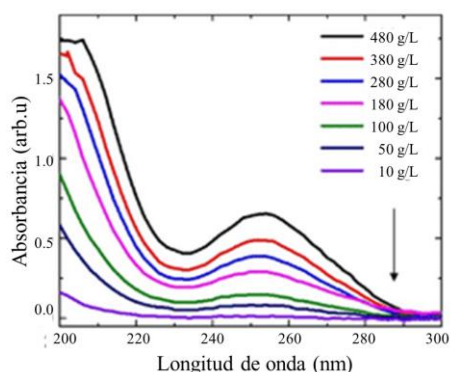


Figura 2. Espectro de UV-Vis del herbicida glifosato a distintas concentraciones. Tomada de: [30].

Algo similar sucede al medir por espectroscopía de UV-Vis la atrazina, como se observó en el trabajo de Torres-Lozada *et al.*, donde, conforme se aumentaron las concentraciones de **ATZ** en muestras de agua, se observó una banda en el espectro con un máximo ubicado

alrededor de 220 nm, como se muestra en la **Figura 3** [31]. La formación de esta señal es común en el grupo de las triazinas, debido las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=N [32].

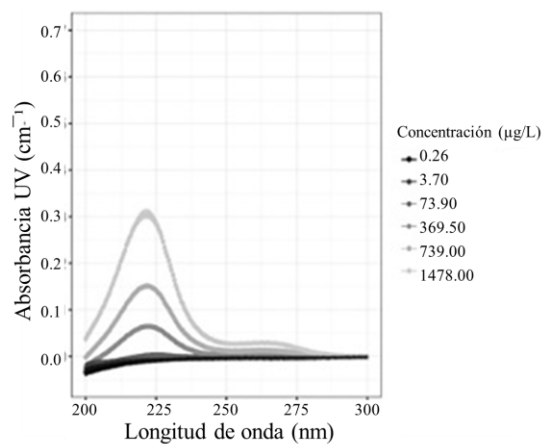


Figura 3. Espectro de UV-Vis del herbicida atrazina a distintas concentraciones. Tomada de: [31].

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Nanotecnología y nanomateriales

En el campo de las nanociencias, el término “nano” es la mil millonésima parte de algo, comúnmente en un intervalo entre 1 y 100 nm. La Nanotecnología se entiende como la rama que abarca todo aquel análisis llevado a cabo a nivel nano (diseño, caracterización, producción y aplicaciones), con el fin de modificar estructuras moleculares y átomos para explorar propiedades en los materiales que aparecen únicamente a esta escala [15,33].

Un nanomaterial se entiende como todo aquel en el que alguna de sus dimensiones se encuentre a nivel nanométrico (de 1 a 100 nm) y que presenten diferentes características que a mayor escala. La Unión Europea estableció su definición como “material natural, secundario o fabricado que contenga partículas, suelas o formando un agregado o aglomerado y en el que el 50% o más de las partículas en la granulometría numérica presenta una o más dimensiones externas en el intervalo de tamaños comprendidos entre 1 nm y 100 nm”, en esta definición se incluyen nanopartículas, nanofibras y nanoplacas [15].

2.1.1 Nanopartículas

Las nanopartículas se definen como toda partícula cuyas dimensiones miden menos de 100 nm, conformado por un elemento o el compuesto de varios elementos, cuya geometría puede ser de nanoesferas, nanocubos, nanobarras, nanoestrellas, nanodonas, entre otros [15,16].

El uso que se le pueda dar a las nanopartículas depende en gran medida del material del cual se compongan, dichas nanopartículas pueden ser metálicas o no metálicas [19]. Las nanopartículas no metálicas se conforman por materiales que no son metales y/o compuestos de elementos diferentes, como carbono, silicio, polímeros, entre otros. En cambio, las nanopartículas metálicas se componen puramente de metales [34].

2.1.2 Métodos Top-down y Bottom-up

Existen dos técnicas completamente opuestas entre sí para la obtención controlada de nanopartículas, los métodos Top-down y Bottom-up; que deben mantener un control en el

tamaño, distribución y forma de las partículas, además de ser reproducibles cuyas impurezas sean inferiores [15].

El método Top-down, como su nombre lo indica, se enfoca en ir desde lo más grande a lo más pequeño. Se centra en métodos de aproximación física, donde son utilizadas técnicas para dividir un material y descomponerlo hasta llegar al nivel nano. Algunas de las técnicas que se utilizan son: molienda mecánica, electro spinning, ablación láser [15]. Desafortunadamente, suelen ser bastante complejos y pueden producir algunas imperfecciones en el material [35].

El método Bottom-up “construye” las nanopartículas a partir de átomos o moléculas, y es la técnica por excelencia, ya que permite un control más preciso al obtener las nanoestructuras, entre otros [16]. En los últimos tiempos, las diferentes técnicas que se pueden utilizar se dividen en químicas (deposición química en fase vapor, sol-gel, Coprecipitación, etc.) y verdes/biológicas (síntesis por medio de plantas y microorganismos) [34]. Algunas de sus principales ventajas es que el nivel de impurezas es muy bajo, se pueden producir partículas de hasta 1 μm y en general son procedimientos sencillos [15].

2.1.3 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas (NPs) son objetos metálicos con dimensiones cercanas a la milésima parte de una micra, exhibiendo singulares propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas; entre las que destacan de cobre (Cu), oro (Au) y plata (Ag) [34,36].

Entre sus propiedades más destacadas se encuentran el desarrollo de nanocaras bien definidas, su diminuto tamaño y que la mayoría de los átomos se encuentran en la superficie; todas estas características favorecen la formación de bandas de plasmón, cuyo tema se profundizará más adelante [17]. A grandes rasgos, a nivel nanométrico los electrones tienen un espacio reducido y al incidir una onda electromagnética, se produce un dipolo eléctrico, donde los electrones libres se trasladan a un extremo de la nanopartícula y la parte que permanece inmóvil toma una carga positiva [19].

No obstante, cuando las **NPs** interactúan entre sí, tienden a aglomerarse, aumentando su tamaño y perdiendo sus características distintivas. Por ello, los métodos de obtención de este tipo de nanopartículas deben enfocarse en mantener la estabilidad del sistema [36]. Para su análisis, se manejan en forma de coloides, sin embargo, debido a la inestabilidad de las partículas, se necesita implementar algún método de estabilización de las mismas [14].

2.1.3.1 Nanopartículas de plata

Las nanopartículas de plata (**AgNPs**) en solución presentan una considerable resistencia a ácidos y bases, siendo vulnerables únicamente al cianuro, sulfuro y los sulfhidrilos [35,37].

Los métodos de síntesis usualmente se centran en las técnicas Bottom-up, a partir de una sal de plata, un agente reductor y un agente de protección. La sal más utilizada es el nitrato de plata, por su precio accesible y estabilidad química. Los agentes reductores más destacados son el borohidruro de sodio y el citrato de sodio, ambos se manejan comúnmente de manera líquida. El agente estabilizante puede variar y depende en gran parte de la aplicación de interés, los cuales pueden ser de naturaleza electrostática, estérica o electroestérica. El tamaño y forma que vaya a tener la nanopartícula dependen tanto el agente reductor como el estabilizante [35,38].

Cuando las **AgNPs** entran en contacto con algún agente externo, dependiendo de su naturaleza y concentración, puede provocar modificaciones en el agente estabilizante, que perturben la estabilidad del sistema, provocando cambios en el ambiente fisicoquímico de la dispersión [35,39,40].

Entre sus aplicaciones más destacadas se encuentran su uso como sensores colorimétricos y potenciadores de las señales de espectroscopías (infrarroja, Raman, SERS) [35].

2.1.4 Dispersión coloidal

Una dispersión coloidal, también denominada coloide o suspensión coloidal, se compone de partículas con diámetros inferiores $1\ \mu\text{m}$ (en un intervalo de 5 a 1000 nm), y pueden presentarse en fase gas, líquida o sólida. Las partículas de tamaño coloidal tienen dimensiones lo bastante amplias para dispersar la luz, de manera que las suspensiones

coloidales suelen ser opacos, salvo que se diluyan, y dispersan la radiación visible, por lo que se puede observar el paso del haz a través de la solución a simple vista [41,42].

Los coloides se clasifican en hidrofílicos o hidrofóbicos. Un coloide hidrofílico es aquel que es afín al agua; en este tipo de coloide las partículas tienden a dispersarse y mantenerse estables en medio acuoso, debido a las interacciones favorables entre las partículas y las moléculas de agua. Por otro lado, un coloide hidrofóbico solo puede dispersarse en agua si se estabilizan de alguna manera, como puede ser mediante la adherencia de iones o grupos hidrofílicos sobre la superficie de las partículas hidrofóbicas; de lo contrario, su falta de afinidad natural con el agua los hace separarse de ella [42].

2.1.5 Estabilización de coloides

La estabilización de un coloide a nivel nanométrico suele ser complicado, ya que a dimensiones tan pequeñas los metales tienden a atraerse entre sí con demasiada fuerza, provocando aglomeraciones y precipitaciones de las partículas. Se distinguen tres tipos de estabilización principales: estérica, electrostática y electroestérica [14].

2.1.5.1 Estabilización estérica

La estabilización estérica ocurre en una nanopartícula metálica al adsorber macromoléculas en su superficie. La aglomeración de las **NPs** se controla debido a la restricción que se da gracias al tamaño de estas moléculas, lo que impide su interacción directa (**Figura 4**) [14].

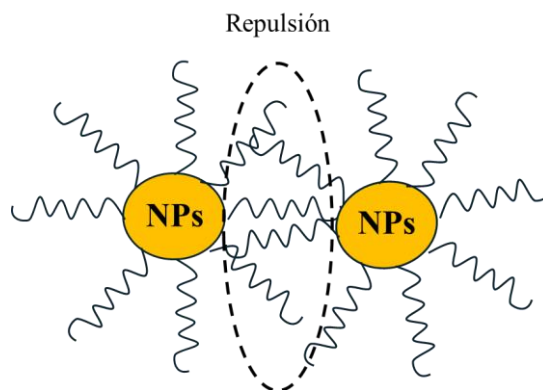


Figura 4. Representación de la estabilización estérica entre partículas metálicas.

La longitud y la naturaleza de las macromoléculas es lo que definirá la estabilidad de las nanopartículas metálicas. Además, tienen la ventaja de que este tipo de estabilización puede emplearse en fases tanto orgánicas como acuosas [14].

2.1.5.2 Estabilización electroestática

La estabilización electroestática ocurre por la interacción de compuestos iónicos con partículas metálicas, lo que genera una doble capa eléctrica en su superficie que provoca repulsión y previene la aglomeración (**Figura 5**). Este tipo de estabilización se puede ver afectada por cualquier fenómeno que debilite la doble capa; además, solo puede ser utilizado en medios acuosos [14,43].

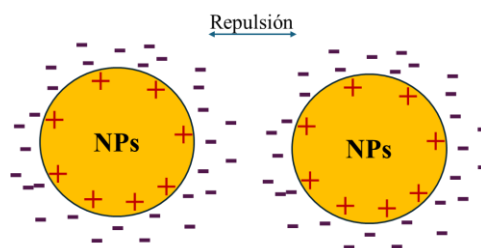


Figura 5. Representación de la estabilización electroestática entre partículas metálicas.

2.1.5.3 Estabilización electroestérica

La estabilización electroestérica es una combinación de los dos tipos anteriormente mencionados. Normalmente ocurre en tensioactivos iónicos y polioxoaniones, los cuales tienen un grupo polar en un extremo que forma la doble cadena y una cadena lateral que restringe la interacción de las partículas [14,43].

2.1.6 Resonancia localizada de plasmón superficial

Las nanopartículas metálicas poseen mejores propiedades ópticas y fototérmicas comparadas a otros tipos de partículas; esto se debe a la alta densidad electrónica de los metales, cuyos electrones pueden desplazarse en el material lo que les permite interactuar con campos electromagnéticos que producen oscilaciones de esta densidad de carga, denominadas plasmón. El movimiento de los plasmones en las nanoestructuras metálicas se ve limitado a

la superficie de ésta y, según su densidad electrónica, se vuelven modos resonantes colectivos, los cuales se definen con el término de Resonancia localizada de plasmón superficial (RLPS) [15,16,44].

Esta interacción depende principalmente de factores como la forma, el tamaño, la cristalinidad y la naturaleza química de las nanopartículas, además de las condiciones del entorno en el que se encuentren [17].

Como se muestra en la **Figura 6**, la RLPS se produce al tener una nanopartícula metálica bajo la acción de un campo eléctrico externo, el cual provocará que la nube electrónica de la partícula se acople al movimiento del campo eléctrico que, al cambiar de posición, provocará una oscilación resonante cuya frecuencia ω_p es conocida como la Frecuencia de resonancia del plasmón [44]. En buena parte de los metales que existen, esta frecuencia se encuentra en el ultravioleta, por lo que son reflectivos dentro del intervalo visible y es posible distinguirlos con un color determinado dependiendo del material del que estén hechos [19].

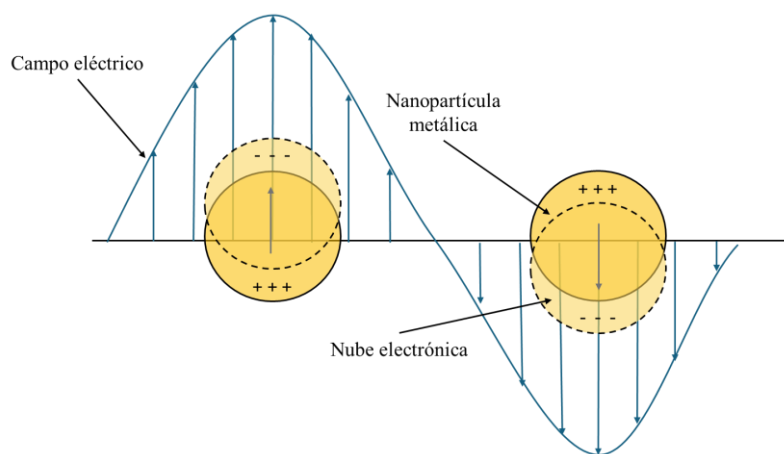


Figura 6. Esquema de la Resonancia localizada del plasmón superficial (RLPS) de una nanopartícula metálica al incidirle un campo eléctrico.

Debido al efecto de la RLPS dentro del intervalo visible, las nanopartículas metálicas en dispersión tienen la propiedad de tornarse de un color característico, por ejemplo rojo para oro y amarillo para la plata [44]. El fenómeno de resonancia sucede para una determinada longitud de onda, la cual depende del metal, tamaño, morfología, el medio en el que se encuentren y la manera en que interaccionan unas nanopartículas con otras [19]. Es por lo

que, dependiendo del material y el método de obtención de las nanoestructuras, resultan sistemas completamente distintos y es posible distinguir algún cambio a simple vista con la diferencia en el color de la dispersión coloidal.

2.1.7 Cambios de color en la dispersión de nanopartículas de plata

Cuando se incide un rayo de luz en una dispersión de nanopartículas metálicas, los electrones absorben cierta cantidad de energía que, al relajarse, emiten de regreso. Bajo este principio es que ocurren distintos cambios de color en los coloides de **NPs**, los cuales dependen de su tamaño, forma, recubrimiento y estado de agregación. Por ejemplo, entre menores sean sus dimensiones, las nanopartículas tenderán a desplazarse del rojo al azul del espectro visible (**Figura 7**) [33].

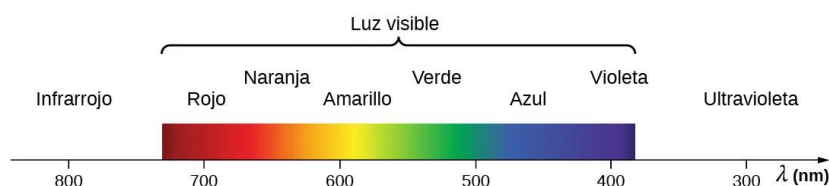


Figura 7. Espectro visible. Tomado de: [33].

Los colores de las dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas corresponden a los colores complementarios a los absorbidos (**Tabla 1**) [33].

Tabla 1. Relación de la longitud de onda de nanopartículas metálicas con los colores absorbidos y los complementarios.

Longitud de onda (nm)	Color absorbido	Color complementario
380-435	Violeta	Amarillo-verde
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Azul verdoso	Naranja
490-500	Verde azulado	Rojo
500-560	Verde	Rojo púrpura
560-595	Amarillo-verde	Púrpura
595-650	Naranja	Azul verdoso
650-780	Rojo	Azul-verde

Las nanopartículas de plata poseen un rápido e intenso espectro de absorción en longitudes de onda alrededor de 300 y 400 nm, variando su máximo entre 393 y 798 nm, pasando de un color amarillo a uno verde, respectivamente (**Figura 8** inciso (1) y (2)). Las AgNPs esféricas abarcan los incisos a, b y c, con colores de amarillo a naranja para bandas de plasmón con su máximo en alrededor de 390 nm y con ensanchamientos alrededor de 500 nm [33].

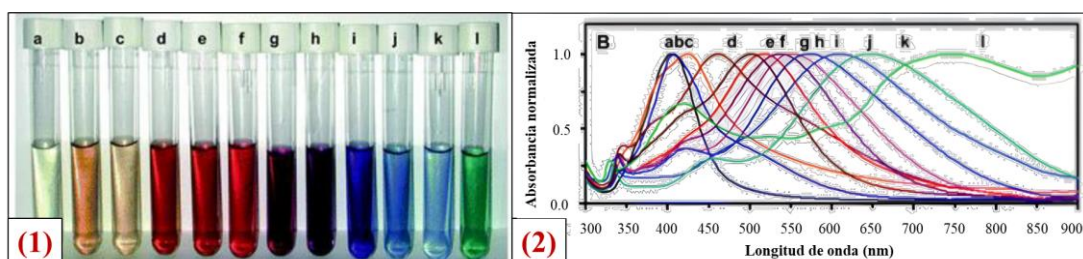


Figura 8. (1) Cambios de color en dispersiones y (2) espectros de UV-Vis de nanopartículas de plata de formas esféricas, de varilla, estrella y galleta, con dimensiones menores a 30 nm. Tomado de [33].

2.1.8 Caracterización de nanopartículas metálicas

2.1.8.1 Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopía de UV-Vis es una técnica analítica basada en la interacción que se da entre la luz dentro de la región desde el ultravioleta hasta el visible con los electrones de las moléculas. De manera general, cuando un haz de luz UV-Vis pasa a través de una muestra, parte de esa luz es absorbida por las moléculas y provoca que los electrones se exciten, pasando a estados de energía más elevados. Cuánta luz es absorbida se relaciona con la concentración de los componentes de la muestra [41].

En esta medición, el haz incide sobre una muestra en solución que se encuentra en un recipiente transparente, de manera que al pasar por la muestra el equipo detecte transmitancias y absorbancias experimentales bastante aproximadas a las verdaderas. Se diferencian como experimentales y verdaderas, debido a que pueden ocurrir diferentes defectos al incidir el haz (como reflexión, dispersión, etc.) que alteren el haz emergente, por lo que se hace una aproximación de la muestra real midiendo un blanco primero, el cual es el solvente en el cual se preparó la muestra, para despreciar cualquier componente que no se deba a la misma (**Figura 9**) [18].

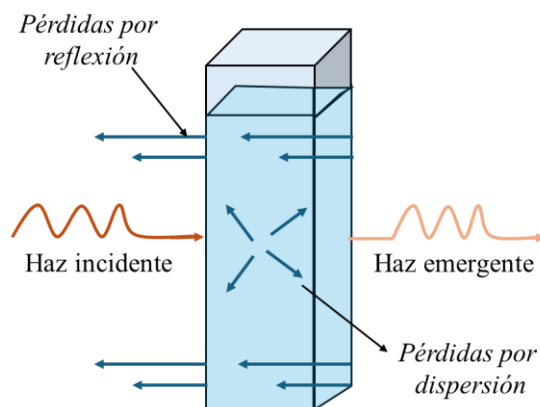


Figura 9. Pérdidas por reflexión y dispersión en la solución al emerger el haz de luz.

Los espectrofotómetros son los instrumentos que se utilizan para llevar a cabo técnicas espectroscópicas como la de UV-Vis. Sus componentes principales son una fuente y un recipiente para la muestra; además, pueden incluir selectores de longitud de onda, transductores de radiación y procesadores de señal. La fuente debe ser continua y con una potencia radiante constante, puede ser de deuterio e hidrógeno, lámparas de filamento de tungsteno, diodos emisores de luz y lámparas de arco de xenón. Los recipientes de la muestra, que pueden ser celdas o cubetas, deben estar hechas de un material que permite el traspaso de la radiación en la región del ultravioleta-visible [18].

En espectroscopía de UV-Vis, los más comunes suelen ser: de haz sencillo, de doble haz espacial y de doble haz temporal. El de haz sencillo se compone de una lámpara, un filtro o monocromador, cubetas ajustadas, un transductor, un amplificador y un aparato o sistema de lectura (**Figura 10**). Es necesario que la fuente sea lo suficientemente estable para no producir errores al cambiar la intensidad del haz [18].

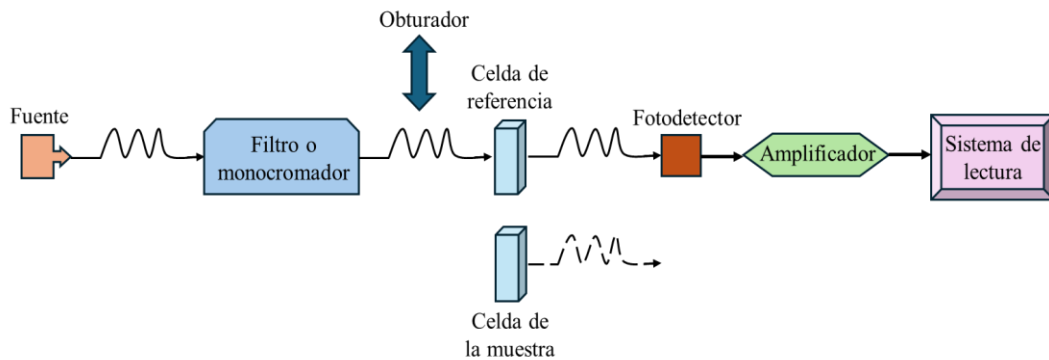


Figura 10. Mecanismo de un espectrofotómetro de UV-Vis de haz sencillo.

En el instrumento de doble haz, a diferencia del anterior, incluye un espejo en forma de V por donde pasan dos haces, uno pasa a través de una solución de referencia y el otro llega al fotodetector; el algoritmo del cociente de las dos señales es el que se traduce en el dispositivo de lectura. Entre sus mayores ventajas está la compensación de las diferencias de intensidad producidas en la fuente y su diseño registra tanto la transmitancia como la absorbancia. En el caso del doble haz espacial (**Figura 11**), un solo haz pasa a través de la referencia y luego por la muestra; el doble haz temporal, por otro lado, envía dos haces por separado, por lo que suele ser más sencillo (**Figura 12**) [18].

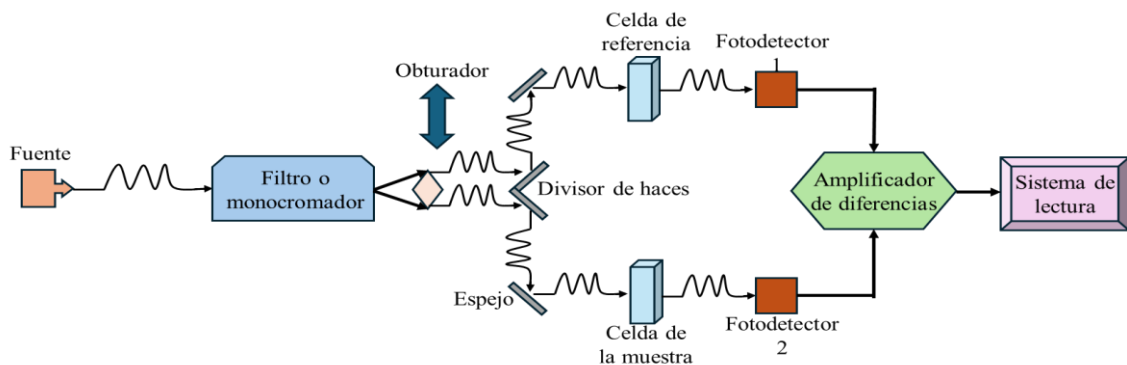


Figura 11. Mecanismo de un espectrofotómetro de UV-Vis de doble haz espacial.

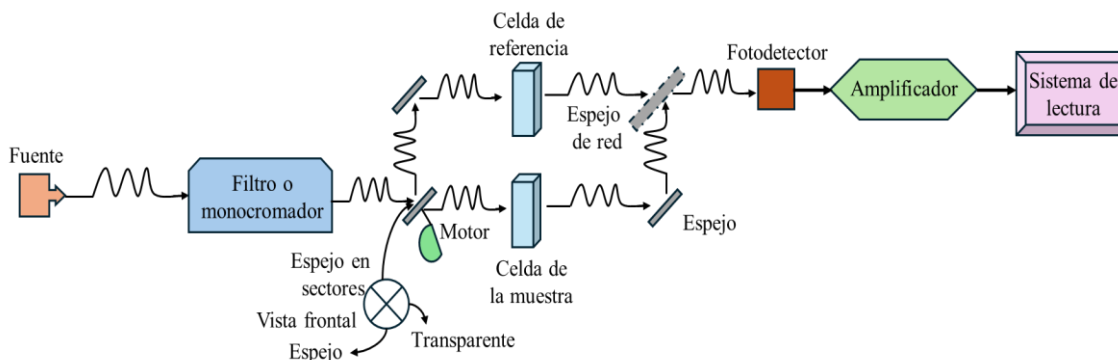


Figura 12 Mecanismo de un espectrofotómetro de UV-Vis de doble haz temporal.

La espectroscopía de UV-Vis es sensible, rápida y no invasiva; además, brinda información sobre la composición y las propiedades de las muestras que se analicen. Estos beneficios han sido aprovechados en áreas que abarquen la detección de compuestos químicos, identificación de sustancias, el seguimiento de reacciones químicas y bioquímicas, así como la caracterización de materiales [41].

En nanopartículas metálicas, cambios en el tamaño producen ensanchamientos de la banda en el espectro de UV-Vis (**Figura 13**). Esta modificación se intensifica cuando existen aglomeraciones entre las mismas nanopartículas, lo que provoca un nuevo plasmón y, por consiguiente, un aumento en el ancho de banda de absorción [19]. Por lo cual, la espectroscopía de UV-Vis es parte esencial de la caracterización y análisis de las **NPs** en la detección de diferentes compuestos.

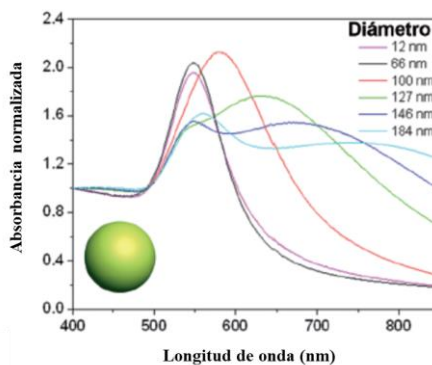


Figura 13. Espectro de UV-Vis de nanopartículas de oro de diferentes tamaños. Tomado de: [19].

Ley de Beer

La ley de Beer establece que “la luz absorbida por una sustancia (A) es igual al producto de su coeficiente de extinción (ϵ), lo longitud de la trayectoria a través de la cual la luz viaja (b) y la concentración molar de la sustancia (c)” (Brown *et al.*) (**Ec. 1**) [42,45].

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon bc \quad \text{Ec. 1}$$

La luz transmitida al pasar por la muestra no es la misma que la incidida, debido a los efectos de absorción y dispersión que ocurren en el sistema de nanopartículas (**Figura 14**). De acuerdo con la ecuación anterior, en una sustancia la absorbancia es directamente proporcional a su concentración [42].

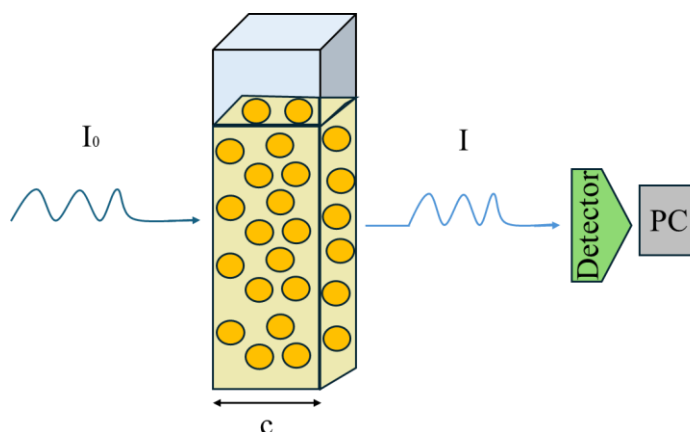


Figura 14. Esquema de la luz transmitida a través de una muestra de nanopartículas metálicas.

2.1.8.2 Espectroscopía de infrarrojo

La región del infrarrojo abarca longitudes de onda desde 2.5 μm hasta 25 μm , aunque comúnmente se expresa en número de onda (cm^{-1}), ya que es directamente proporcional a la energía del enlace, así que el intervalo que se utiliza es de 4000 a 400 cm^{-1} [45].

Cuando se incide radiación que se encuentra dentro del espectro infrarrojo a una molécula dipolar, los enlaces covalentes que la constituyen tienen cambios vibracionales (estiramiento o de flexión) que producen una variación en la frecuencia que transmiten. Este principio es utilizado por la espectroscopía de infrarrojo, donde, por medio de un espectrofotómetro de infrarrojo, se captan las señales transmitidas por los enlaces al incidirles radiación electromagnética y, siendo que cada tipo de enlace covalente tiene una frecuencia

determinada que lo diferencia del resto, es posible distinguir de qué forma está constituida la molécula que se esté analizando [45].

Los espectrofotómetros utilizados se dividen principalmente en dos: dispersivos y de transformada de Fourier; siendo este último el más destacado en los últimos tiempos, ya que ha permitido aumentar las aplicaciones y alcanzar mayores zonas dentro del infrarrojo medio y lejano [18].

Como se muestra en la **Figura 15**, un espectrofotómetro de infrarrojo dispersivo se compone principalmente de una fuente, una serie de espejos, monocromador, una rejilla de difracción, un detector, donde se determinan las frecuencias absorbidas por la muestra, y un registrador que arroja el espectro de la frecuencia contra el número de onda. En las rejillas se suele colocar una solución de la muestra y en la otra el disolvente puro, con el fin de distinguir los componentes de la muestra del solvente [45].

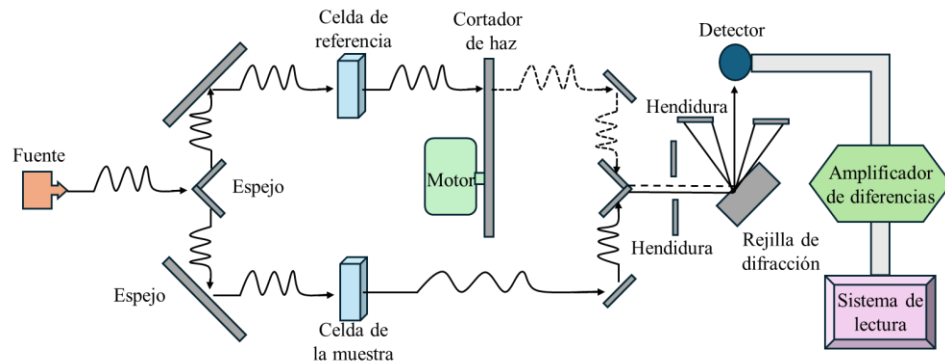


Figura 15. Mecanismo de un espectrofotómetro de infrarrojo dispersivo.

En los espectrofotómetros de transformada de Fourier sucede algo distinto, ya que en este caso el instrumento produce un interferograma, cuyo espectro está dado por la intensidad contra el tiempo. Sin embargo, para aspectos de esta técnica, es posible aplicar la transformada de Fourier (FT) para obtener un espectro similar al dispersivo. A diferencia del anterior, se utiliza un interferómetro para procesar la energía dirigida a la muestra, la cual pasa por una serie de espejos para recombinarse y de esta señal se forma el interferograma (**Figura 16**) [45].

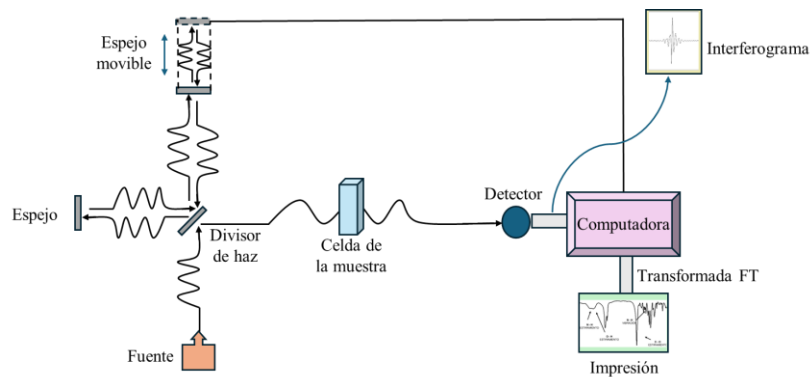


Figura 16. Mecanismo de un espectrofotómetro de infrarrojo transformada de Fourier.

Ley de Hooke

La ley de Hooke define que la fuerza necesaria para deformar un resorte es proporcional a la constante elástica del material del que esté hecho el resorte (k) por la diferencia en su longitud (s) (**Ec. 2**), estableciendo que la fuerza es proporcional al alargamiento del resorte. Esta ley se aplica en el caso de todos los cuerpos elásticos [46].

$$F = ks \quad \text{Ec. 2}$$

Los átomos dentro de una molécula se pueden considerar como un cuerpo elástico, donde los átomos son masas unidas por una especie de cuerda que al vibrar la distancia entre ellos acorta y su energía potencial se incrementa. La frecuencia de vibración entre dos átomos se define por la **Ec. 3** y es derivada de la ley de Hooke [45].

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde $\bar{\nu}$ es la frecuencia en cm^{-1} , c es la velocidad de la luz, K es la constante de fuerza de la cuerda y μ la masa reducida entre dos cuerpos (**Ec. 4**) [45].

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Ec. 4}$$

2.1.8.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) permite estudiar la morfología a escala de micrones de una muestra. Un microscopio electrónico de barrido consiste en la emisión de electrones a través de un cátodo, cuyo haz se concentra en una serie de lentes electromagnéticas que lo reduce hasta aproximadamente 10 nm, el cual se desplaza a lo largo de la superficie de la muestra, donde se producirán electrones secundarios que, mediante un video amplificador, producirán una imagen de la superficie que permite analizar dimensiones y formas de los componentes de la muestra analizada (**Figura 17**) [47,48].

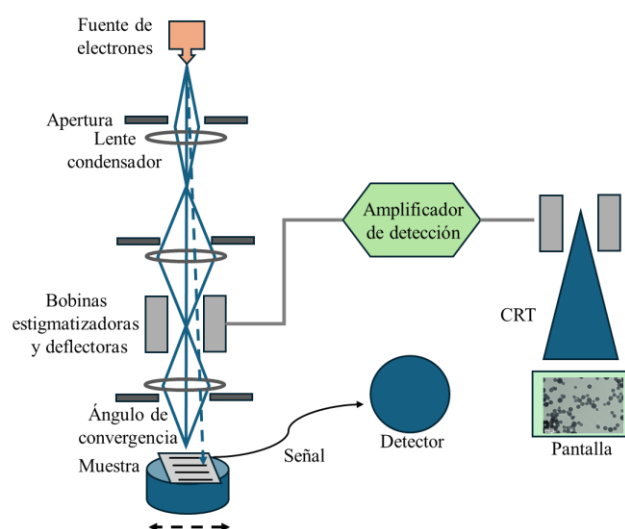


Figura 17. Mecanismo de un microscopio electrónico de barrido.

Usualmente el microscopio cuenta con un detector de espectroscopía por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés), por medio de una sonda con la que se obtiene la composición de un aparte determinada de la muestra, de esta forma es posible conocer la composición química principal, al menos de la zona analizada [49].

Las propiedades de las nanopartículas metálicas dependen en gran medida de su tamaño y morfología. Por medio de la microscopía electrónica de barrido es posible analizar ambas características [15].

2.2 Sensores colorimétricos

Las aplicaciones de las nanopartículas metálicas se encuentran íntimamente ligadas a su tamaño y forma, influenciando directamente en su comportamiento y funcionalidad. La sensibilidad de la energía del plasmón se determina por el acoplamiento del campo electromagnético de una nanopartícula con el de su entorno. Esta sensibilidad tiene importantes aplicaciones en la detección e identificación de líquidos y vapores potencialmente tóxicos, lo que ha impulsado al desarrollo de nanosensores [19].

Un nanosensor, como su nombre lo indica, es un sensor diseñado con estructuras nanométricas con el fin de detectar una presión, temperatura o compuesto químico [16]. El uso de ensamblajes controlados de nanopartículas aumenta tanto la selectividad como la sensibilidad en estos procesos. El agente de unión en estos ensamblajes actúa como sensor al exponerse a un medio específico, lo que provoca variaciones en la posición del plasmón localizado cuando las nanopartículas se acercan o alejan entre sí [19]. Estos cambios producen una modificación en la banda de UV-Vis y en el color de la dispersión de la nanopartícula, por lo que es posible analizar los cambios que ocurren en el sistema al estar en contacto con una sustancia externa (**Figura 18**).

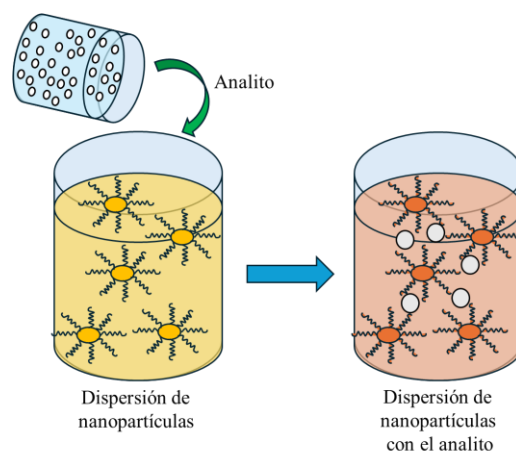


Figura 18. Cambio de color en una dispersión de nanopartículas al estar en contacto con un analito.

El funcionamiento de un sensor colorimétrico se basa principalmente en [27,50–52]:

- Preparación de nanopartículas metálicas: Síntesis de nanopartículas, como oro o plata, con tamaños y formas controladas.
- Funcionalización de nanopartículas: Se funcionalizan con el fin de brindarle estabilidad al sistema con moléculas (ligandos) que presenten afinidad por los analitos de interés.
- Prueba de interacción con el analito: Cuando el analito está presente en la muestra se produce una interacción entre las nanopartículas y el analito, que provoca cambios en la distancia entre nanopartículas, modificando la posición o intensidad del plasmón superficial.
- Detección colorimétrica: La modificación en las propiedades ópticas de las nanopartículas se detecta mediante la observación de un cambio de color en la dispersión de nanopartículas.
- Análisis de resultados: La intensidad del cambio de color está relacionada con la concentración del analito y se pueden utilizar curvas de calibración para cuantificar esta concentración.

Las nanopartículas pueden ser utilizadas como detectores de una sustancia en específico en algún entorno. Sus pequeñas dimensiones y el amplio espectro de detección que tienen al interactuar con otros compuestos ofrecen una considerable adaptabilidad para aplicarlos con muestras *in situ*, además de controlar la selectividad a distintos tipos de contaminantes, lo que permite detectarlos incluso a concentraciones mínimas [34].

Un sensor colorimétrico como método analítico debe de analizarse con diversos parámetros para conocer la precisión y fiabilidad del procedimiento empleado, los cuales se abarcarán más adelante.

2.2.1.1 Fuerzas intermoleculares

Las moléculas interactúan por medio de interacciones intermoleculares, éstas son fuerzas que integran una sustancia y, normalmente, son menos intensas que las fuerzas de enlace; las cuales se dividen en fuerzas intermoleculares, fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno (**Figura 19**) [53–55].

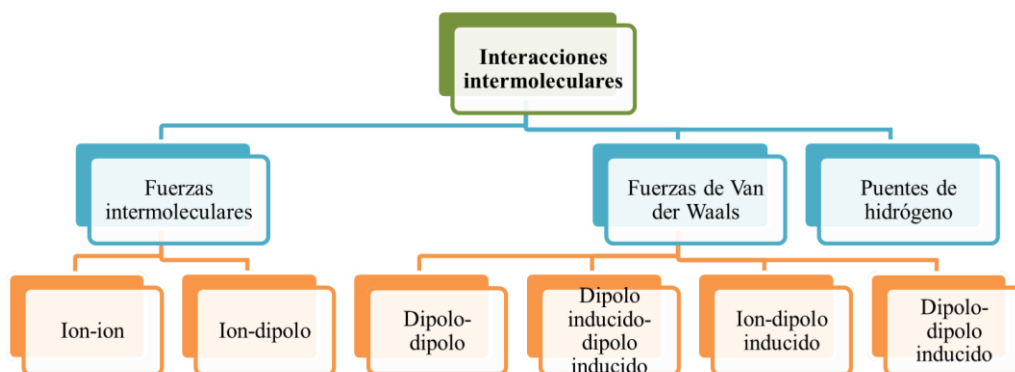


Figura 19. Clasificación de las interacciones intermoleculares.

Las fuerzas intermoleculares se componen por: fuerzas ion-ion, que se establecen entre especies de cargas iguales o diferente al poseer cargas de signo contrario, iguales o son fuerzas unidireccionales, y las fuerzas ion-dipolo que son direccionales y se generan por atracción entre un ion y una molécula polar [54,55].

Las fuerzas de Van der Waals abarcan: fuerzas dipolo-dipolo (fuerzas de Keesom), que se dan cuando una molécula polarizada positivamente interactúa con la parte negativa de otra molécula polar; fuerzas dipolo inducido-dipolo inducido (fuerzas de London), se dan cuando interactúan entre sí moléculas no polares; fuerzas ion-dipolo inducido, se dan entre una molécula no polar y un ion; y fuerzas dipolo-dipolo inducido (Fuerzas de Debye), que se da entre moléculas polares y no polares [54].

Los enlaces de hidrógeno tienen una fuerza mayor que los de Van der Waals y fundamentalmente se han observado en sistemas que unen al F, O, N y Cl con el hidrógeno; puede darse entre átomos iguales o diferentes y su fuerza aumenta conforme mayor es la electronegatividad de los átomos unidos [54].

2.2.2 Curva de calibración

La curva de calibración es una gráfica que permite analizar la respuesta del instrumento contra una concentración específica del analito. La forma más común de obtenerla es mediante la preparación de disoluciones estándar de la muestra, con las que se dibuja una

línea recta (pendiente) según su absorbancia, sobre un gráfico donde las abscisas en la variable dependiente (la concentración del analito) y la ordenada es el valor de la variable dependiente (absorbancia), cuya linealidad permite predecir la concentración del analito (**Figura 20**) [41].

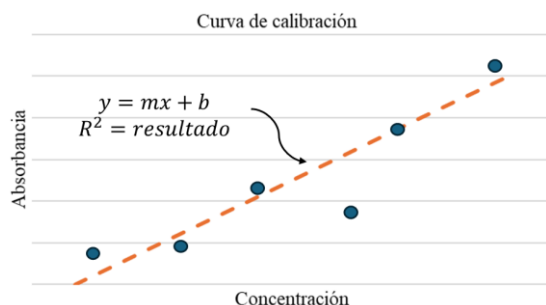


Figura 20. Ejemplo de una curva de calibración según las concentraciones determinadas de un analito contra el valor de absorbancia para cada una.

Si bien, no todos los puntos experimentales pasan a través de la recta obtenida, un análisis de regresión lineal permite abarcar las incertidumbres y ajustar la línea recta. Para trazar la pendiente suelen emplearse métodos estadísticos, uno de los más comunes es el método de mínimos cuadrados [41].

2.2.3 Método de mínimos cuadrados

El método de mínimos cuadrados se utiliza para obtener la ecuación matemática que describe la función de la pendiente de la curva de calibración. En él se da el supuesto que existe una linealidad entre la absorbancia y la concentración, el cual se describe por el modelo de regresión (**Ec. 5**) de donde se obtiene la función que describe la pendiente de la curva de calibración, donde b es el valor de la ordenada cuando x es cero y m es la pendiente [41].

$$y = mx + b \quad \text{Ec. 5}$$

Además, también se supone que la desviación de algún punto experimental que se comporte diferente a esta pendiente se debe a errores de la medición, nunca de los valores establecidos en la abscisa para las concentraciones [41].

2.2.4 Intervalo dinámico lineal

El intervalo dinámico lineal abarca el intervalo de las concentraciones de un analito donde la respuesta del detector sea proporcional a la cantidad del analito, sin que la señal se vea afectada (saturación ni atenuación), abarca desde la concentración mínima a la que se pueden realizar mediciones cuantitativas (LDD y LDC) hasta que la pendiente pierda linealidad. Define la precisión y exactitud para detectar y cuantificar un intervalo determinado de concentraciones de una muestra, y se favorece mientras la pendiente sea una línea recta [18,56].

2.2.5 Coeficiente de correlación

El coeficiente de correlación (R^2) evalúa la respuesta del detector en correlación con la concentración de analito, analizando la fuerza y la dirección de la relación lineal entre dos variables [57]. Indica la proporción de la variación observada de la línea trazada con los puntos experimentales con la pendiente y se explica según la linealidad (**Ec. 6**) [41].

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{resid}}{SS_{tot}} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde SS_{resid} es la suma de los cuadrados residuales (aquellas que variaron de la variable dependiente) y SS_{tot} la suma total de los cuadrados, ambas resultantes de la ecuación empleada en el análisis de mínimos cuadrados [41].

Cuanto más cercano sea el valor de R^2 a 1, el modelo analítico determinará mejor las variaciones obtenidas en y [41]. En la actualidad, estos cálculos suelen realizarse por medio de un análisis computarizado.

2.2.6 Sensibilidad

Una de las características para establecer qué tan bueno es un sensor es la sensibilidad del sistema al analito que se busque detectar. La sensibilidad de un sensor colorimétrico se define

por la curva de calibración que se obtiene al graficar las absorbancias obtenidas al medir la muestra por espectroscopía de UV-Vis contra la concentración del analito que se esté analizando. En otras palabras, en un método analítico relaciona la pendiente de la curva y la desviación estándar de una concentración específica del analito [18,41].

La sensibilidad de la calibración se obtiene a través de la pendiente de la curva de calibración y se define por la linealidad de la misma; si es lineal, entonces es constante e independiente de la concentración del analito, en cambio, si no es lineal, quiere decir que la sensibilidad fluctúa dependiendo de su concentración, por lo que no logra definir un valor único [41].

2.2.7 Selectividad

La selectividad, es la tendencia de respuesta que tiene un método ante determinados analitos [41]. Describe qué tanta interferencia por otras especies existe en un método analítico, y como es imposible que exista un método completamente exento de estas interferencias, se buscan medidas para reducir sus efectos. Si las especies químicas que provocan la interferencia son desconocidas, se les conocen como efectos de matriz y se pueden deber a la muestra misma, reactivos y disolventes [18].

2.2.8 Interferencia

Por definición, una interferencia “es una especie química que causa un error en el análisis al aumentar o atenuar la magnitud que se está midiendo”. Suele ser una causa común de la presencia de errores en las mediciones instrumentales, ya que pueden afectar la respuesta del analito, por lo que se buscan minimizar o eliminar en la lectura del instrumento [41].

2.2.9 Límite de detección y límite de cuantificación

Como técnicas complementarias para el análisis de un sensor colorimétrico, es fundamental conocer el alcance de este, para lo cual se utilizan el límite de detección (LDD) y el límite de cuantificación (LDC). El LDD es la concentración mínima que un método puede detectar

con certeza; el cual, depende del cociente de la desviación estándar (S_b) sobre la pendiente (m), obtenidas de una curva de calibración, multiplicados por un nivel de confianza que suele ser 3 para que el nivel sea lo más cercano posible al 100% (**Ec. 7**). Por otro lado, el LDC es la menor concentración que puede ser cuantificada, y se expresa como la concentración igual a 10 veces la desviación estándar (**Ec. 8**) [41,58].

$$LDD = 3 \frac{S_b}{m} \quad \text{Ec. 7}$$

$$LDD = 10 \frac{S_b}{m} \quad \text{Ec. 8}$$

Generalmente se calculan en base a estándares completamente lineales y en condiciones óptimas, por lo que es complicado utilizar los valores obtenidos en muestras reales; sin embargo, son útiles al compararlos con otros métodos analíticos [41].

2.2.10 Análisis en muestras reales

El análisis en muestras reales es una parte esencial en la determinación de un sistema de detección para un analito determinado, ya que permite establecer los parámetros necesarios para su aplicación *in situ*, que es el fin primordial de la mayoría de estos métodos.

Sin embargo, la prueba de detección de un analito en específico se vuelve complejo al analizarlo en muestras reales, ya que en la matriz de esta muestra pueden existir distintos elementos que provoquen interferencia en el sistema, conteniendo compuestos similares al de interés, lo que aumenta la dificultad de su distinción [41].

2.2.10.1 Método de adición estándar

El método de adición estándar consiste en incrementar paulatinamente la solución de la muestra con el analito, registrando las lecturas que se obtengan con el instrumento. De esta forma, es posible controlar las interferencias producidas por la matriz de una muestra real y determinar la concentración de un analito en una solución [41].

En un inicio, se deben medir adecuadamente el blanco o la cantidad de muestra real que se añadirá para mantener estable el sistema ante cualquier interferencia que puedan producir especies químicas no deseadas en la matriz. Estableciendo esta cantidad, se realiza la prueba de detección con la solución de la muestra establecida a volúmenes idénticos y se añade analito de interés de manera controlada. Por último, se debe obtener una curva de calibración lineal para el analito [18,41].

2.2.11 Soluciones reguladoras

Una solución reguladora, amortiguadora o buffer, se obtiene por medio de pares ácido/base conjugados débiles (como el ácido acético/acetato) para obtener una solución cuyo pH se mantenga relativamente constante en diferentes diluciones, es decir, que soporte cambios en su pH al diluirla o al agregar otros componentes [41,42].

Estas diluciones son tan resistentes gracias a que contienen tanto un ácido como una base para neutralizar los iones H^+ y OH^- , respectivamente; de esta forma, normalmente se mezclan un ácido o base débil con una sal de cada uno [42].

En las pruebas de detección, el controlar el pH de la solución es una parte fundamental del proceso. Por una parte, dependiendo del pH pueden ocurrir alteraciones en el analito (como la descomposición) o se pueden producir interferencias al interaccionar los componentes del medio y de la muestra con el compuesto de interés, lo que puede provocar falsos positivos. Pero también, dependiendo del ambiente químico se puede propiciar tiempos de reacción mayores y mejoras en la dirección, lo que influye en la sensibilidad y selectividad del sistema [20,41,42,59].

2.2.12 Aplicaciones de un sensor colorimétrico

Los sensores colorimétricos suelen ser utilizados en áreas de la medicina y control de alimentos. En el análisis clínico permiten identificar diferentes patógenos, proteínas o biomarcadores; además de emplearse para un control en pruebas de diagnóstico, como la glucosa en sangre. Por otro lado, con relación a la seguridad alimentaria se emplean para

detectar contaminantes (toxinas, bacterias, aditivos, pesticidas) y evaluar la degradación de los alimentos por medio de cambios de color en la detección [27,28,43,60–64].

Sin embargo, en donde han tenido mayor peso es en la detección de compuestos nocivos para el medio ambiente, principalmente en medio acuoso donde es posible determinar contaminantes en cuerpos de agua, como metales pesados, compuestos orgánicos e inorgánicos, desechos industriales y agrícolas, como lo son los pesticidas. Es por esto que se han convertido en una parte importante en el monitoreo de la calidad de agua [1,3,20,21,32,45,48–53].

2.3 Contaminación del agua e impacto de herbicidas químicas

El agua es el principal elemento para la vida en nuestro planeta, los sistemas fluviales y subterráneos proveen de agua al 90% de la población mundial. Sin embargo, con el aumento de la contaminación se han desencadenado diversos problemas que han encendido las alarmas en materia hídrica [69].

En los últimos años se han relacionado a diversos plaguicidas químicos con el deterioro en la calidad de agua. Los plaguicidas se utilizan para erradicar cualquier tipo de plaga que pueda afectar los cultivos agrícolas. Si bien, tienen grandes ventajas, algunos compuestos químicos que se utilizan para su elaboración suelen afectar los cuerpos de agua, ya sea por su naturaleza, o bien, por una mala implementación de estos. Estudios han demostrado que existen aguas de consumo humano en algunas comunidades mexicanas altamente contaminadas con plaguicidas organoclorados y organofosforados que tienen un fuerte impacto en la salud del ser humano [69,70].

2.3.1 Herbicidas

El progreso en la agricultura ha traído consigo un mayor uso de productos para el control de plagas y la mejora de los cultivos, como son los plaguicidas o pesticidas, sustancias que tienen como fin prevenir, destruir o controlar cualquier clase de plaga, y se dividen, según la especie que controlan, en herbicidas, insecticidas, fungicidas y alguicidas. Los herbicidas son

definidos como un plaguicida de uso directo en vegetales cuyo fin es prevenir, repeler, combatir y destruir especímenes nocivos para los productos agrícolas, conocidos como malezas; las cuales son el rival de las cosechas para la obtención de nutrientes, agua, luz y el espacio en el que se desarrollan, que además cuentan con fuertes capacidades de reproducción y supervivencia [2,3].

A nivel nacional, el uso de herbicidas ha tenido un aumento considerable en las últimas décadas, en 1994 se utilizaban once mil cien toneladas y para el 2018 su uso llegó a treinta y tres mil novecientas toneladas, más del triple de producto que lo registrado en el primer año. Estos números fueron el reflejo de los beneficios obtenidos para lograr dar abasto de la producción a gran escala de los insumos agrícolas. Sin embargo, los herbicidas tienen características tóxicas, derivando en efectos negativos para el ambiente, consecuencia de su uso inadecuado, contaminando así el agua, aire y suelo, además de ser un desencadenante del aumento en la resistencia de las malezas. Dentro del contexto, dos de los herbicidas que han tomado mayor relevancia en los últimos años, han sido el glifosato y la atrazina, ya que ambos son sumamente efectivos, sin embargo, existen registros sanitarios altamente peligrosos para ambos [3].

2.3.2 Glifosato

El glifosato (*N*-fosfometilglicina, $C_3H_8NO_5P$) (**Figura 21**) es un ingrediente activo utilizado como herbicida de post-emergencia de amplio espectro y no selectivo en la agricultura, silvicultura y de uso común, que detiene la vía del ácido shikímico, impidiendo la producción de proteínas que son necesarias para el crecimiento de la planta. Se emplea principalmente en plantíos de cebada, frutos secos, olivar y trigo, tiene una solubilidad alta en agua, baja movilidad en el suelo, es insoluble en disolventes orgánicos y tiene un comportamiento complejo [4,9,71]

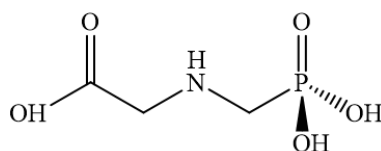


Figura 21. Estructura molecular del glifosato.

Su uso data desde 1974, cuando la empresa Monsanto lo introdujo como Roundup. Desde entonces, se ha convertido en el herbicida más utilizado en todo el mundo. Su principal ventaja se encuentra en que permite erradicar la hierba sin afectar los cultivos, suele utilizarse tanto en la agricultura y la silvicultura como en el jardín [72,73].

En México, a través de la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) se registró el uso de estos herbicidas como ingredientes activos en 48.4% [3].

2.3.2.1 Impacto en el medio ambiente del herbicida glifosato

Debido a su baja movilidad en el suelo es poco probable que contamine aguas subterráneas. Sin embargo, sus niveles traza pueden permanecer en el suelo por más de un año [8,9].

Por otro lado, es común que se encuentre en aguas superficiales por escorrentía o través de desechos. Este compuesto tiene la desventaja que como residuo sus niveles aumentan. Se ha detectado al glifosato y el ácido aminometilfosfónico (AMPA, principal producto de degradación del glifosato) en aguas superficiales y; por ejemplo, en España en 2021 se analizaron diversos cuerpos de agua superficiales y se encontró que en el 31% de ellos contenía glifosato por encima de 0.1 µg/L [8,9].

La agencia Europea de Sustancias Químicas (ECHA) informó que el principal problema a nivel medio ambiental es que el glifosato tiene una degradación lenta, su biodegradabilidad es difícil, es estable a la hidrolisis y en cuanto a su toxicidad para la vida acuática se percibe como crónica nivel 2 [9].

2.3.2.2 Impacto en la salud debido al glifosato

Hasta hace unos años se consideraba al glifosato como no nocivo y que no presentaba algún riesgo oncogénico ni cancerígeno en base a informes emitidos desde 1991; sin embargo, debido a la revisión de investigaciones antiguas y más recientes, nuevas evidencias demuestran que es genotóxico. La OMS, en el año 2015 incluyó al glifosato dentro del Grupo 2A como probable carcinógeno para humanos [5–7]. Se relaciona con problemas en los sistemas reproductivos e inmunológicos del ser humano como Parkinson, malformaciones, entre otros [3].

2.3.2.3 Normatividad del herbicida glifosato en agua

Si bien el glifosato es uno de los herbicidas más ampliamente utilizado, se encuentra restringido o no autorizado en algunos países, debido a que es considerado como altamente peligroso [3]. En el resto de los países existe una disparidad en su control como ingrediente activo, en algunos ya existen normas que regulan las cantidades permisibles en agua o alimentos, pero en muchos otros todavía hace falta que se establezcan reglas claras [72].

En España el glifosato es candidato para entrar como sustancia prioritaria de la Directiva Marco de Aguas y se ha definido como contaminante específico de cuenca, por lo que se estableció como norma de calidad ambiental como límite permisible de 0.1 µg/L para aguas superficiales. Por su parte, la Agencia de Protección Ambiental (Environmental Protection Agency, EPA, por sus siglas en inglés) establece como norma un límite de detección menor a 0.7 ppm en agua de grifo en Estados Unidos [74].

Si bien, en México, se ha clasificado como altamente peligroso en 2020 y se había optado por la eliminación gradual del mismo hasta marzo de 2024, esta fecha se ha pospuesto debido a que no han establecido un sustituto para este herbicida [75].

2.3.3 Atrazina

La atrazina (1-Cloro-3-etilamino-5-isopropilamino-2,4,6-triazina, C₈H₁₄ClN₅) (**Figura 22**) es un compuesto nitrogenado heterocíclico, que se emplea como herbicida selectivo y de post-emergencia, pertenece al grupo de las triazinas, compuestos nitrogenados heterocíclicos que se agrupan dentro de los Inhibidores del Fotosistema 2, éstos actúan activamente y de forma selectiva contra malezas de hoja ancha y gramíneas [10,11].

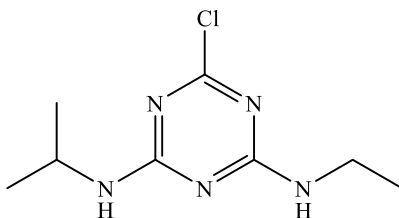


Figura 22. Estructura molecular de la atrazina.

Se utiliza principalmente en los cultivos de maíz, sorgo, caña de azúcar y piña. Sus efectos adversos se deben a su residualidad y al daño a los cultivos subsiguientes; por lo que se ha prohibido y restringido en algunos países, a causa de su relación con la contaminación de aguas residuales y subterráneas [10,11]. Sin embargo, en México su uso como ingrediente activo es de un 42.2% [3]. .

2.3.3.1 Impacto en el medio ambiente del herbicida atrazina

Se ha demostrado que la atrazina es altamente persistente en el suelo, con una baja absorción en las partículas del suelo y una vida media en aguas de hasta 100 días, teniendo así un alto potencial de contaminación en aguas subterráneas. Se relaciona con la contaminación del medio marino, produciendo daños genotóxicos a los peces y modificaciones en la actividad migratoria del salmón. También se ha demostrado que produce hermafroditismo y retraso en las gónadas de anfibios [11].

Su uso ha provocado la proliferación de malezas parecidas al cultivo de interés, así como el crecimiento de biotipos resistentes debido al aumento del metabolismo del herbicida en plantíos de maíz y sorgo.

2.3.3.2 Impacto en la salud debido a la atrazina

La atrazina es considerada como disruptores endocrinos, interrumpiendo el correcto funcionamiento de las hormonas en el cuerpo humano aun estando a bajas concentraciones [11]. Además, puede producir alteraciones en algunos órganos, irritación en la piel y defectos de nacimiento, como partos prematuros, defectos en el corazón, vías, urinarias y en las extremidades [12]. Al degradarse produce compuestos que han demostrado ser cancerígenos, al relacionarse con tumores malignos en la próstata, mama y útero [12].

2.3.3.3 Normatividad del herbicida atrazina en agua

El uso de la atrazina como ingrediente activo se ha prohibido en alrededor de 37 países, entre ellos Alemania e Italia, al ser considerados como altamente peligrosos. En México también posee esta clasificación, aun así se sigue empleando alrededor de todo el país [3]

También se han implementado límites permisibles en el tratamiento de aguas. La EPA en EEUU permite hasta 0.003 ppm para el agua de grifo tratada [58], y en Europa, el Parlamento Europeo y del Consejo en 2008 estableció una concentración máxima admisible de 2 y 4 µg/L [59].

3 METODOLOGÍA

3.1 Material requerido

1. Materiales

Para la parte experimental, la cristalería que se utilizó fueron vasos de precipitados, matraces volumétricos de 10, 25 y 100 mL, probetas de 100 y 50 mL, viales, pipetas Pasteur, pipetas serológicas, frascos ámbar, celdas de cuarzo para el espectrofotómetro de UV-Vis, matraz de fondo redondo y un condensador de reflujo. Los materiales de uso común que se utilizaron: micropipetas Eppendorf, filtros de Nylon de 0.45 μm , soporte universal, gradilla, pinzas de sujeción y platillos de pesaje.

2. Reactivos químicos.

El compuesto 2,4,5-Tri(2-piridil)imidazol (**2TPI**) ($\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_5$) se obtuvo a partir de *cis*-(\pm)-2,4,5-tris(piridin-2-il)imidazolina (**2TPIIm**), cloruro de metileno (CH_2Cl_2), sulfato de sodio (Na_2SO_4), éter etílico ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$), pentano (C_5H_{12}) tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) y Pd/C al 5% [23,76].

La síntesis de nanopartículas se llevó a cabo utilizando nitrato de plata (AgNO_3), citrato trisódico ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) y borohidruro de sodio (NaBH_4), hidróxido de sodio (NaOH), el ácido 6-aminohexanoico, **AAH**, ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$), todos obtenidos de la marca Sigma Aldrich con una pureza mayor al 95%, además del compuesto **2TPI**. Como solventes se utilizaron agua desionizada (H_2O) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) [77]. Las soluciones reguladoras se realizaron con acetato de sodio $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, hidróxido de sodio (NaOH) y ácido acético (CH_3COOH) (20%) [42].

Los herbicidas, Glifosato (*N*-fosfometilglicina, $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$) (**GFT**) se obtuvo en un 28.44% de pureza de la marca Coloso Total, siendo esta la mejor opción disponible y Atrazina (1-Cloro-3-etilamino-5-isopropilamino-2,4,6-triazina, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{CN}_5$) (**ATZ**) en un 90% de pureza de la marca Polar. Ambos son productos de uso comercial.

3. Programas

Los programas de Microsoft Office se utilizaron para la obtención de gráficos y cálculos.

3.2 Infraestructura

3.2.1 Laboratorios y equipos

- Equipo menor

El Laboratorio de Química de la Facultad de Ingeniería Mochis (FIM) proporcionó la balanza analítica marca Santorius, el termo-agitador marca Thermo, horno DX402 marca Yamato, un equipo multiparamétrico pH/ORP/°C/EC/TDS/NaCl marca Hanna Instruments, un ultrasonido 3510 marca Branson y un refrigerador de laboratorio marca Vieta.

En el Laboratorio de Síntesis Química del departamento de matemáticas y física del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Occidente (ITESO) se llevó a cabo la síntesis y estabilización de nanopartículas.

- Equipo mayor

Del Laboratorio de Óptica de la Facultad de Ingeniería Mochis (FIM) se empleó el espectrofotómetro de Ultravioleta-Visible modelo Lambda 1800 marca Shimadzu y el espectrofotómetro de infrarrojo modelo Alpha T marca Brooker.

A través del Laboratorio de Microscopias del Departamento de Matemáticas y Física del ITESO se empleó un 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 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) del compuesto AAH y AgNPs-AAH

La dispersión de nanopartículas **AgNPs-AAH** (100 mL) se secó a 50 °C hasta la evaporación del agua en un horno. La muestra sólida del sistema **AgNPs-AAH** obtenida y una muestra del compuesto **AAH** se secaron a vacío durante 3 h para eliminar cualquier rastro de humedad.

La caracterización por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) se realizó formando una pastilla de bromuro de potasio (KBr) para cada muestra (**AgNPs-AAH** y **AAH**), utilizando presión

constante [45]. Posteriormente, cada pastilla se insertó en el soporte del espectrofotómetro para su medición y se obtuvieron los espectros de transmisión de éstos.

3.3.2 Caracterización por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) y calibración de los sistemas AgNPs-AAH y AgNPs-citrato/2TPI

Se caracterizaron por UV-Vis muestras de 10 mL de cada dispersión (**AgNPs-citrato**, **AgNPs-AAH** y **AgNPs-citrato/2TPI**) (1 mL) en solución acuosa, para observar la formación de la banda de plasmón superficial y sus desplazamientos al agregar los compuestos **AAH** (1 mM) y **2TPI** (0.5 mM), respectivamente, para cada sistema por separado con el fin de analizar la estabilización de las nanopartículas [78].

Ambos sistemas de nanopartículas (**AgNPs-AAH** y **AgNPs-citrato/2TPI**) se caracterizaron por separado a volúmenes crecientes de cada dispersión, 1 a 7 y 1 a 8 mL, respectivamente. Con los datos obtenidos de estas dispersiones coloidales se realizaron las curvas de calibración correspondientes. El coeficiente de determinación (R^2) se calculó mediante la herramienta de Estimación lineal de Microsoft Excel, para confirmar si su valor era aproximado a la unidad y así determinar la exactitud del procedimiento llevado a cabo [18,41].

Todo el procedimiento anterior se realizó por triplicado para confirmar la reproducibilidad del sistema.

3.3.3 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las muestras correspondientes a cada sistema de nanopartículas (**AgNPs-AAH** y **AgNPs-citrato/2TPI**) se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) antes y después de la detección de los analitos glifosato y atrazina, con el fin de determinar sus características superficiales y morfológicas, así como los compuestos químicos presentes en cada muestra.

Para ello, cada muestra se centrifugó a 600 rpm durante 25 min, eliminando el sobrenadante. El precipitado obtenido se redispersó en agua, y posteriormente cada muestra se montó en

oblas de silicio, secándolas a vacío durante 12 h. Su caracterización se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido con espectrómetro de energía dispersada de rayos X con un WD = 10 mm y un V = 15 kV.

3.4 Experimentación

3.4.1 Esquema de metodología

En la **Figura 23** se muestra el desarrollo de la metodología empleada para la presente investigación. El procedimiento se dividió en cuatro etapas principales: Etapa 1, el desarrollo experimental del sistema **AgNPs-AAH**, Etapa 2, el desarrollo experimental del sistema **AgNPs-citrato/2TPI**, Etapa 3, obtención de los límites de detección y de cuantificación de ambos sistemas y Etapa 4, evaluación de la detección de compuestos herbicidas con muestras de agua de grifo, pozo y canal agrícola.

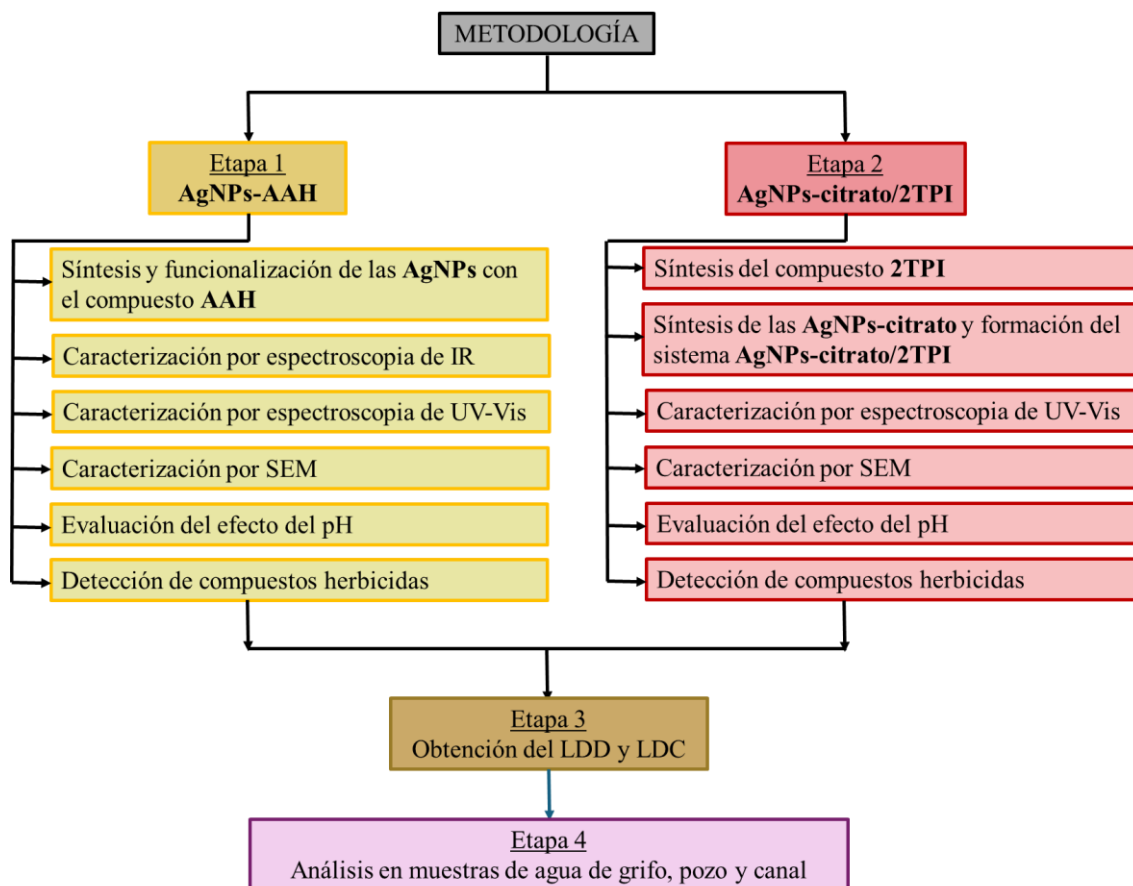


Figura 23. Esquema metodológico empleado en la presente investigación.

3.4.2 Etapa 1. Sistema AgNPs-AAH

3.4.2.1 Síntesis y funcionalización de las AgNPs con el compuesto AAH

Para modificar el tamaño y la superficie de las nanopartículas de plata (**AgNPs**), se prepararon 10 mL de Citrato trisódico ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) (50 mM), 20 mL de Borohidruro de sodio (NaBH_4) (25.11 mM) y 100 mL de Nitrato de plata (AgNO_3) (0.64 mM). Para esta última, se manipuló en un zona oscura y con los recipientes cubiertos, para así evitar la oxidación de la plata debido a la exposición de la luz [78,79]. Todo lo anterior se llevó a cabo a temperatura ambiente y con agua desionizada (H_2O) como solvente.

Bajo las condiciones anteriormente mencionadas y mediante una agitación constante, en un vaso de precipitados se añadieron 78.0 mL de la solución de AgNO_3 y 1.0 mL de la solución de citrato, lo cual se mantuvo por 20 min. Durante este tiempo, se prepararon los 20.0 mL de NaBH_4 y se agregaron inmediatamente después, con el fin de que el ion Ag^+ se redujera a Ag^0 , y así finalizar la síntesis y formar el sistema de las nanopartículas estabilizadas con citrato, **AgNPs-citrato**, lo cual puede confirmarse en el momento por el cambio de color a simple vista de la dispersión de incolora a amarilla.

En seguida, se agregaron 2.0 mL de una solución del Ácido 6-aminohexanoico (**AAH**) (1 mM) con Hidróxido de sodio (NaOH) (1 mM) y se mantuvo en agitación por 2 h, para así llevar a cabo la funcionalización de las nanopartículas, **AgNPs-AAH**. Una vez transcurrido este tiempo, la dispersión se depuró mediante un filtro de nylon de 0.45 μm y se guardó en un frasco ámbar [79].

3.4.2.2 Evaluación del efecto del pH de los sistemas AgNPs-AAH

El pH es un factor que se debe de considerar, ya que puede afectar el sistema de nanopartículas (cambios espectrales, precipitación, aglomeración, etc.). Es por esto que se llevó a cabo el estudio de la influencia de dicho parámetro a diferentes valores de pH (4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10) utilizando una solución acuosa de acetato de sodio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) (0.1 M, 200 mL) con ácido acético (CH_3COOH) (20%) (para valores de pH más bajos) o de hidróxido de sodio (NaOH) (para aumentar el pH) [42].

La influencia del pH en el sistema **AgNPs-AAH** se probó utilizando un matraz volumétrico de 10 mL, al que se le agregó 1 mL de la dispersión de nanopartículas y se aforó con cada solución reguladora. Cada una se caracterizó por espectroscopía de UV-Vis y se compararon las bandas de plasmón superficial obtenidas, además de los cambios de color de las nanopartículas.

Con los datos de las absorbancias máximas, se realizó una gráfica de pH contra absorbancia y se comparó la linealidad de los datos obtenidos para determinar el valor del pH al cual las dispersiones coloidales se mantienen estables [80].

3.4.2.2.1 Análisis de las AgNPs-AAH a pH = 4

Las **AgNPs-AAH** se monitorearon visualmente y por espectroscopía de UV-Vis preparando dispersiones coloidales de 10 mL contenidas de 1 mL de nanopartículas.

3.4.2.3 Detección de compuestos herbicidas por medio del sistema AgNPs-AAH

3.4.2.3.1 Detección del herbicida glifosato (GFT) con la dispersión AgNPs-AAH

Para determinar la concentración y el pH al cual se lleva a cabo la detección, se prepararon dispersiones coloidales de 10 mL con **AgNPs-AAH** (1 mL) con disoluciones de **GFT** a diferentes concentraciones, 3.33×10^{-3} - 6.67×10^{-2} mol/L a diferentes pH's (4, 6, 7 y 8). Todas se agitaron durante 1 min y se monitorearon visualmente y por espectroscopía de UV-Vis para determinar si presentaban algún cambio [20,25].

Al establecer la concentración mínima en la que se detectó el analito y el pH necesario, se prepararon ocho dispersiones coloidales con 1 mL de **AgNPs-AAH** con volúmenes crecientes de **GFT** de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 y 4.0 mL, respectivamente, aforadas a pH = 4. Cada una se agitó por 1 min, se midió por espectroscopía de UV-Vis y se monitoreó el cambio de color durante 30 min para establecer en qué tiempo era apreciable a simple vista.

Todo el procedimiento se realizó por triplicado y del promedio de las absorbancias se obtuvo la curva de calibración de este sistema.

3.4.2.3.2 Detección del herbicida atrazina (ATZ) con la dispersión AgNPs-AAH

Para la prueba de detección del herbicida atrazina (ATZ) se repitió el procedimiento del apartado anterior. A diferencia de que, en este caso, se añadió 1 mL de soluciones de ATZ a concentraciones de 5.0×10^{-5} , 1.0×10^{-5} , 5.0×10^{-6} y 4.0×10^{-6} mol/L, con pH's de 4 a 8, y después de la agitación se analizaron durante 15 minutos.

De igual forma, al establecer las condiciones necesarias para la detección se probaron dispersiones de AgNPs-AAH (1 mL) con volúmenes crecientes de ATZ de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 y 5.0 mL, respectivamente, aforadas a pH = 4. Cada una se agitó durante 1 min, se analizaron por espectroscopía de UV-Vis y a simple vista por su cambio de color. Tras observar un cambio favorable, el procedimiento se reprodujo por triplicado y se realizaron las curvas de calibración correspondientes.

3.4.3 Etapa 2. Sistema AgNPs-citrato/2TPI

3.4.3.1 Síntesis del compuesto 2TPI

3.4.3.1.1 Síntesis del compuesto *cis*-(±)-2,4,5-tris(piridin-2-il)imidazolina (2TPIIm)

La síntesis del compuesto *cis*-(±)-2,4,5-tris(piridin-2-il)imidazolina (2TPIIm) se realizó siguiendo la metodología de Larter *et al.* [76]. En un matraz de fondo redondo se agregaron 2-piridincarboxaldehído ($\text{NC}_5\text{H}_4\text{CHO}$) (5 mL), hidróxido de amonio (NH_4OH) (5 mL) y tetrahidrofurano (THF) (100 mL); posteriormente se acopló el matraz en un condensador de reflujo y la mezcla se calentó a 50°C con agitación en un baño de aceite.

Al resultante de la mezcla de reacción se le agregó cloruro de metileno (CH_2Cl_2) (100 mL) y agua desionizada (100 mL). Posteriormente, la solución obtenida se separó en dos fases distintas por medio de un embudo de separación. A la mezcla separada se le añadió sulfato de sodio (Na_2SO_4) y el resultante se filtró con papel. El filtrado se colocó en un matraz de fondo redondo y se concentró en un rotavapor. La solución concentrada se colocó en un vial rodeado de éter etílico, con el fin de obtener un cristal de color amarillo (2.2 g, rendimiento: 79%).

3.4.3.1.2 Síntesis del compuesto 2,4,5-Tri(2-piridil) imidazol (2TPI)

En un matraz de fondo redondo se disolvió el compuesto **2TPI** (2 g, 79%) en tolueno (100 mL); posteriormente se añadió Pd/C al 5% (2 g), el matraz se acopló a un condensador de reflujo, finalmente la mezcla se calentó a 110 °C con agitación en baño de aceite por 72 h. La mezcla de reacción se filtró en papel, la mezcla obtenida se concentró en un evaporador rotatorio, obteniendo una solución amarilla, a esta solución concentrada se le difundió pentano por aproximadamente tres días para obtener un sólido cristalino amarillo pálido (1 g, rendimiento: 78%). UV-Vis: $\lambda = 310$ nm.

3.4.3.2 Síntesis de las AgNPs-citrato y formación del sistema AgNPs-citrato/2TPI

La síntesis de nanopartículas se realizó preparando una solución acuosa de nitrato de plata (AgNO_3) (0.64 mM) (78.0 mL) con citrato trisódico ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) (50 mM) (2 mL). La dispersión se mantuvo en agitación durante 20 min, en ausencia de luz para evitar la oxidación de la plata [77,79]. Posteriormente, se agregó una solución de borohidruro de sodio (NaBH_4) (25.11 mM) (20 mL en EtOH), en este momento se forman las **AgNPs-citrato**, por lo que esta dispersión está lista para ser estabilizada.

Con el objetivo de evaluar la solubilidad del compuesto **2TPI**, el sistema de nanopartículas **AgNPs-citrato/2TPI** se preparó agregando 1 mL de **2TPI** (0.5 mM en EtOH) a una dispersión de **AgNPs-citrato** [$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, (4:1, v/v, 100 mL)], posteriormente a ésta se le agregaron diferentes volúmenes de etanol (20, 30 y 40 mL), manteniendo cada una en agitación por 2 h. Por último, el sistema se mantuvo en reposo por 24 h, para proceder a su caracterización por UV-Vis y así comprobar la estabilización de las nanopartículas. El procedimiento anteriormente descrito se repitió agregando 2 mL del compuesto **2TPI** (0.5 mM en EtOH) a la dispersión **AgNPs-citrato** [$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, (4:1, v/v, 100 mL)].

En este momento, se definieron los volúmenes y tiempos necesarios para estabilizar la dispersión. Una vez que se encontraron las condiciones necesarias, la preparación se realizó por triplicado, filtrando la dispersión obtenida y almacenándola a temperatura ambiente [77].

3.4.3.3 Evaluación del efecto del pH en el sistema AgNPs-citrato/2TPI

En el sistema **AgNPs-citrato/2TPI** el efecto del pH se probó siguiendo el mismo procedimiento que en el apartado **3.4.2.2**, solo que en este caso se analizó a valores de pH de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 [42]. De igual forma, se analizaron las dispersiones coloidales obtenidas de manera visual, por espectroscopía de UV-Vis y se realizó la gráfica de pH contra absorbancia correspondiente [80].

3.4.3.4 Análisis de las AgNPs-citrato/2TPI a pH = 8

Se preparó una dispersión coloidal de 10 mL con 1 mL de nanopartículas del sistema **AgNPs-citrato/2TPI**, la cual se analizó de manera visual y por espectroscopía de UV-Vis a pH = 8 durante 30 min.

3.4.3.5 Detección de compuestos herbicidas por medio del sistema AgNPs-citrato/2TPI

3.4.3.5.1 Detección del herbicida glifosato (GFT) con las AgNPs-citrato/2TPI

Similar al procedimiento anterior, se probó una serie de dispersiones coloidales de 10 mL con **AgNPs-citrato/2TPI** (1 mL) y 7×10^{-4} , 8×10^{-4} , 1×10^{-3} y 2×10^{-3} mol/L de **GFT**, aforadas a pH = 8. Cada solución se agitó durante 1 min, se monitoreó visualmente y por UV-Vis, para tomar evidencia en caso de que se presentara algún cambio.

Una vez encontrada la concentración mínima en la que el analito pudo ser detectado, se prepararon nueve dispersiones con 1 mL de **AgNPs-citrato/2TPI** con volúmenes crecientes de **GFT** de 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 y 5.0 mL, respectivamente, y aforadas a pH = 8. Después de agitarlas durante 1 min, cada una se midió por espectroscopía de UV-Vis y se tomó evidencia del cambio de color de la dispersión por 15 min.

El procedimiento anterior se repitió por triplicado, y con los datos obtenidos de la caracterización se realizó la curva de calibración del sistema.

3.4.3.5.2 Detección del herbicida atrazina (ATZ) con las AgNPs-citrato/2TPI

Para detectar el herbicida atrazina (**ATZ**), la dispersión coloidal se probó con soluciones de concentraciones 1×10^{-5} , 5×10^{-5} , 9×10^{-5} y 1×10^{-4} mol/L de **ATZ**. Después de la agitación de 1 min, las muestras se monitorearon hasta que se observó un cambio de color en la dispersión y en la banda de plasmón observada por espectroscopía de UV-Vis.

De igual manera, evaluando el método por triplicado, la prueba de detección se realizó con el sistema de **AgNPs-citrato/2TPI** (1 mL) con volúmenes crecientes de **ATZ** (1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 4., 5.0 y 5.5 mL), aforando a pH = 8. Posteriormente, cada dispersión se agitó durante 1 min, se monitorearon visualmente y por UV-Vis durante 15 min.

3.4.4 Etapa 3. Obtención del Límite de detección (LDD) y Límite de cuantificación (LDC)

Para cada sistema de detección, la determinación del Límite de detección (LDD) y de cuantificación (LDC) se obtuvo graficando el cociente de las absorbancias máximas del plasmón superficial y las ubicadas en el cambio longitudinal de la banda debido a la detección, contra los volúmenes crecientes de la solución patrón del analito. Empleando las ecuaciones **Ec. 7** y **Ec. 8**, por medio del programa Microsoft Excel se obtuvieron los valores necesarios de la desviación estándar (S_b) y la pendiente (m) para el cálculo de LDD y LDC [41,58].

3.4.5 Etapa 4. Análisis de muestras de agua de grifo, pozo y canal empleando los sistemas AgNPs-AAH y AgNPs-citrato/2TPI

Las muestras de agua se obtuvieron de distintas zonas del municipio de Ahome, estado de Sinaloa. El agua de grifo se obtuvo del Laboratorio de Química y Ambiental de la Facultad de Ingeniería Mochis (coordenadas 25.8149, -108.9806), el agua de pozo se extrajo al norte de un poblado llamado Higuera de Zaragoza (coordenadas 25.9689, -109.3111), y el agua de canal se tomó a un costado de la carretera Los Mochis-Topolobampo (coordenadas 25.765491, -108.9943) (**Figura 24**) del canal Boulevard Las Huertas - Centenario. Cada muestra de agua se depuró con papel y filtro de Nylon de 0.45 μm .



Figura 24. Ubicación geográfica de las tomas de agua (a) grifo, (b) pozo y (c) canal. Imágenes obtenidas de google.com.mx/maps.

Se probó la selectividad y sensibilidad de los sistemas de nanopartículas (**AgNPs-AAH** y **AgNPs-citrato/2TPI**) agregando una alícuota de las muestras por medio del método de adición estándar [41]. Primero, se prepararon dispersiones con 1 mL de nanopartículas, con volúmenes crecientes del herbicida y una alícuota de la muestra de agua (0.2 mL de grifo, 0.06 mL de pozo y 0.01 de canal) y se aforaron al pH correspondiente. Después de agitarlas durante 1 min, cada una se midió por espectroscopía de UV-Vis y se tomó evidencia del cambio de color de la dispersión por 15 min. Este procedimiento se repitió con cada sistema, herbicida y muestra de agua.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se describen los resultados reportados para la presente investigación, divididos en cuatro etapas, según el esquema metodológico planteado en el apartado 3.4.1 (Figura 23). Etapa 1, desarrollo de los resultados obtenidos para el sistema **AgNPs-AAH**; Etapa 2, contenido referente al sistema **AgNPs-citrato/2TPI**; Etapa 3, límites de detección y de cuantificación para el glifosato y la atrazina con cada sistema de nanopartículas; y Etapa 4, análisis con muestras de agua de grifo, pozo y canal agrícola.

4.1 Etapa 1. Sistema AgNPs-AAH

4.1.1 Síntesis y funcionalización de las AgNPs-AAH

Como se muestra en la Figura 25, inciso (a) y (b), al añadir el NaBH_4 , se observó un cambio de color de la dispersión de incoloro a amarillo, que se mantuvo al funcionalizar las nanopartículas. Además, al medir por espectroscopía de UV-Vis se observó que las **AgNPs-citrato** originan la formación de la banda correspondiente al plasmón superficial (BPS) con un máximo en una longitud de onda de 389 nm. Una vez funcionalizadas, el BPS tuvo un desplazamiento hipocrómico y batocrómico (391 nm).

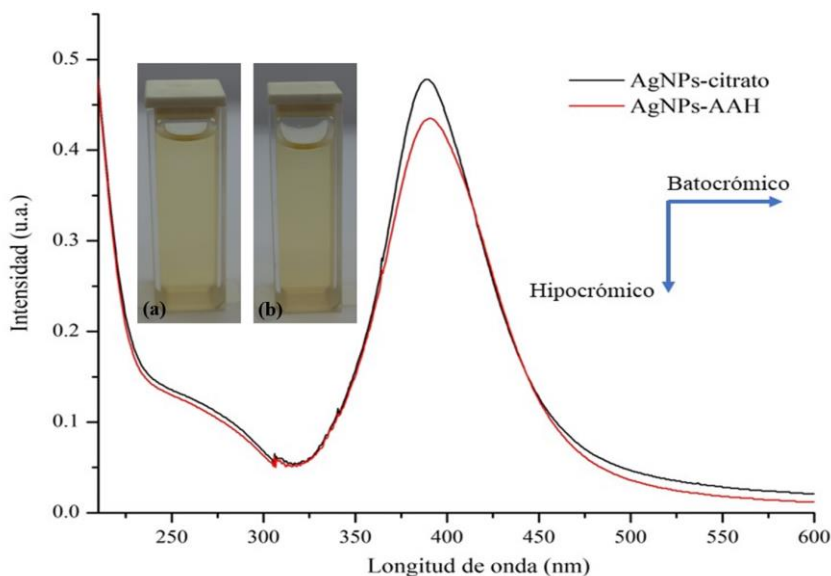


Figura 25. Espectros de UV-Vis y los cambios de color de cada dispersión (a) **AgNPs-citrato** (color negro), (b) **AgNPs-AAH** (color rojo).

El cambio de color en la dispersión es característico por la formación de **AgNPs** en solución, lo que confirma a simple vista la reacción y la formación del sistema de nanopartículas de plata [63]. Los desplazamientos de la banda de plasmón superficial al realizar la funcionalización y que no tuvieran cambios de intensidad de absorción con el paso del tiempo comprobaron la estabilización de las **AgNPs-AAH**, debido a que por sí solas las nanopartículas únicamente sintetizadas no se mantienen estables, en cambio, una vez funcionalizadas, los ligandos confieren estabilidad al sistema [45].

4.1.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) del compuesto AAH y AgNPs-AAH

En la **Figura 26** se muestran los espectros de IR obtenidos para el compuesto **AAH** (espectro color negro) y las nanopartículas de plata al estar funcionalizadas (espectro color rojo) con este ligando. Para **AAH** se observa la aparición de dos bandas de estiramiento a 3020 y 2211 cm^{-1} y dos de flexión a 1626 y 1560 cm^{-1} correspondientes al $^{+}NH_3$; una serie de señales a 2930 a 2857 cm^{-1} asociadas al enlace C-H, una a 1470 cm^{-1} que se asocia a la banda de flexión de CH_2 , otra a 737 cm^{-1} que corresponde a la formación de la cadena alifática; además de dos bandas intensas a 1536 y 1387 cm^{-1} comunes para el grupo COO^{-} , y una a 1330 cm^{-1} correspondiente a C-N. En el caso del sistema **AgNPs-AAH** se observan dos bandas a 3460 y 3362 cm^{-1} que se asocian a los enlaces O-H; dos señales de estiramiento a 3362 y 2243 cm^{-1} y dos de flexión a 1615 y 1572 cm^{-1} asociadas al grupo $^{+}NH_3$; una serie de bandas de 3082 a 2967 cm^{-1} corresponden al enlace de estiramiento de C-H, una a 1470 cm^{-1} para el enlace de flexión de CH_2 , y a 732 cm^{-1} aparece una banda asignada a la cadena alifática; además de una señal a 1341 cm^{-1} asociada al enlace C-O, una a 1155 cm^{-1} para el enlace C-N, y dos bandas a 1594 y 1417 cm^{-1} que son atribuidas a la formación del grupo COO^{-} .

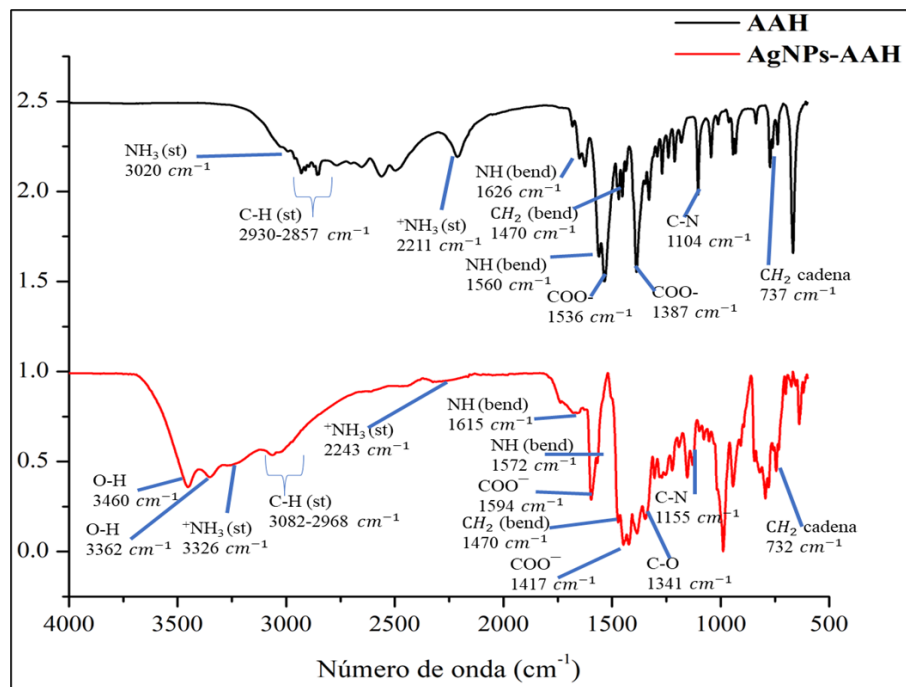


Figura 26. Espectros de infrarrojo del compuesto **AAH** (color negro) y el sistema **AgNPs-AAH** (color rojo).

La diferencia entre las señales para el compuesto **AAH** y el sistema **AgNPs-AAH**, COO^- , $^+\text{NH}_3$, C-H, N-H, y C-N, se pueden atribuir al aumento en la fuerza de los enlaces, lo que conlleva al incremento en la rigidez del sistema al funcionalizar las nanopartículas, desplazando la mayoría de los enlaces hacia la izquierda. Por otro lado, los enlaces O-H sólo están presentes en el segundo espectro (**AgNPs-AAH**) debido a la presencia del citrato utilizado en la síntesis de las nanopartículas. Estas modificaciones se atribuyen a la interacción de las nanopartículas metálicas con el ligando **AAH** y confirma la funcionalización del sistema **AgNPs-AAH** [45].

4.1.3 Caracterización por espectroscopía de UV-Vis de las **AgNPs-AAH**

Como se mencionó en el apartado 4.1.1, el sistema **AgNPs-AAH** presentó una banda de plasmón superficial cuyo máximo se ubica a 391 nm, con un desplazamiento batocrómico de 2 nm y una ligera disminución en la intensidad con respecto a las **AgNPs-citrato**, lo que confirmó la funcionalización de las nanopartículas [45].

Como se muestra en la **Figura 27**, con las mediciones de las **AgNPs-AAH** a volúmenes crecientes se obtuvieron bandas con un desplazamiento hipercrómico proporcional al aumento en la dispersión de las nanopartículas, con lo cual se cumple la Ley de Beer [42].

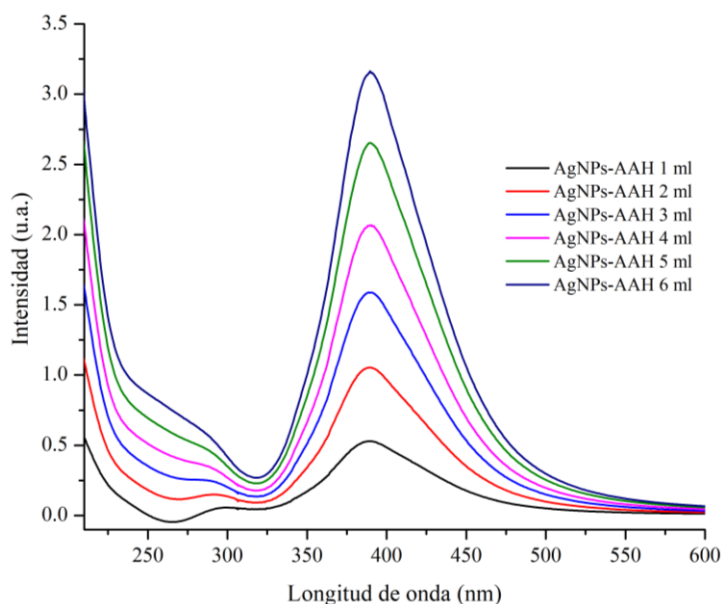


Figura 27. Desplazamiento hipercrómico en la banda de absorción de las **AgNPs-AAH** a volúmenes crecientes (de 1.0 a 6.0 mL) para obtener la curva de calibración.

Al graficar el promedio de las absorbancias en relación al volumen medido, la curva de calibración presentó una linealidad con un valor de $R^2 = 0.9978$ (**Figura 28**), este valor es lo suficientemente aproximado a la unidad para concluir que el procedimiento llevado a cabo fue el correcto [20,41].

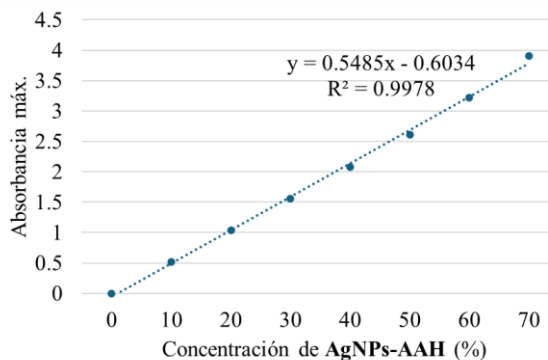


Figura 28. Curva de calibración del sistema **AgNPs-AAH** para volúmenes crecientes de la dispersión y el valor del coeficiente de determinación (R^2) obtenido.

4.1.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) del sistema AgNPs-AAH

En la **Figura 29** se muestran **(a)** la micrografía, **(b)** el histograma y **(c)** el análisis EDS de las **AgNPs-AAH**. En **(a)** se observan las nanopartículas dispersas, cuyos tamaños rondaron alrededor de 4 y 30 nm, donde predominaron en el intervalo de 16 – 18 nm, con un promedio general de 17 ± 1 nm, lo que se obtuvo del histograma de **(b)**; además, en **(c)** se detallan los elementos presentes en la muestra, los cuales se distribuyen en C 41.82%, O 37.87%, Na 12.11% y Ag 8.39%.

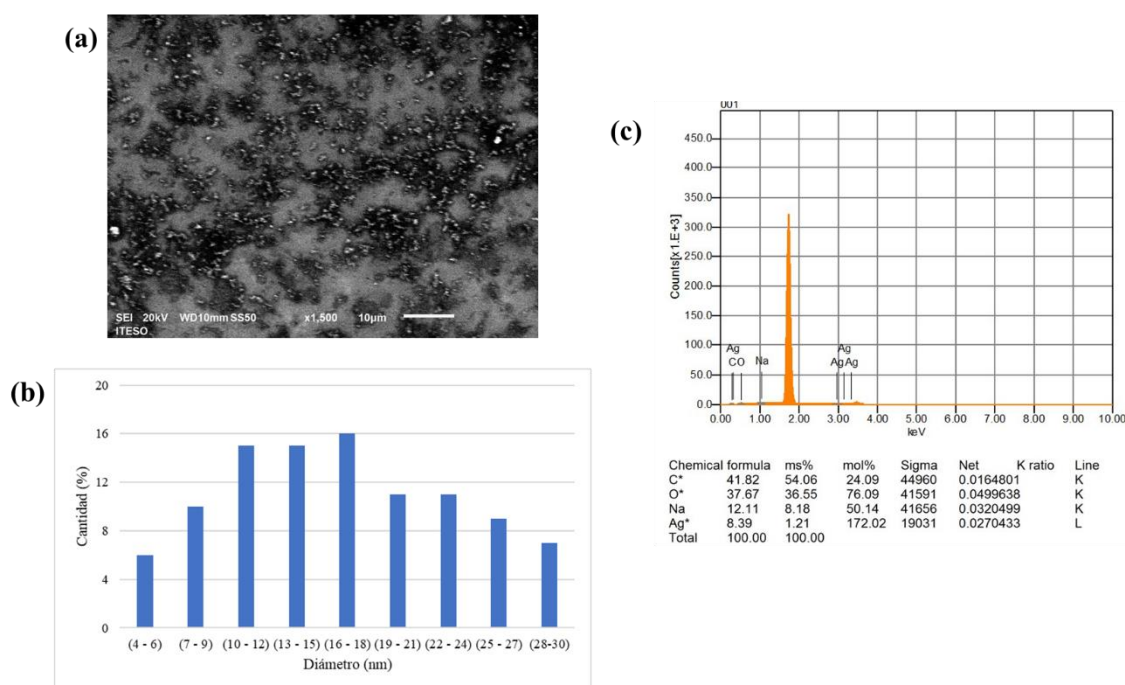


Figura 29. Información obtenida a través del SEM para el sistema **AgNPs-AAH**: **a)** micrografía, **b)** histograma del tamaño de las nanopartículas y **c)** análisis EDS.

El tamaño promedio de las **AgNPs-AAH** coincide con el reportado en la literatura para nanopartículas de plata esféricas con diámetro alrededor de 30 nm [77]. Los porcentajes obtenidos con respecto a los elementos coinciden con los materiales empleados en la síntesis, en este caso el C y O están presentes en el ligando **AAH**, y el sodio se debe al uso de citrato de sodio.

4.1.5 Evaluación del efecto del pH en el sistema AgNPs-AAH

La dispersión de las nanopartículas se probó con cada una de las soluciones reguladoras (pH de 4 a 10) por espectroscopía de UV-Vis, para analizar el comportamiento y/o modificaciones que pudiera presentar la banda de plasmón superficial de las **AgNPs-AAH** al encontrarse a distintos ambientes químicos. Al realizar este análisis se observó que la BPS no presenta ningún desplazamiento lo suficientemente considerable al variar el pH en la dispersión (**Figura 30**).

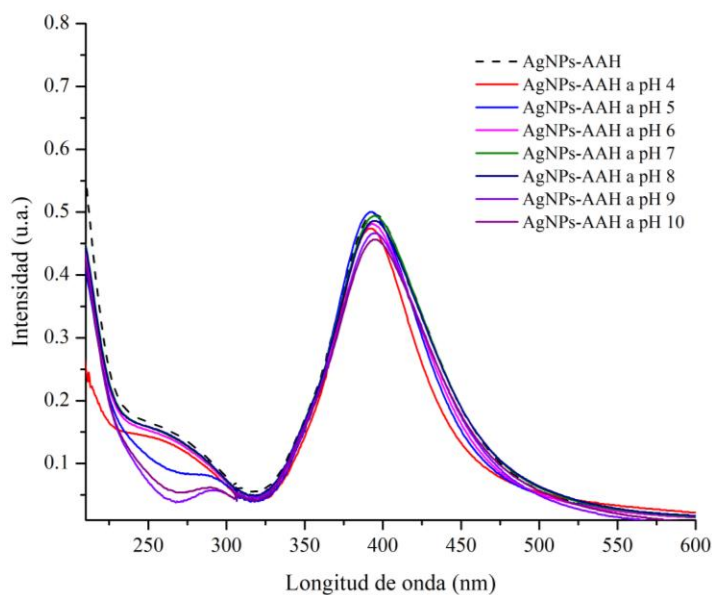


Figura 30. Espectros de UV-Vis de las AgNPs-AAH al medir la dispersión a pH's de 4 a 10, en soluciones reguladoras de acetato de sodio/ácido acético (0.1 M).

Con el promedio de las absorbancias máximas de la BPS se realizó la gráfica de intensidad contra el pH medido. Al posicionar todos los puntos se observó una tendencia horizontal para cada uno de ellos, concretamente en valores alrededor del 0.50 en la intensidad (**Figura 31**).

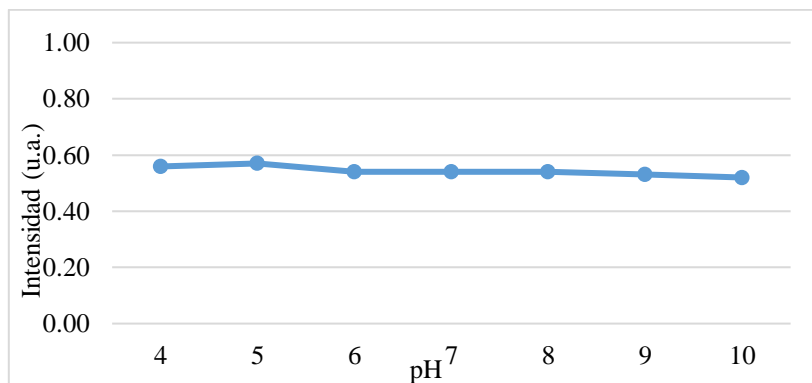


Figura 31. Gráfico del pH contra la Absorbancia del sistema **AgNPs-AAH**, para el análisis de su estabilidad en distintos pH's, en soluciones reguladoras de acetato de sodio/ácido acético (0.1 M).

La tendencia lineal presentada en la gráfica indica que el sistema **AgNPs-AAH** es estable en prácticamente todos los pH's, por lo que es posible probar la detección con cada solución reguladora [80].

4.1.5.1 Análisis de las **AgNPs-AAH** a pH = 4

Como se abordará más adelante, en la prueba de detección de **GFT** con las **AgNPs-AAH** se obtuvo una respuesta favorable al utilizar la solución de pH = 4; por lo que se realizó un análisis visual y por espectroscopía de UV-Vis del efecto a este pH con el paso del tiempo.

La BPS no tuvo desplazamientos apreciables de 0 a 30 min, posteriormente ocurre un ligero desplazamiento hipocrómico. En este intervalo también se apreció que la dispersión se torna a un color más claro, pero apenas apreciable a simple vista después de 20 min (**Figura 32**).

Si bien, la BPS y el color de la dispersión se mantienen prácticamente estables, después de 20 min existe una diferencia en el color que coincide con un ligero desplazamiento hipocrómico de la BPS, por lo que la prueba de detección se mantuvo durante los primeros 15 min para tener mayor confiabilidad del sistema.

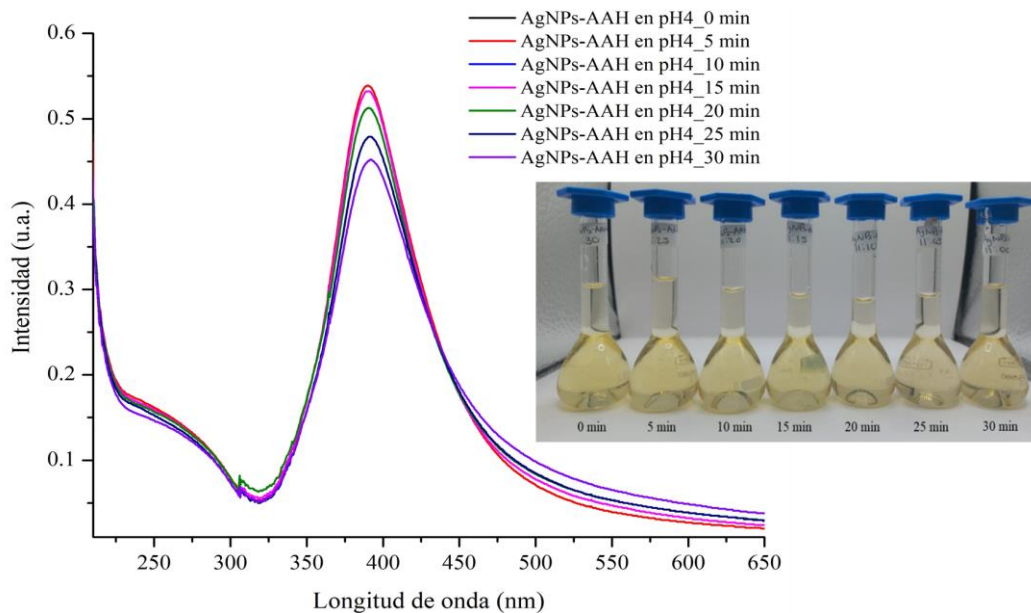


Figura 32. Espectros de UV-Vis y cambios de color de la dispersión **AgNPs-AAH** a pH = 4 en distintos intervalos de tiempo (durante 30 min, cada 5 min).

4.1.6 Prueba de detección con el sistema **AgNPs-AAH**

4.1.6.1 Prueba de detección del herbicida glifosato (**GFT**) con **AgNPs-AAH**

La detección del analito con el sistema **AgNPs-AAH** primero se probó con diferentes ambientes químicos (pH's de 7, 8, 6 y 4) hasta encontrar el adecuado, posteriormente se analizaron distintas concentraciones de **GFT** hasta determinar la molaridad en la que la dispersión presentara cambios colorimétricos, y, por último, se realizaron las pruebas a volúmenes crecientes con una concentración definida del herbicida.

4.1.6.1.1 Detección de **GFT** con **AgNPs-AAH** a pH = 7

La prueba de detección del analito a pH = 7 partió de una concentración de 3.33×10^{-4} mol/L y, al no encontrar una respuesta favorable en el cambio de color ni en el espectro de UV-Vis, se probó también a concentraciones de 1.0×10^{-3} mol/L, 1.66×10^{-3} mol/L, 2.33×10^{-3} mol/L, 3.33×10^{-3} mol/L y 6.67×10^{-3} mol/L, añadiendo a cada dispersión volúmenes de 1, 3 y 5 mL del herbicida. Sin embargo, los únicos cambios que se pudieron apreciar fueron a partir de 3.33×10^{-3} mol/L, pero esto se atribuyó que a esta concentración la solución del herbicida por sí sola torna a color marrón claro (**Figura 33**).



Figura 33. Soluciones de **GFT** a (a) 3.33×10^{-4} mol/L y (b) 3.33×10^{-3} mol/L.

Lo anterior se confirma al observar que las bandas de plasmón superficial en las dispersiones coloidales tienen un desplazamiento hipsocrómico e hiperocrómico sin cambios destacables, a pesar del aumento de la concentración del herbicida (**Figura 34**), por lo que no se obtuvieron datos concluyentes a $\text{pH} = 7$.

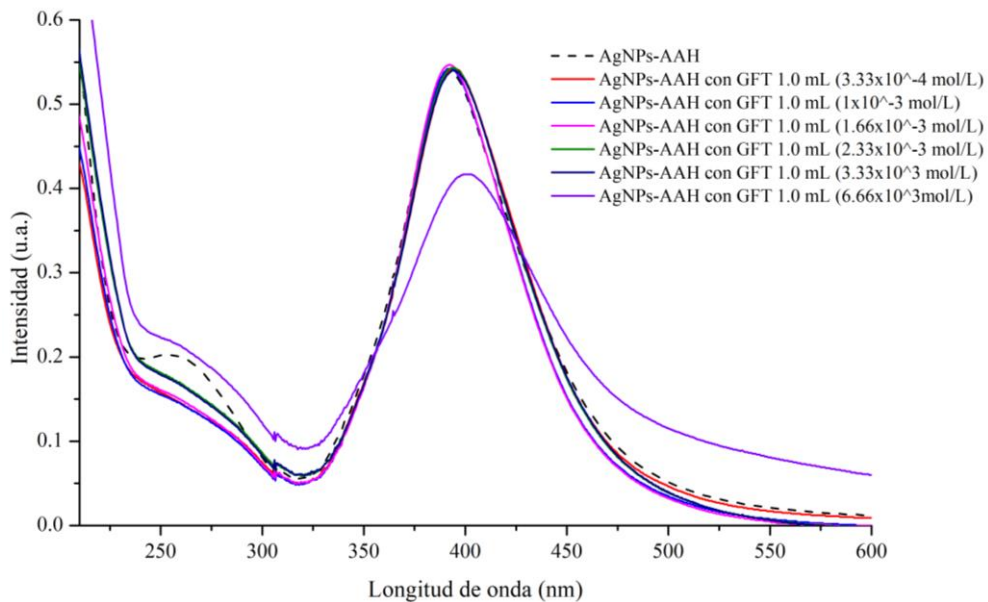


Figura 34. Espectros de absorción del sistema **AgNPs-AAH** a $\text{pH} = 7$ con **GFT** a distintas concentraciones y volúmenes crecientes.

4.1.6.1.2 Detección de **GFT** con **AgNPs-AAH** a $\text{pH} = 8$

Al emplear las nanopartículas a $\text{pH} = 8$ para la detección de **GFT** a distintas concentraciones, no ocurrió un cambio de color ni hubo desplazamientos en la banda de plasmón superficial,

teniendo una tendencia similar que a pH = 7 (**Figura 35**), por lo que estas condiciones no se consideran favorables para la detección de **GFT**.

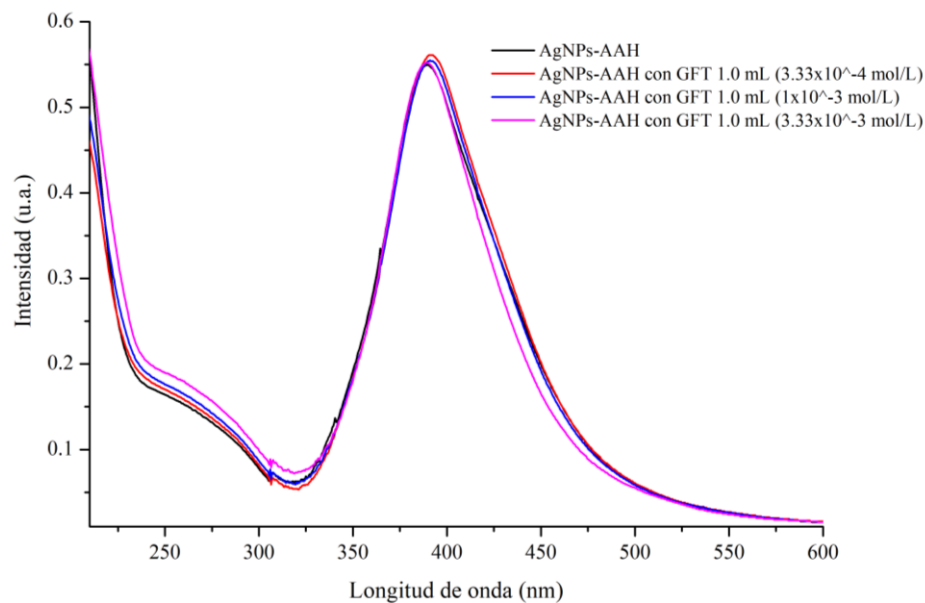


Figura 35. Espectros de absorción del sistema AgNPs-AAH a pH= 8 con GFT a distintas crecientes.

4.1.6.1.3 Detección de GFT con AgNPs-AAH a pH = 6

Durante la prueba del analito, en la revisión de la literatura se encontró la evidencia de que el **GFT** tiene una mejor respuesta para ser detectado a pH's ácidos [20,24], por lo que se decidió probar primero a pH = 6.

Al probar la dispersión a este pH, se planeó iniciar con una concentración de 3.33×10^{-4} mol/L y posteriormente aumentarla, como en el caso de las muestras anteriores; sin embargo, al realizar la prueba de detección se presentó un comportamiento similar que a pH = 6 y 7 (**Figura 36**), por lo que se decidió cambiar el valor a pH = 4, ya que según lo reportado en trabajos previos a este pH se propicia la formación del zwitterión del **GFT** [20,24].

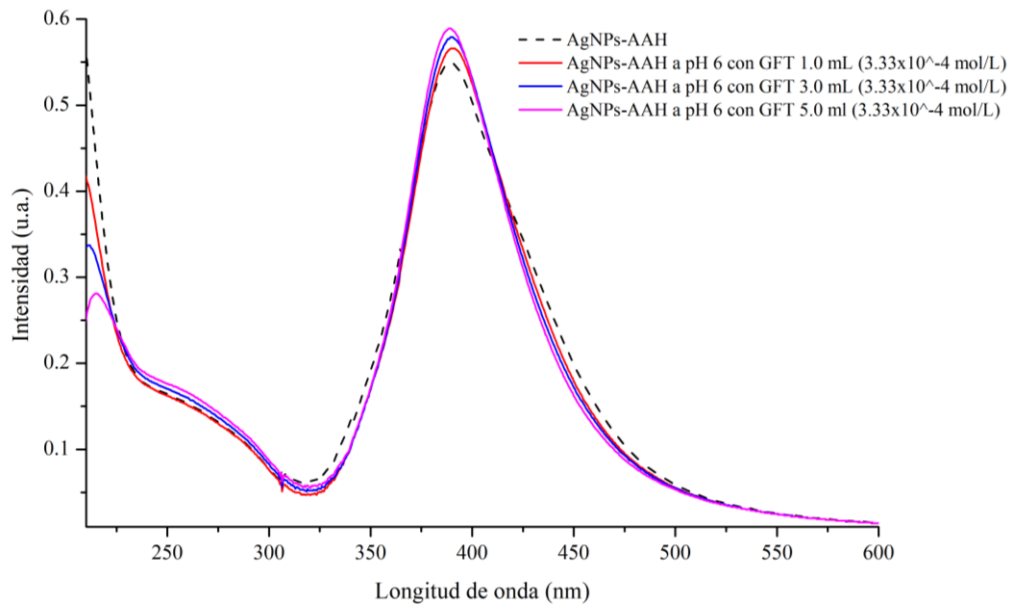


Figura 36. Espectros de absorción del sistema **AgNPs-AAH** a $pH=6$ con **GFT** (3.33×10^{-4} mol/L) a volúmenes crecientes.

4.1.6.1.4 Detección de GFT con AgNPs-AAH a $pH = 4$

La prueba del sistema **AgNPs-AAH** a $pH = 4$ partió de las mismas condiciones que se habían manejado anteriormente. Al probar con la concentración de 3.33×10^{-4} mol/L se notó un ligero cambio de color en la dispersión, además de que en el espectro de UV-Vis se aprecia una reducción en el ancho de la banda de plasmón superficial y un desplazamiento hipercrómico; por lo que se probó a diferentes concentraciones hasta encontrar la óptima para la detección.

Las concentraciones que se probaron fueron de 2.33×10^{-4} mol/L, 2.67×10^{-4} mol/L, 3.0×10^{-4} mol/L, 3.33×10^{-4} mol/L, 6.66×10^{-4} mol/L y 1.0×10^{-3} mol/L. De las primeras tres concentraciones no se observó ningún cambio, pero a partir de la concentración de 3.33×10^{-4} mol/L la dispersión se tornó a color naranja claro y la BPS tuvo desplazamientos hipercrómico y batocrómico, los cuales se acentuaron conforme al aumento de la concentración (**Figura 37**).

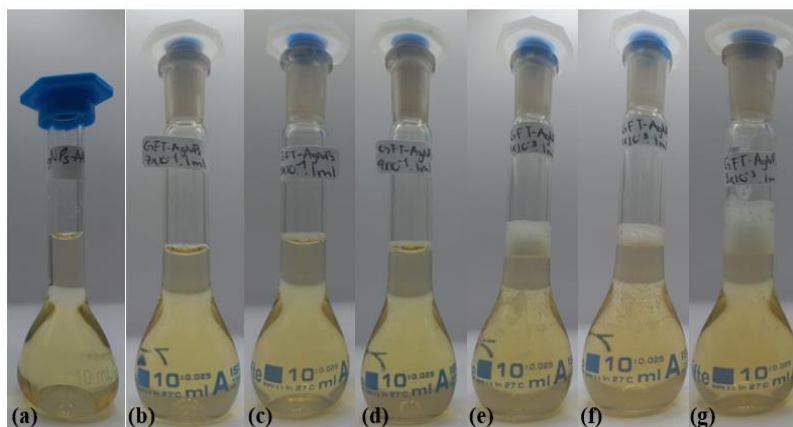


Figura 37. Dispersiones de AgNPs-AAH a pH = 4 con GFT a concentraciones de (a) 0 mol/L, (b) 2.33×10^{-4} mol/L, (c) 2.67×10^{-4} mol/L, (d) 3.0×10^{-4} mol/L, (e) 3.33×10^{-4} mol/L, (f) 6.66×10^{-4} mol/L y (g) 1.0×10^{-3} mol/L.

Por espectroscopía de UV-Vis se observó que para concentraciones menores a 3.33×10^{-4} mol/L las bandas permanecen sin desplazamientos, pero al aumentar la concentración, la BPS presenta un desplazamiento hiperocrómico y batocrómico (**Figura 38**).

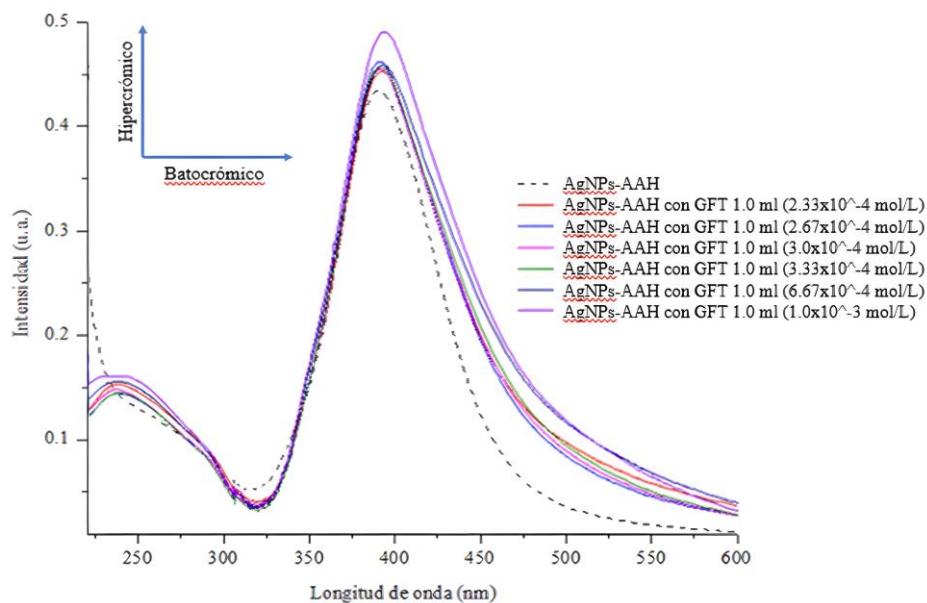


Figura 38. Espectros de UV-Vis de las AgNPs-AAH a pH = 4 con GFT a concentraciones de 2.33×10^{-4} mol/L hasta 1.0×10^{-3} mol/L.

Como se muestra en la **Figura 39**, el cambio presentado por las nanopartículas en presencia del analito únicamente a pH = 4 puede deberse a la formación del zwitterión del **GFT** con la desprotonación del grupo fosfónico y la protonación del grupo amino, lo que favorece su interacción por medio de enlaces de hidrógeno con otros compuestos, como el grupo $^+\text{NH}_3$ del ligando **AAH** protonado (tomando en cuenta también que en ambientes ácidos el grupo amina de **AAH** tiende a protonarse), propiciando la agregación de las nanopartículas y generando como respuesta el cambio de color de la dispersión y el desplazamiento de la BPS en el espectro de UV-Vis [20,27].

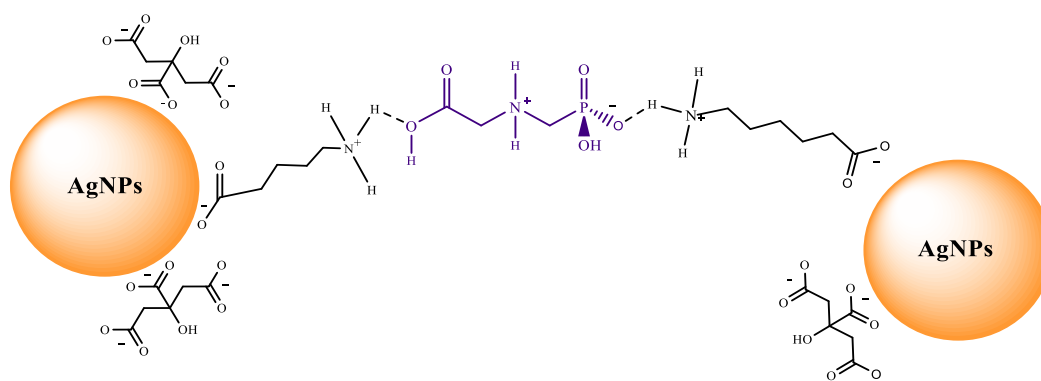


Figura 39. Interacciones intermoleculares propuestas entre el sistema **AgNPs-AAH** con el zwitterión del **GFT** a pH = 4.

4.1.6.1.5 Pruebas preliminares

Al obtener un ligero cambio de color del sistema **AgNPs-AAH** a pH = 4, se repitieron las mediciones con las concentraciones 3.33×10^{-4} mol/L, 6.66×10^{-4} mol/L y 1.0×10^{-3} mol/L. Para la concentración de 3.33×10^{-4} mol/L con un volumen de 4.0 mL (después de 10 min en reposo), en el espectro de UV-Vis se observó un desplazamiento hiperocrómico en la banda del plasmón superficial y hacia el rojo (de 391 a 396.5 nm); sin embargo, a simple vista las dispersiones no presentaron ningún cambio de color (**Figura 40**), lo cual se atribuye a que la concentración del analito es insuficiente para su detección colorimétrica.

Si bien, a pesar de que hubo un ligero desplazamiento en las BPS, la dispersión no presentó cambios de color considerables, por lo que a nivel colorimétrico los datos no se consideran concluyentes para esta concentración.

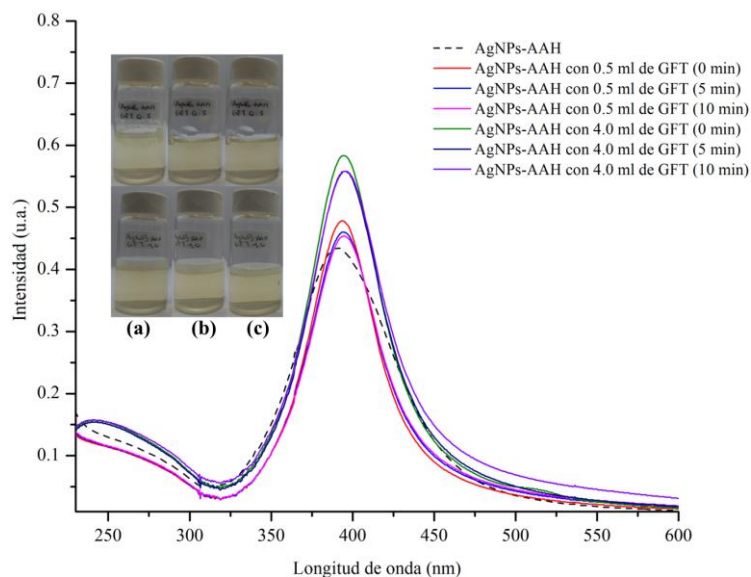


Figura 40. Cambios espectrales y dispersiones de las AgNPs-AAH con GFT (3.33×10^{-4} mol/L) a volúmenes e intervalos de tiempo crecientes. (a) 0 min, (b) 5 min y (c) 10 min después de la agitación.

Posteriormente se realizó el análisis de la detección de **GFT** a una concentración de 6.67×10^{-4} mol/L siguiendo los mismos lineamientos que el procedimiento anterior, en el que se observó una tendencia similar, con la diferencia de que tuvo un mayor desplazamiento batocrómico (398 nm) (**Figura 41**).

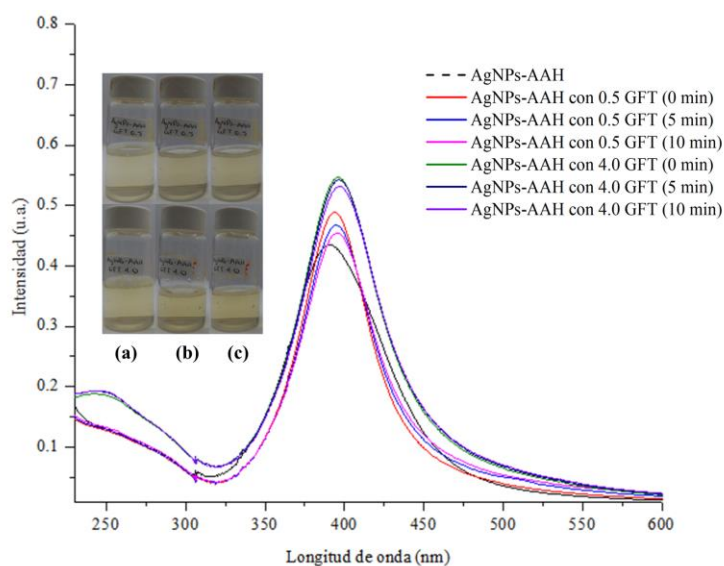


Figura 41. Cambios espectrales y de color de las AgNPs-AAH con GFT (6.67×10^{-4} mol/L) a volúmenes e intervalos de tiempo crecientes. (a) 0 min, (b) 5 min y (c) 10 min después de la agitación.

En la siguiente figura, se muestran los espectros de UV-Vis del sistema **AgNPs-AAH** empleando volúmenes crecientes de una solución de **GFT** con concentración de 1.0×10^{-3} mol/L. Se observa que la BPS mantiene la tendencia del desplazamiento hipercrómico y batocrómico (hasta 401 nm) proporcional al aumento del volumen del analito detectado y con un abatimiento en la banda que aparece a 20 nm, correspondiente al grupo carboxílico del **AAH**. El color de las dispersiones con el paso del tiempo se torna a un color naranja claro, que se acentúa conforme se aumenta el volumen del analito.

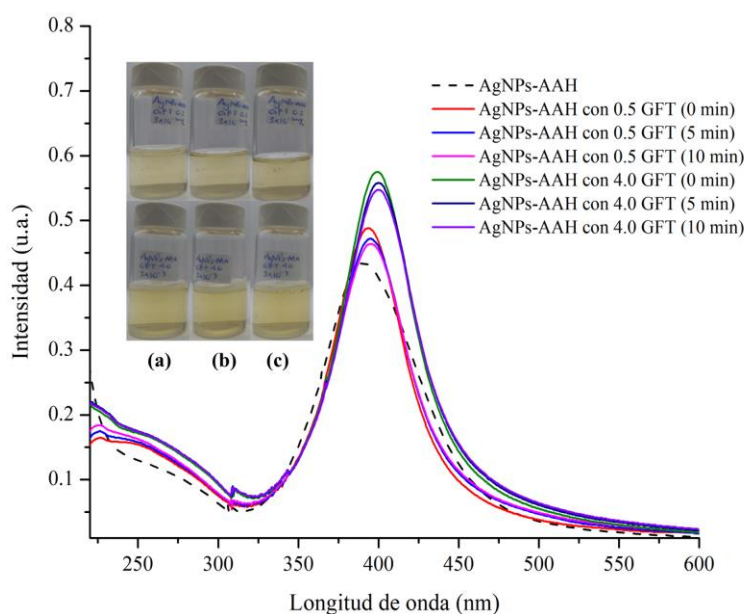


Figura 42. Cambios espectrales y de color de las **AgNPs-AAH** con **GFT** en una concentración de 1.0×10^{-4} mol/L a volúmenes e intervalos de tiempo crecientes. (a) 0 min, (b) 5 min y (c) 10 min después de la agitación.

La banda formada hacia la izquierda (20 nm) corresponde a la respuesta del ácido carboxílico del ligando **AAH**, su abatimiento se relaciona por la interacción dada con el herbicida en un ambiente ácido [80]. El cambio de color de amarillo a naranja claro y los desplazamientos del espectro podrían ser consecuencia de la aglomeración de las nanopartículas por su interacción con el **GFT** [20].

4.1.6.1.6 Prueba de detección para una concentración definida de GFT con AgNPs-AAH

Al replicar la prueba de detección empleando una concentración de 1.0×10^{-3} mol/L de GFT a volúmenes crecientes (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 mL) se presentaron cambios de color de amarillo a naranja claro a 0 min después de la agitación, los cuales se acentuaron después de 15 min (Figura 43).

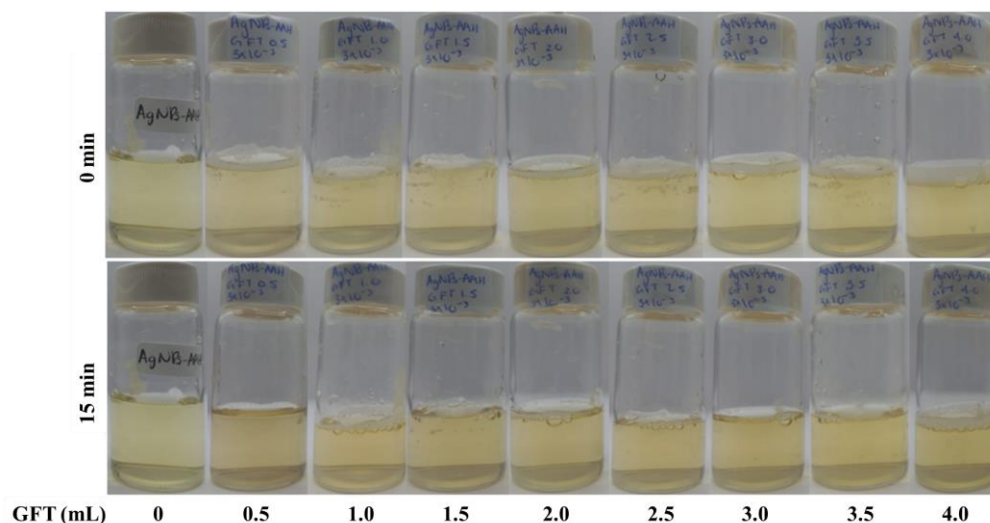


Figura 43. Cambios colorimétricos en la prueba de detección de GFT (1.0×10^{-3} mol/L) empleando el sistema AgNPs-AAH con diferentes volúmenes del analito, a 0 (arriba) y 15 min (abajo) de interacción.

El cambio de color de amarillo a naranja es atribuible a la interacción de las AgNPs-AAH en presencia del analito, lo que confirma la detección colorimétrica de éste [20].

Por espectroscopía de UV-Vis se observa un comportamiento similar al análisis preliminar. Conforme se aumenta el volumen del analito, las bandas del plasmón superficial tienen un efecto hipercrómico y batocrómico, de 391 a 394 nm inmediatamente después de la agitación (Figura 44), sin embargo, con 15 min de interacción del AgNPs-AAH con GFT, la BPS correspondiente a cada dispersión se abate ligeramente y se desplaza más hacia el rojo (397 nm), como se muestra en la Figura 45. Además de presentar un aumento proporcional a la cantidad de GFT en la banda alrededor entre 210 y 280 nm y un ensanchamiento de la señal alrededor de 550 nm.

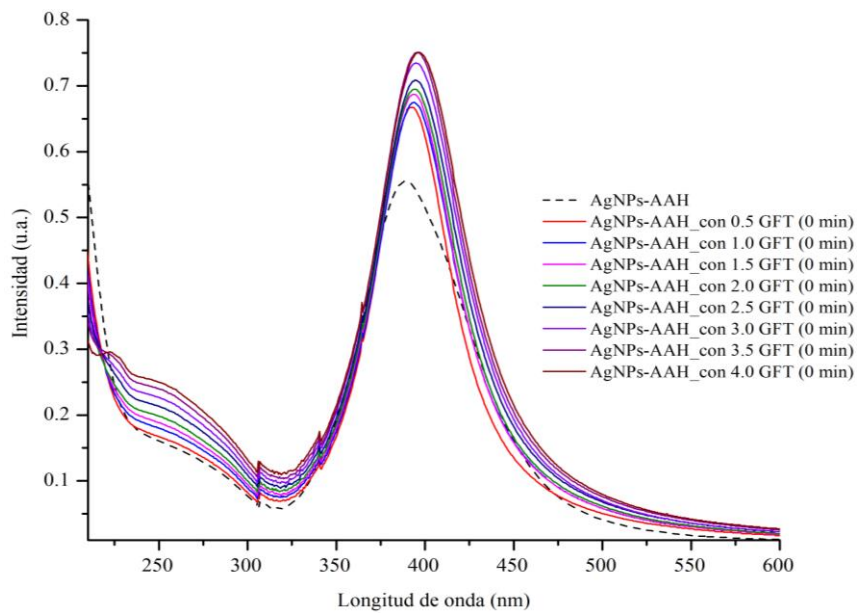


Figura 44. Cambios espectrales del sistema **AgNPs-AAH** en presencia de **GFT** (1.0×10^{-3} mol/L) a volúmenes crecientes, inmediatamente después de la agitación.

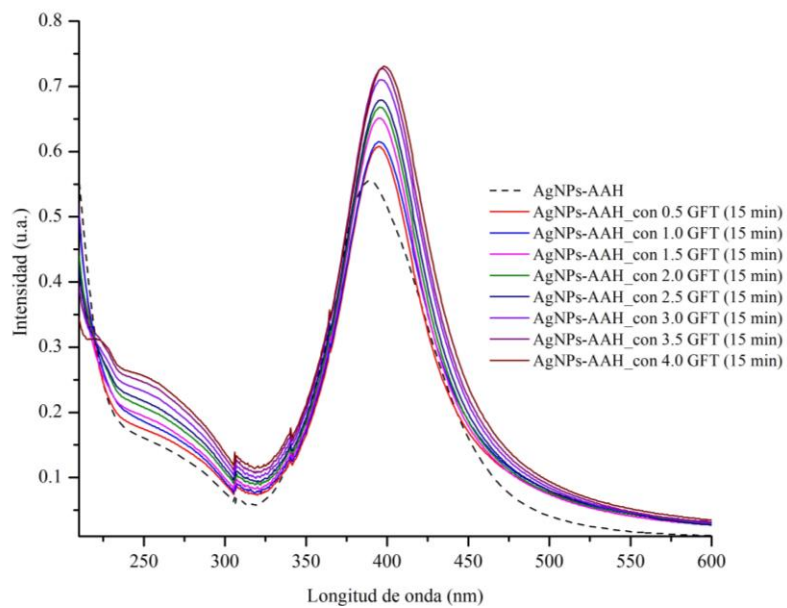


Figura 45. Cambios espectrales del sistema **AgNPs-AAH** en presencia de **GFT** (1.0×10^{-3} mol/L) a volúmenes crecientes, después de 15 min.

Los desplazamientos de la BPS y su ensanchamiento alrededor de 500 – 550 nm (característico de las nanopartículas de plata al detectar algún compuesto) coinciden con la respuesta de la interacción de las **AgNPs-AAH** con el analito, lo que provoca su aglomeración, y por ende, su aumento de tamaño [20,63]. A su vez, los incrementos en la pequeña banda ubicada alrededor de 210 nm (correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del ácido carboxílico), que es de menor intensidad en ambientes ácidos, y la señal a 260 nm (a causa de los aditivos utilizados en el producto comercial de **GFT**) se atribuyen a la respuesta del analito en el espectro de UV-Vis [30,81]. Todo lo anterior confirma la detección del herbicida **GFT**.

4.1.6.2 Prueba de detección del herbicida atrazina (ATZ) con AgNPs-AAH

El análisis de detección de la **ATZ** con el sistema **AgNPs-AAH** se llevó a cabo de manera similar que con el herbicida **GFT**, solo que en este caso el análisis a diferentes pH's se realizó de 4 – 8.

4.1.6.2.1 Evaluación del efecto del pH en la detección del herbicida atrazina

La prueba de detección de la **ATZ** partió del análisis colorimétrico y espectral del sistema **AgNPs-AAH** a distintos pH's (de 4 – 8) con una concentración definida del analito (1×10^{-4} mol/L), teniendo una respuesta favorable únicamente a pH=4.

En la **Figura 46** se muestran las dispersiones de **AgNPs-AAH** con el analito a pH's de 4 – 8 después de 0 (parte superior) y 15 min (parte inferior) de interacción. A pH's de 5, 6, 7 y 8, el sistema no presenta ningún cambio de color; sin embargo, a pH = 4, éste se torna de amarillo a naranja claro inmediatamente después de la agitación, hasta un naranja más intenso luego de 15 min de interacción.

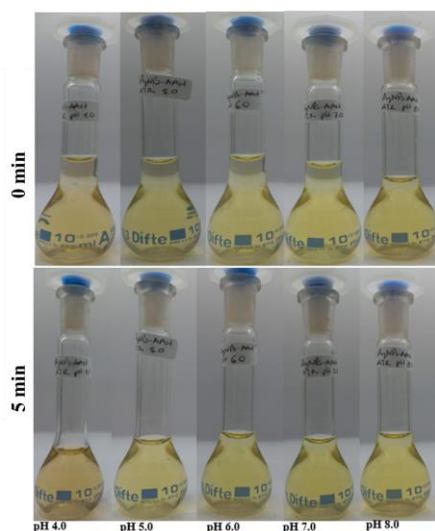


Figura 46. Dispersiones del sistema **AgNPs-AAH** con **ATZ** (1×10^{-4} mol/L) a distintos pH's (de 4 – 8), 0 (arriba) y 5 min (abajo) después de la agitación.

Por espectroscopía de UV-Vis se observaron los cambios en la BPS del sistema **AgNP-AAH** a los diferentes pH's analizados con **ATZ** (1×10^{-4} mol/L) (**Figura 47**). A pH's de 5 a 8, las bandas de UV-Vis presentan una tendencia similar entre sí (hipercrómico y batocrómico), por otro lado, a pH = 4 el espectro muestra un desplazamiento hipocrómico después de 5 min de la agitación y la formación de una banda a la izquierda del espectro (entre 220 y 250 nm).

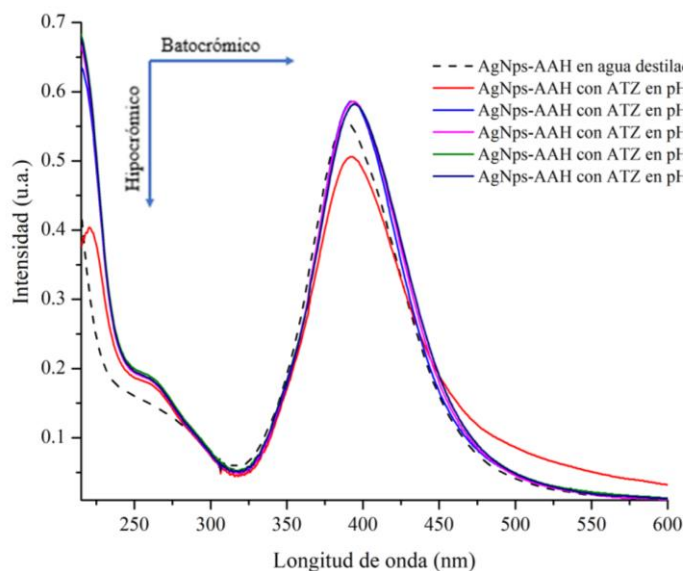


Figura 47. Espectros de UV-Vis de las **AgNPs-AAH** con **ATZ** (1×10^{-4} mol/L) a diferentes pH's, 5 minutos después de la agitación.

La formación de una nueva banda en una longitud de onda alrededor de 220 nm se atribuye a la interacción con el herbicida **ATZ**, el cual tiene una respuesta en el espectro de UV-Vis en un intervalo entre 220 y 250 nm, que corresponde a las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=N del grupo triazina [31,32]. Además, los cambios colorimétricos y espectrales a pH = 4 coinciden con lo reportado en la literatura, donde se ha demostrado que el analito interacciona con mayor facilidad en ambientes ácidos, debido a la protonación de los grupos aminas de determinados compuestos (como el ligando **AAH**), provocando la formación de enlaces de hidrógeno con las zonas más electronegativas de la atrazina (Cl, N) [27], como se propone en la **Figura 48**.

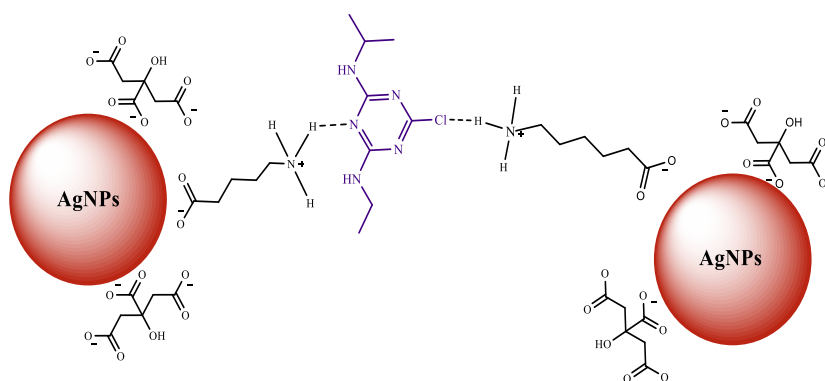


Figura 48. Interacciones intermoleculares propuestas entre el sistema **AgNPs-AAH** con la **ATZ** a pH = 4.

4.1.6.2.2 Pruebas preliminares de detección de **ATZ** por **AgNPs-AAH**

Al determinar el pH adecuado para realizar la prueba de detección, posteriormente se analizó la concentración del analito en la que el sistema **AgNPs-AAH** comenzará a detectar colorimétricamente. A dispersiones coloidales de las nanopartículas a pH = 4 se agregaron 1 mL de **ATZ** (1.0×10^{-4} mol/L, 5.0×10^{-5} mol/L y 4.0×10^{-5} mol/L). Como se había observado anteriormente, inmediatamente después de la agitación no ocurrió un cambio aparente, pero posteriormente, a 15 minutos de la interacción, la dispersión se tornó a un color marrón-rojizo, apreciable hasta una concentración de 5.0×10^{-5} mol/L (**Figura 49**).

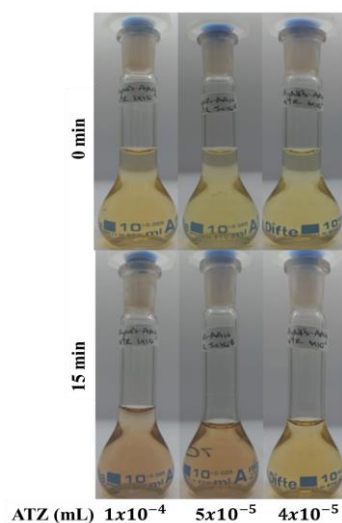


Figura 49. Dispersiones coloidales del sistema **AgNPs-AAH** con distintas concentraciones de **ATZ**, a 0 (arriba) y 15 min (abajo) después de la agitación.

De las dispersiones anteriores, por medio de espectroscopía de UV-Vis se observó que inmediatamente después de la agitación (0 min) las BPS no presentan ningún cambio con respecto al sistema **AgNPs-AAH** sin analito (**Figura 50**), sin embargo, después de 15 minutos ésta tiene un desplazamiento hipocrómico y batocrómico, el cual aumenta proporcional a la concentración de **ATZ** (**Figura 51**).

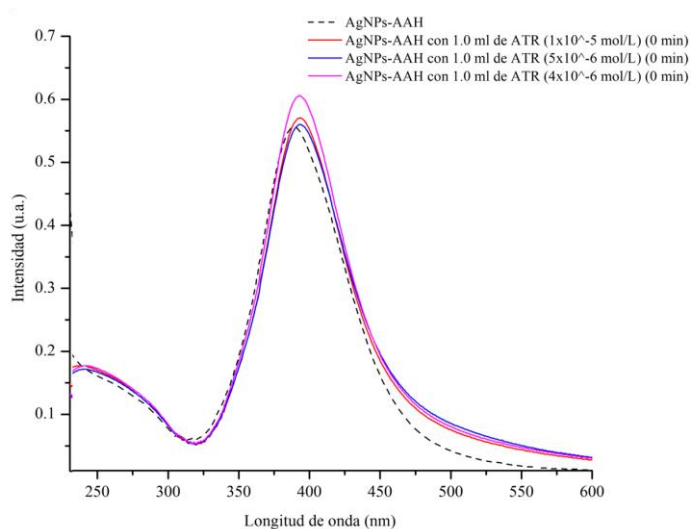


Figura 50. Espectro de UV-Vis del sistema **AgNPs-AAH** con **ATZ** a distintas concentraciones, inmediatamente después de la agitación.

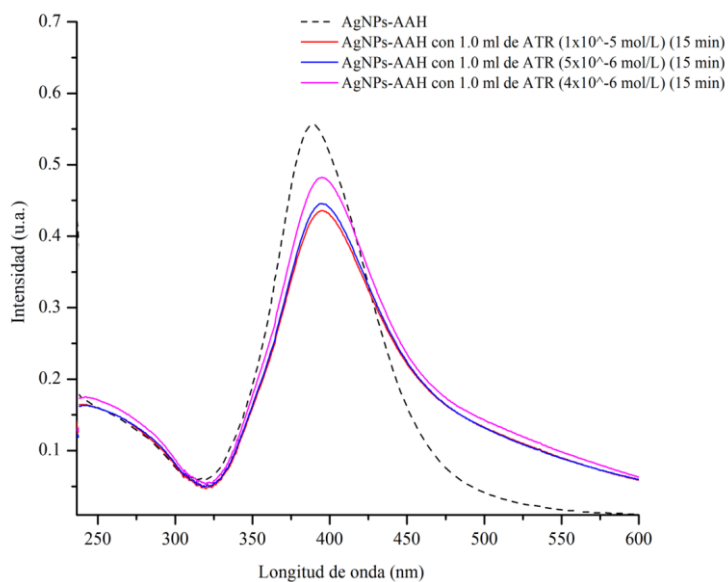


Figura 51. Espectro de UV-Vis del sistema **AgNPs-AAH** con **ATZ** a distintas concentraciones, 15 min después de la agitación.

Si bien, por espectroscopía de UV-Vis se observó que las bandas espectrales de las dispersiones de **AgNPs-AAH** tienen desplazamientos similares con las diferentes concentraciones del analito, éstas solo presentan un cambio de color a una concentración de 5.0×10^{-5} mol/L, por lo que se estableció este valor para continuar con los estudios del límite de detección.

4.1.6.2.3 Prueba de detección para una concentración definida de **ATZ** con las **AgNPs-AAH**

En la prueba de detección del sistema de nanopartículas con distintos volúmenes de **ATZ** (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 5.0 mL) a una concentración de 5.0×10^{-5} mol/L se observa que inmediatamente después de la agitación ocurre un cambio de color de amarillo a tonos marrones, pero a 15 min de la interacción se torna del color característico que se había observado para la atrazina, un marrón-rojizo (**Figura 52**).

De igual forma que en el caso anterior, los cambios de color obtenidos son atribuibles a la interacción de las nanopartículas con la **ATZ**, lo que confirma la detección colorimétrica de éste analito [20,29].

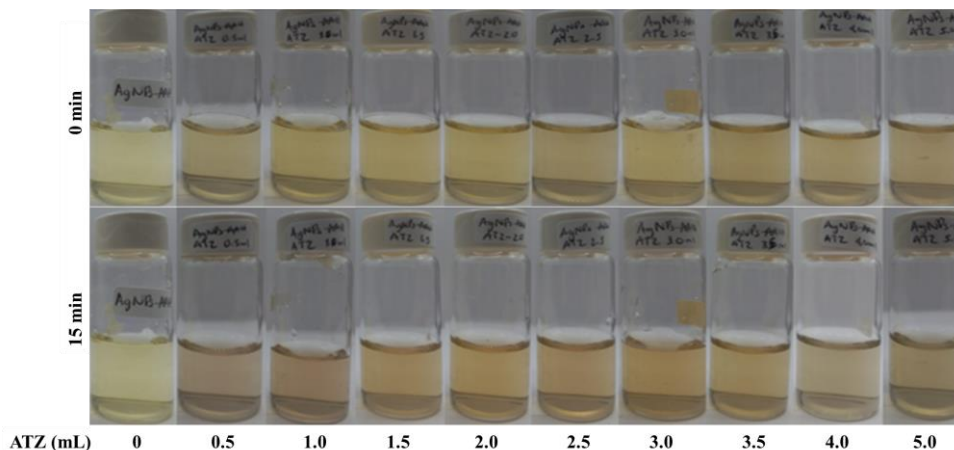


Figura 52. Cambios colorimétricos en la prueba de detección de **ATZ** (5.0×10^{-5} mol/L) empleando el sistema **AgNPs-AAH** con diferentes volúmenes del analito, a 0 (arriba) y 15 min (abajo) de interacción.

En las bandas obtenidas por espectroscopía de UV-Vis se observa que inmediatamente después de la agitación y conforme se aumenta el volumen de **ATZ** en la dispersión, la BPS tiene un desplazamiento hipocrómico y batocrómico (392 nm) (**Figura 53**). Posteriormente, con 15 minutos de interacción, estos desplazamientos incrementan hacia el rojo (395 nm) y la BPS presenta un ensanchamiento entre 500 y 550 nm, además, se forma una nueva banda alrededor de 220 y 260 nm (**Figura 54**).

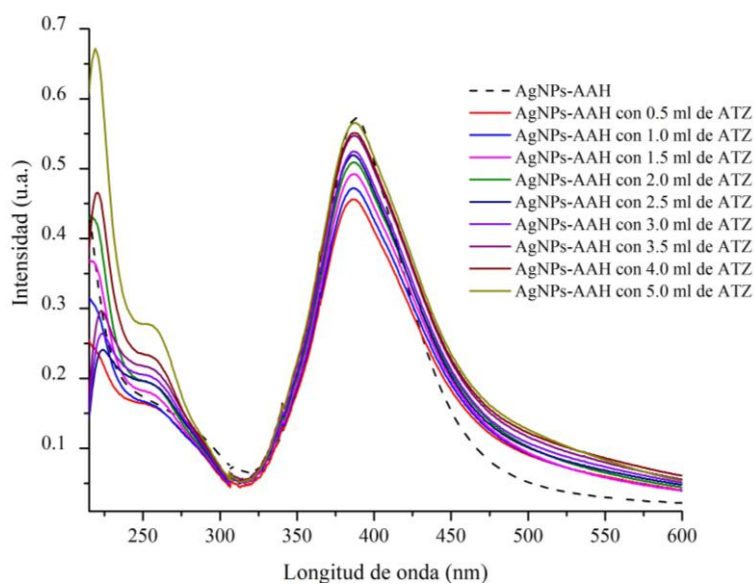


Figura 53. Cambios espectrales del sistema **AgNPs-AAH** en presencia de **ATZ** (5.0×10^{-5} mol/L) a volúmenes crecientes, inmediatamente después de la agitación.

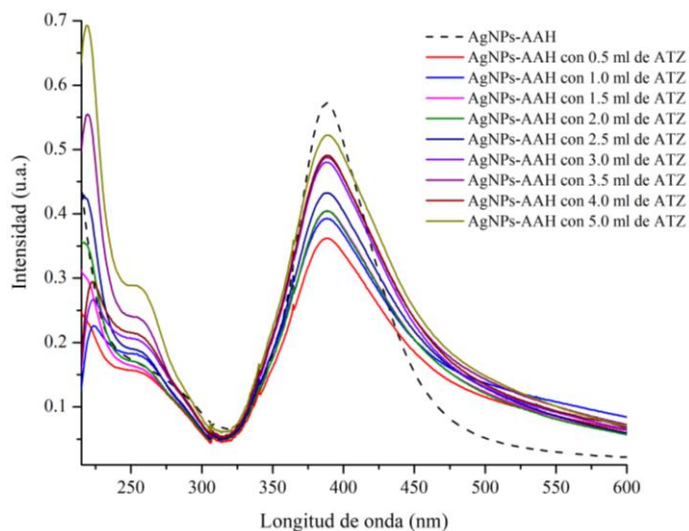


Figura 54. Cambios espectrales del sistema **AgNPs-AAH** en presencia de **ATZ** (5.0×10^{-5} mol/L) a volúmenes crecientes, 15 min después de la agitación.

Los desplazamientos de la BPS y el ensanchamiento alrededor de 550 nm confirman la interacción de las **AgNPs-AAH** con el analito, ya que esta respuesta a la derecha de la banda es común en sistemas de nanopartículas metálicas al detectar un nuevo compuesto. A su vez, la formación de una nueva banda alrededor de 220-260 nm es característica de la **ATZ** en el espectro de UV-Vis (debido a las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=N presentes en la molécula), lo que confirma la interacción de la dispersión de **AgNPs-AAH** con el herbicida [20,31,32,63].

4.1.7 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) del sistema AgNPs-AAH después de la detección de los compuestos herbicidas

Además, para las muestras analizadas de las **AgNPs-AAH** después de la detección, se observaron algunas respuestas a causa de los analitos. Como se muestra en la **Figura 55 (a)** en **a.1** en presencia del **GFT** las nanopartículas se aglomeraron, presentando zonas más densas y **a.2** en el análisis con EDS se detectaron algunos de los elementos de interés, C 61.11%, O 10.02%, Na 0.22% y P 28.65%, la presencia de fósforo es característico del

analito; sin embargo, no se observó la presencia de plata. Para el caso de la **ATZ b.1**, hubo un problema con la visualización de la micrografía, si bien se alcanza a distinguir de cierta forma al fondo de la imagen el sistema aglomerado, pareciera que tiene una capa en la superficie, y al analizar el inciso **b.2** se aprecia que se aparece C 46.54%, O 53.33% y Cl 0.14%, si bien se alcanza a distinguir el cloro (el cual se encuentra en la atrazina), no se observa plata y sobresalen el resto de los elementos.

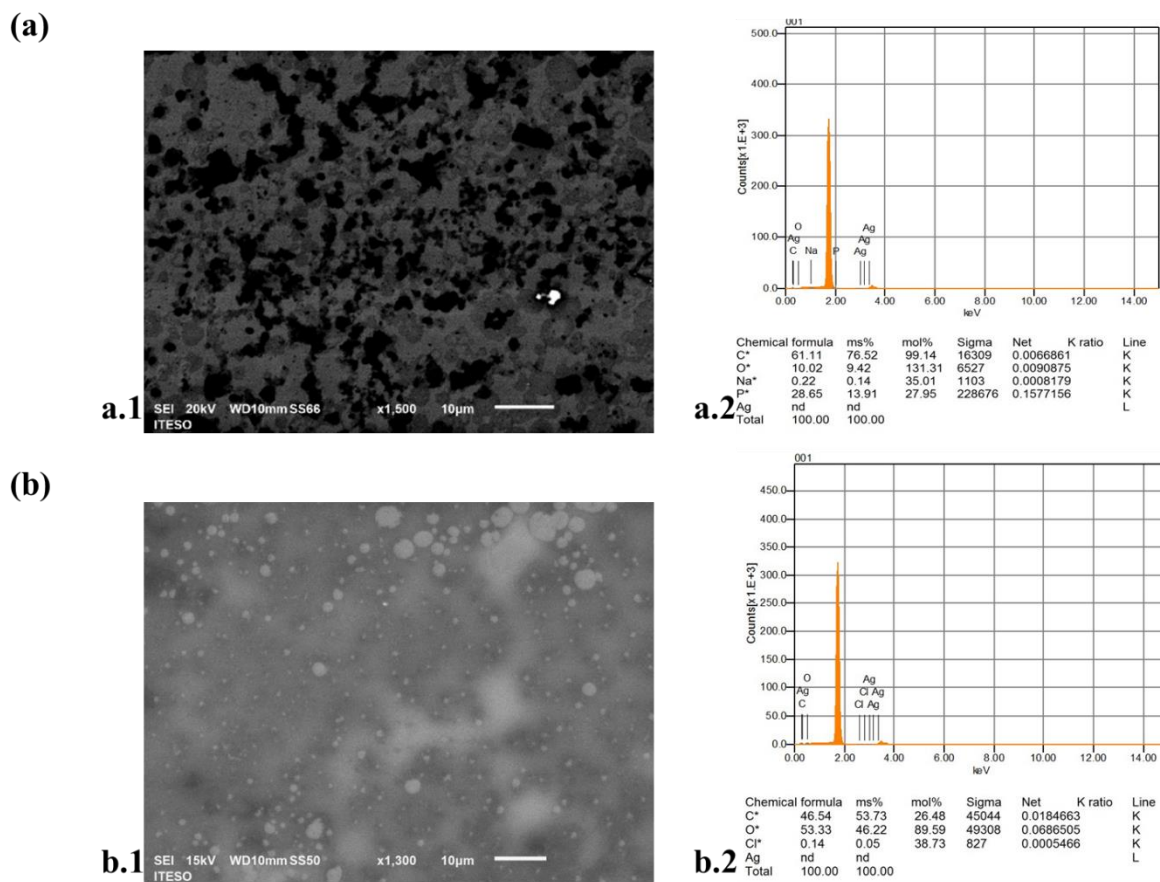


Figura 55. Información obtenida por medio de SEM para el sistema AgNPs-AAH después de la detección de los herbicidas: (a) glifosato (a.1 micrografía y a.2 análisis EDS), (b) atrazina (b.1 micrografía y b.2 análisis EDS).

El hecho de que no se distinga el elemento Ag puede deberse a que las nanopartículas se encuentren recubiertas del ligando y el herbicida, impidiendo su visualización. Debido a que esta técnica de caracterización (SEM) realiza un análisis volumétrico, es posible que no se distingan algunos componentes de la muestra. Sin embargo, en ambos casos se encuentran

elementos característicos de los analitos y en las micrografías se observan aglomeraciones con mayores densidades, lo que puede ser resultado de la interacción con el sistema **AgNPs-AAH** [20,47,48].

4.2 Etapa 2. Sistema AgNPs-citrato/2TPI

4.2.1 Síntesis del compuesto 2TPI

Como se muestra en la **Figura 56**, los compuestos *cis*-(±)-2,4,5-tris(piridin-2-il)imidazolina (**2TPI_m**) y 2,4,5-Tri(2-piridil)imidazol (**2TPI**) se obtuvieron como sólidos cristalinos de color amarillo y amarillo pálido, respectivamente.

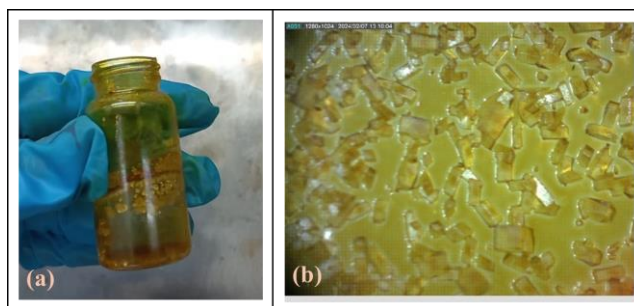


Figura 56. Sólidos de los compuestos (a) *cis*-(±)-2,4,5-tris(piridin-2-il) cristalizado (antes de los lavados con éter etílico) y (b) 2,4,5-Tri(2-piridil)imidazol (**2TPI**).

Según la literatura los colores de ambos cristales son característicos en ambos compuestos, lo que fue un indicio de la obtención de éstos [23].

Para asegurarse de haber obtenido **2TPI**, se caracterizó por UV-Vis (**Figura 57**, inciso a). En el espectro se observa la formación de dos bandas, una de menor absorbancia entre 200 y 250 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), y otra entre 250 y 375 nm con de mayor intensidad en 310 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) y una pequeña banda a 370 nm ($n \rightarrow \pi^*$).

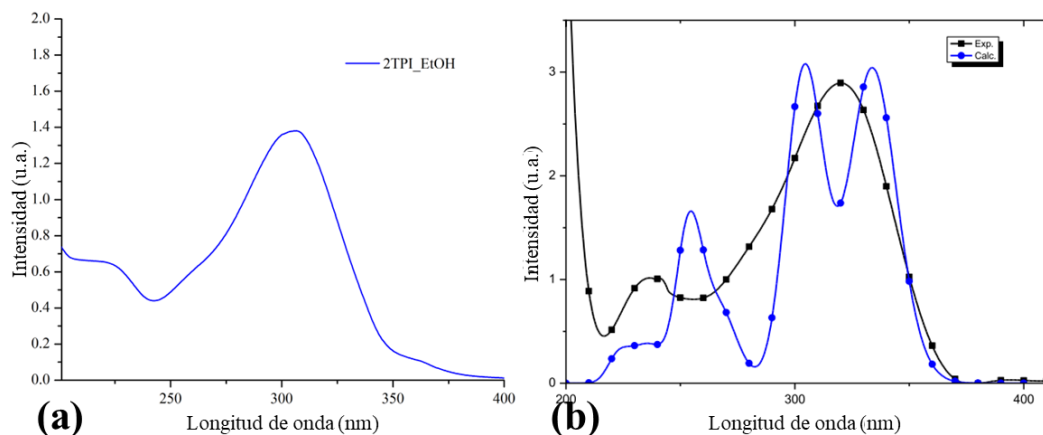


Figura 57. Espectros de UV-Vis del compuesto **2TPI** (a) obtenido en la presente investigación, y (b) extraído de la literatura, donde se muestra la banda experimental (color negro) y teórica (color azul). Tomada de: [23].

El espectro obtenido en la presente investigación coincide con el reportado en la literatura (Figura 57, inciso b), donde se observa la formación de dos bandas características de la molécula, con un máximo alrededor de 310 nm (corresponden a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de ésta. Las similitudes entre ambos gráficos confirman la formación del compuesto **2TPI** [23].

4.2.2 Estabilización de las AgNPs-citrato con el compuesto 2TPI

Las **AgNPs-citrato** por si solas no presentan estabilidad, observando su precipitación, por lo que se decidió emplear el **2TPI** para favorecer su estabilidad en el sistema y de esta manera poder emplearlo en la detección de los herbicidas.

En la siguiente figura se muestran las dispersiones del sistema **AgNPs-citrato/2TPI** con 1 mL (0.5 mM) del compuesto **2TPI** y con 20 o 30 mL de EtOH, respectivamente, para favorecer la solubilidad del **2TPI**. En ambos casos, en los primeros 20 min el coloide se torna de color rojo, pero después de 40 min cambian a color gris, lo cual se atribuye a su oxidación.

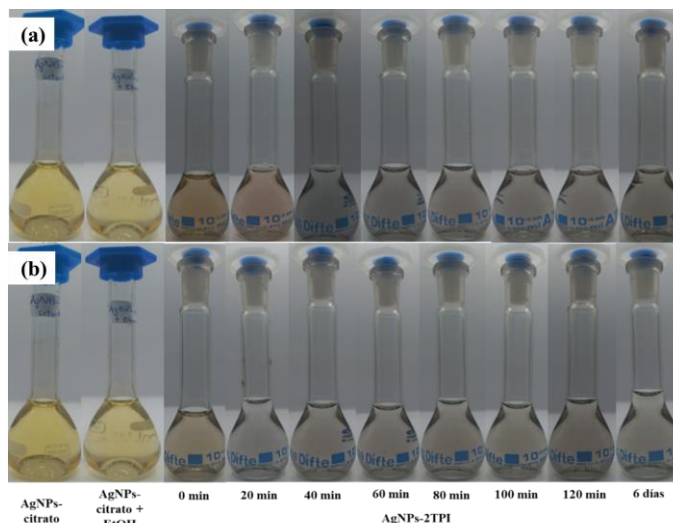


Figura 58. Cambios colorimétricos de la dispersión de **AgNPs-citrato/2TPI** antes y después de agregar 1 mL del compuesto **2TPI** con (a) 20 mL y (b) 30 mL de EtOH, durante diferentes periodos de tiempo.

De manera similar, en los espectros de UV-Vis de las **AgNPs-citrato/2TPI** se muestra que la BPS presentan un desplazamiento hipocrómico respecto a **AgNPs-citrato** al agregar el solvente y, posteriormente, al añadir el compuesto **2TPI**, con 20 mL de EtOH la banda se desliza hacia el azul (387 nm) y con 30 mL hacia el rojo (390 nm) (**Figura 59**).

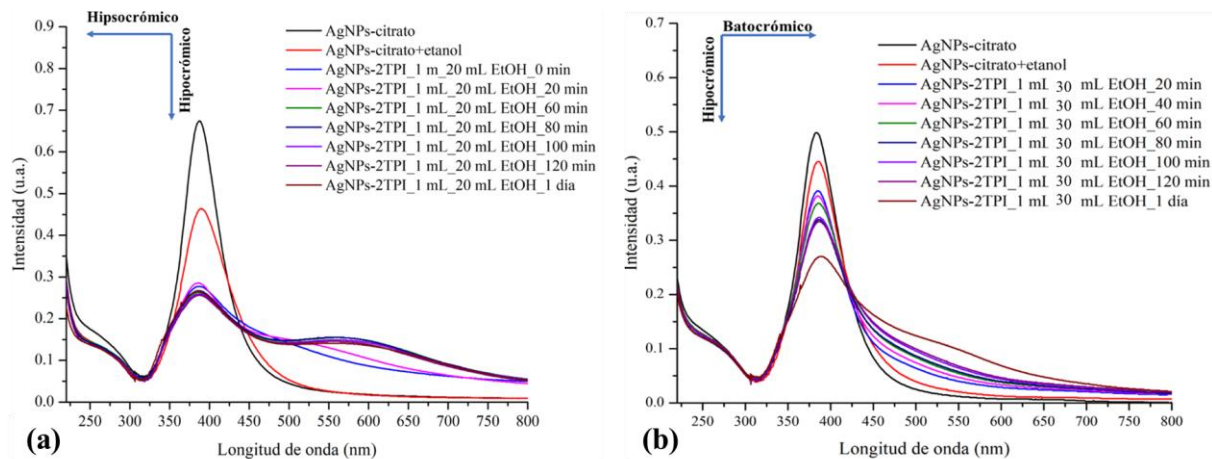


Figura 59. Espectros de UV-Vis de las dispersiones de **AgNPs-citrato/2TPI** (1 mL de **2TPI**) en distintos intervalos de tiempo con (a) 20 mL y (b) 30 mL de EtOH.

El abatimiento de la banda de plasmón superficial al añadir el solvente (EtOH) es consecuencia de la baja solvatación de **2TPI**, así como la baja interacción de éste con el

sistema **AgNPs-citrato/2TPI**. Sin embargo, el desplazamiento hipocrómico en la BPS que ocurren al agregar el compuesto **2TPI** se atribuyen a la disminución de la aglomeración del sistema **AgNPs-citrato/2TPI**, mientras que un ligero desplazamiento batocrómico se atribuye al aumento en el tamaño de las nanopartículas cuando la cantidad de EtOH es mayor, debido a una mejora interacción entre **AgNPs-citrato** y **2TPI** [17,82]. En ambas pruebas se denotó la inestabilidad del sistema, lo que coincide con el cambio de color rojo a gris de la dispersión.

Al repetir el mismo procedimiento, pero esta vez agregando 40 mL de EtOH, la dispersión de nanopartículas cambió de color amarillo a rojo, el cual se mantuvo durante 4 días y, posteriormente, tornó a un color gris (6 días) (**Figura 60**).

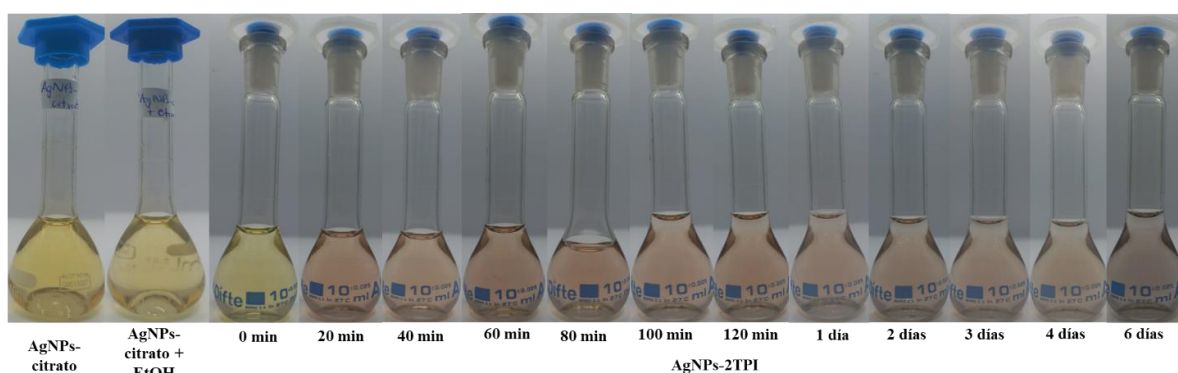


Figura 60. Cambio colorimétrico de la dispersión de nanopartículas antes y después de agregar 1 mL del compuesto **2TPI** con 40 mL de EtOH, durante diferentes periodos de tiempo.

El cambio de color de amarillo a rojo en la dispersión observado en la **Figura 60** se atribuye a la forma y el aumento en el tamaño de las nanopartículas en el sistema, ya que las **AgNPs** de forma esférica con diámetros menores a 30 nm tienden a tener una tonalidad rojiza (**Figura 8 (1)**) [82].

Al agregar el compuesto **2TPI** y 40 mL de EtOH al sistema de **AgNPs-citrato** (389 nm) la BPS tiene un desplazamiento batocrómico (392 nm) y, posteriormente, hipsocrómico (389 nm). Además, se forma una nueva banda alrededor de 550 nm, con una tendencia similar a las pruebas anteriores; a diferencia que, en este caso, la BPS se mantiene en una longitud de

onda de 389 nm a 80 min después de la adición de **2TPI** y el abatimiento de la banda se estabiliza después de 18 h, lo cual se mantiene durante 4 días (**Figura 61**).

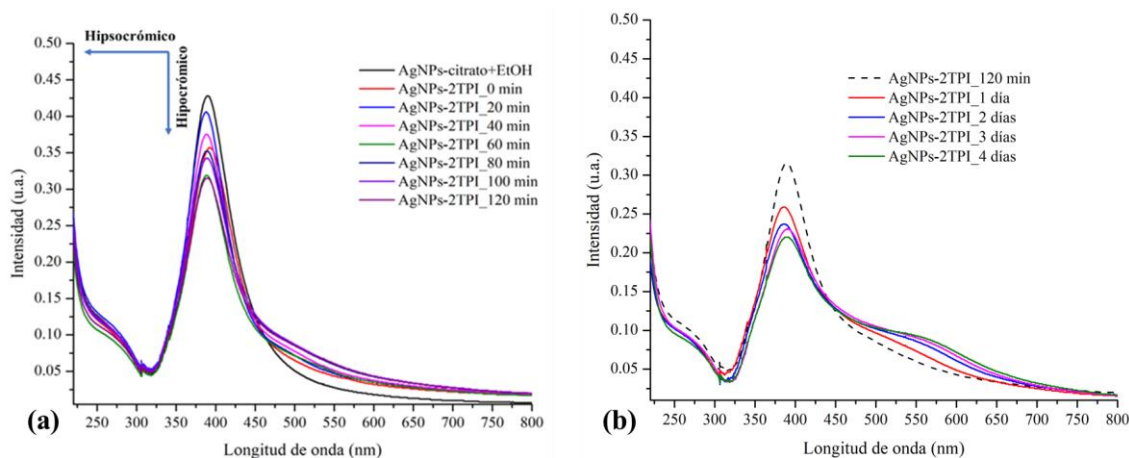


Figura 61. Espectros de UV-Vis obtenidos de la dispersión **AgNPs-citrato/2TPI** (1 mL de **2TPI**, 40 mL de EtOH) (a) durante los primeros 120 min y (b) 4 días después.

La estabilidad de la BPS después de 18 h y durante 4 días, confirma, mediante el espectro de UV-Vis, la estabilidad del sistema obtenido a partir de 1 mL de una solución del compuesto **2TPI** (0.5 mM) y 40 mL de EtOH [45]. A su vez, la formación de una banda entre 350 - 600 nm coincide con el cambio de color en la dispersión, ya que para dispersiones de **AgNPs** en tonalidades rojizas es común el ensanchamiento de la BPS en esta zona del espectro (**Figura 8 (2)**) [82].

Si bien, la prueba anterior presentó resultados favorables, también se probó la estabilización del sistema añadiendo 2 mL de la solución del compuesto **2TPI** (0.5 mM) para analizar la estabilidad de las nanopartículas al aumentar la concentración. Sin embargo, la dispersión cambia a un color gris después de 18 horas y las nanopartículas precipitan (**Figura 62**). Además, la BPS del sistema se abate casi por completo con el paso del tiempo, lo que indica que el sistema es inestable (**Figura 63**) [45].

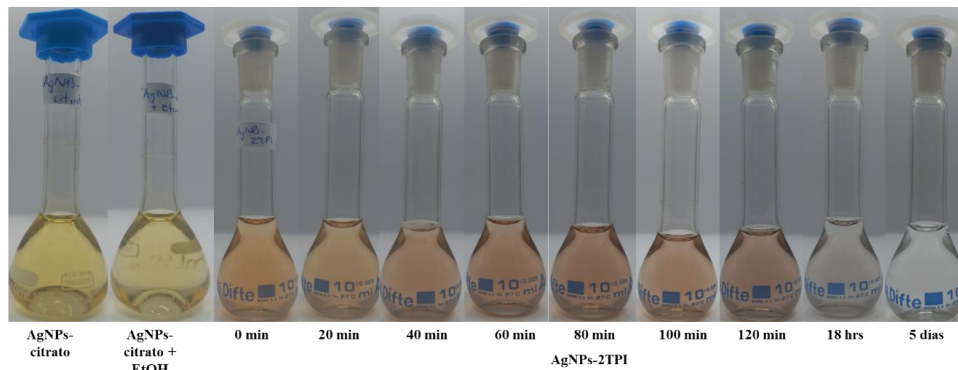


Figura 62. Cambio de color de la dispersión de nanopartículas antes y después de agregar 2 mL del compuesto **2TPI** y 40 mL de EtOH, durante diferentes periodos de tiempo.

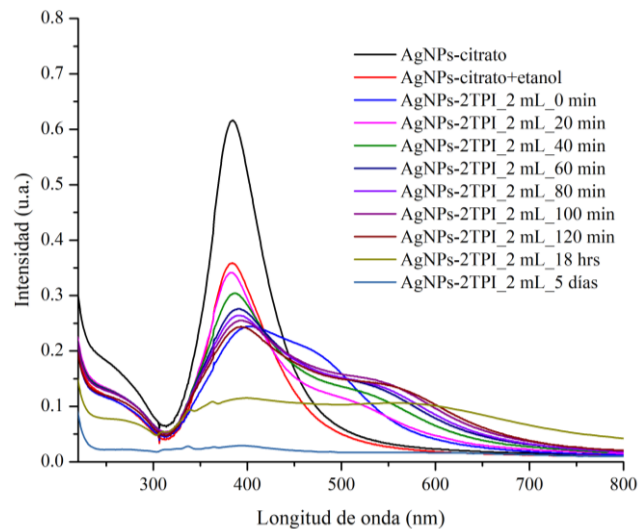


Figura 63. Espectros de UV-Vis obtenidos de la dispersión **AgNPs-citrato/2TPI** (2 mL de 2TPI (0.5 mM), 40 mL de EtOH) durante diferentes periodos de tiempo.

Se decidió mantener el análisis de la detección con el sistema **AgNPs-citrato/2TPI** obtenido con 1 mL del compuesto **2TPI** y 40 mL de EtOH, ya que comprobó ser el más estable, al mantener el color de la dispersión hasta por 4 días y sin presentar desplazamientos en la banda de plasmón superficial después de 18 h.

4.2.3 Caracterización por espectroscopía de UV-Vis de las AgNPs-citrato/2TPI

Como se muestra en la **Figura 64**, la absorbancia máxima de la banda de plasmón superficial del sistema **AgNPs-citrato/2TPI** se encuentra a una longitud de onda de 389 nm y presenta un aumento en la intensidad proporcional a la concentración de las nanopartículas, con lo cual se cumple la Ley de Beer [42].

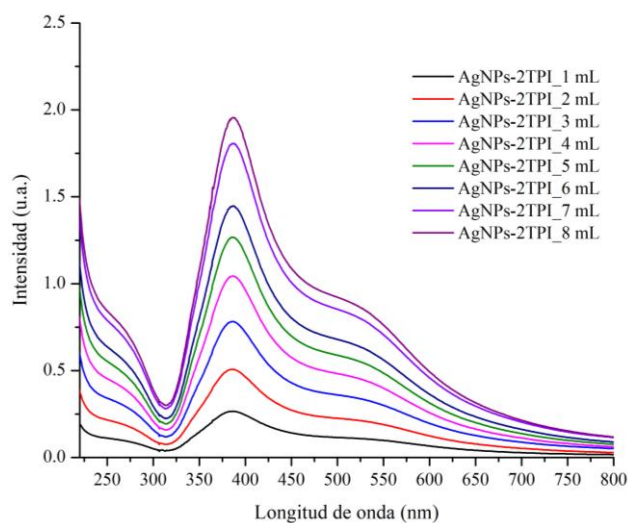


Figura 64. Espectros de UV-Vis del sistema **AgNPs-citrato/2TPI** a distintos volúmenes (1.0 a 8.0 mL) para obtener la curva de calibración.

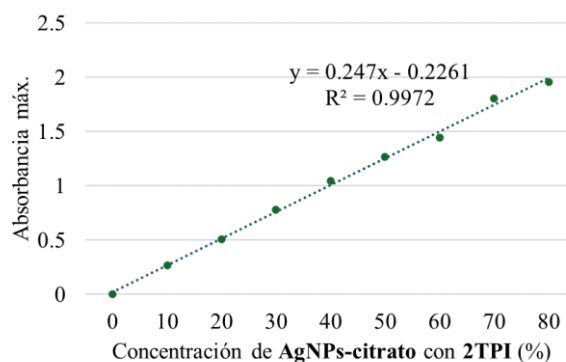


Figura 65. Curva de calibración del sistema **AgNPs-citrato/2TPI** con las absorbancias máximas contra los volúmenes crecientes de la dispersión.

En la **Figura 65** se muestra el gráfico de las absorbancias máximas contra el volumen de la dispersión, con lo cual se obtuvo una curva de calibración que presenta un aumento en la absorbancia proporcional a la concentración, con un valor de $R^2 = 0.9972$, lo cual es indicativo de que los resultados obtenidos son confiables [20].

4.2.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido del sistema AgNPs-citrato/2TPI

Como se muestra en la **Figura 66**, para el sistema **AgNPs-citrato/2TPI**, (a) antes de la detección las nanopartículas se encuentran dispersas entre sí y en el histograma (b) sus tamaños oscilan entre 13 - 36 nm, con un diámetro de 23 ± 4 nm; (c) su composición porcentual es de C 57.12%, O 25.09%, ambos elementos presentes en el compuesto **2TPI** y en el citrato, y de Ag 17.79%.

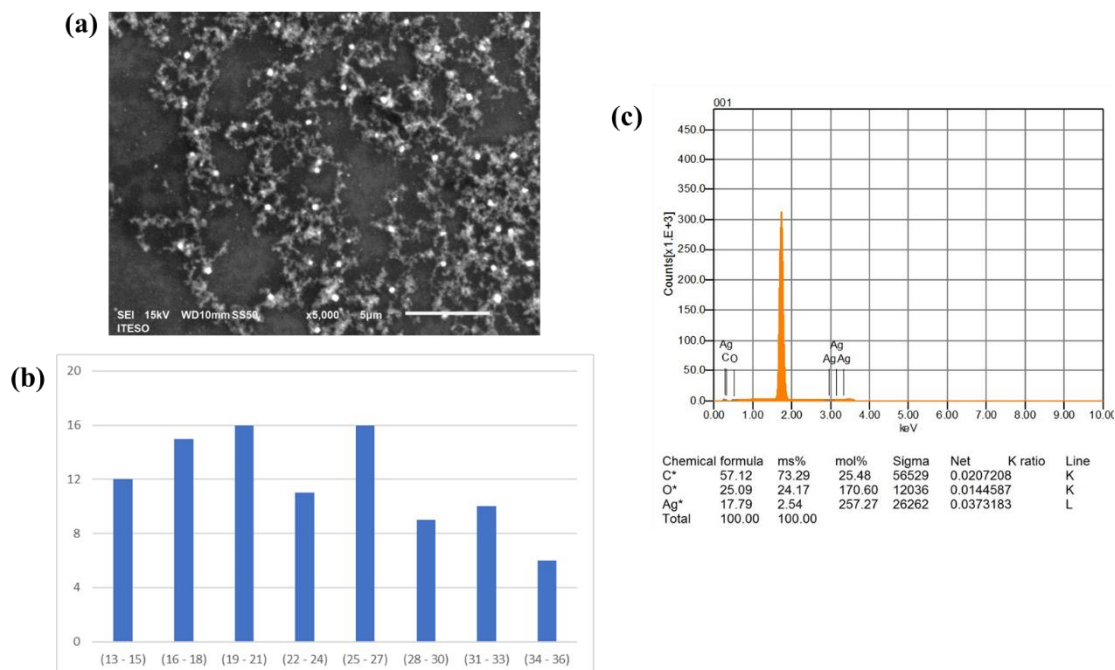


Figura 66. Información obtenida a través del SEM para el sistema **AgNPs-citrato/2TPI**: a) micrografía, b) histograma del tamaño de las nanopartículas y c) análisis EDS.

4.2.5 Evaluación del efecto del pH en el sistema AgNPs-citrato/2TPI

En la **Figura 67** se muestran los espectros de UV-Vis obtenidos al evaluar el efecto del pH (3 - 10) en el sistema **AgNPs-citrato/2TPI**. En ésta se puede observar que la banda de plasmón superficial (389 nm) se mantiene cuando el pH = 7 - 10, en cambio en ambientes ácidos la banda se abate casi por completo (3 - 6).

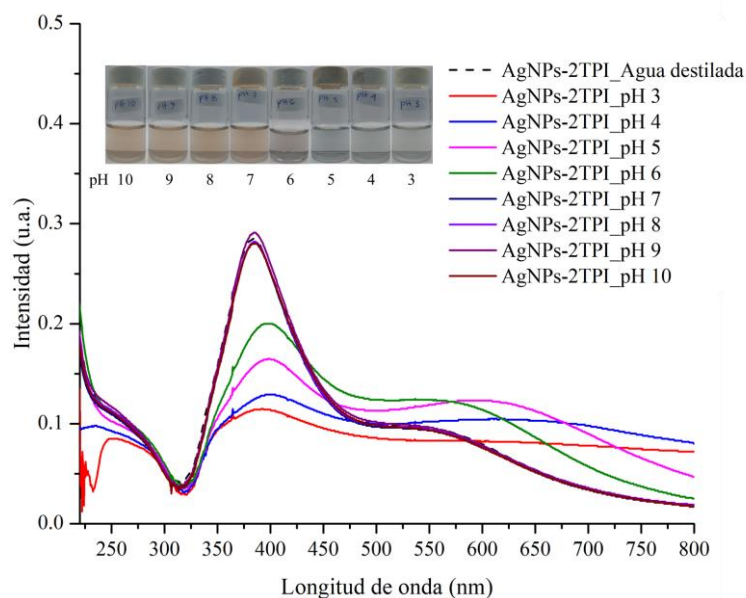


Figura 67. Espectros de UV-Vis y cambios de color de la dispersión de **AgNPs-citrato/2TPI** en presencia de pH's de 3 a 10.

El abatimiento de la banda de plasmón superficial indica que el sistema de nanopartículas pierde estabilidad [80], lo que también se ve reflejado con el cambio de color de la dispersión, donde a partir de pH = 6 se torna de rojo a gris (**Figura 67**).

Referente a lo anterior, con los datos de las absorbancias máximas ubicadas en 389 nm se realizó una gráfica de la Absorbancia del sistema **AgNPs-citrato/2TPI** ante los diferentes pH (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10) (**Figura 68**), donde se observa que a pH = 7, 8, 9 y 10 el sistema se mantiene estable, ya que en este intervalo se mantiene una tendencia prácticamente constante [80].

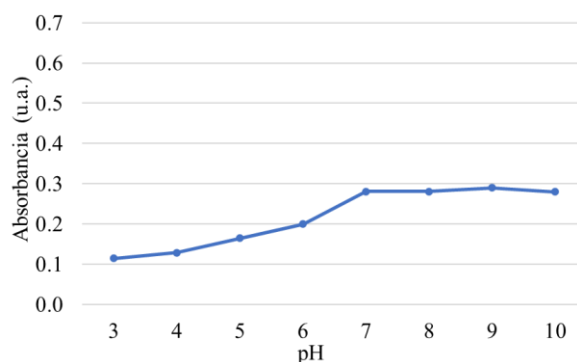


Figura 68. Gráfico de la Absorbancia de la BPS contra el pH del sistema AgNPs-citrato/2TPI, para el análisis de su estabilidad ante distintos pH's.

4.2.5.1 Análisis de las AgNPs-citrato/2TPI a pH = 8

En base al análisis anterior, se tomó un valor intermedio de pH (pH = 8) dentro del cual la dispersión de AgNPs-citrato/2TPI se mantuviera estable de acuerdo con dicho experimento. Se realizó un análisis a distintos periodos de tiempo para monitorear su estabilidad con el paso del tiempo. Durante los primeros 20 min la dispersión coloidal se mantuvo exactamente del mismo color, y después de 30 min se observó un cambio ligeramente más claro. Además, la BPS presenta un desplazamiento hipocrómico con el paso del tiempo (**Figura 69**).

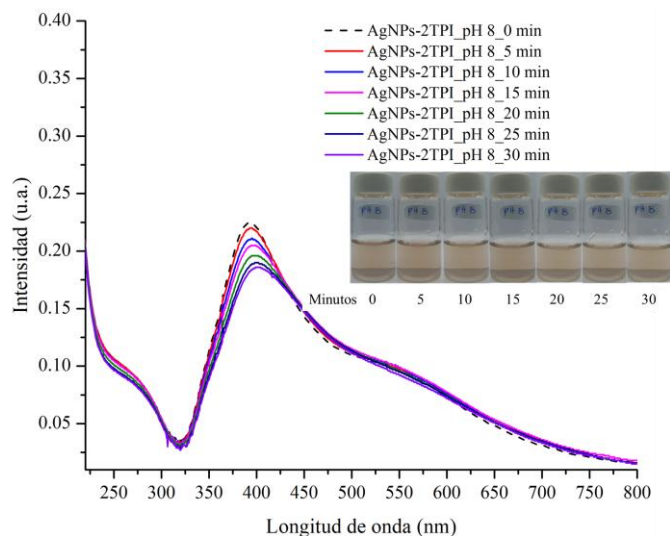


Figura 69. Espectros de UV-Vis y cambios de color de la dispersión de AgNPs-citrato/2TPI a pH = 8 en distintos intervalos de tiempo.

La banda de plasmón superficial (389 nm) prácticamente se mantiene en la misma intensidad, al menos en las mediciones hasta 15 min, por lo que se decidió mantener las pruebas posteriores de detección dentro de este periodo de tiempo, lo que coincide con el resultado colorimétrico.

4.2.6 Prueba de detección con el sistema AgNPs-citrato/2TPI

Una vez establecida las condiciones de estabilidad del sistema AgNPs-citrato/2TPI se procedió a realizar las pruebas preliminares para la detección de los herbicidas.

4.2.6.1 Prueba de detección del herbicida glifosato (GFT) con AgNPs-citrato/2TPI

4.2.6.1.1 Pruebas preliminares

La dispersión AgNPs-citrato/2TPI a pH = 8 se probó en un inicio con 1, 3 y 5 mL de GFT a una concentración de 1×10^{-3} y 2×10^{-3} mol/L. Como se muestra en la **Figura 70**, para el caso de una concentración de 1×10^{-3} mol/L, se observó un cambio de color apreciable desde a partir de 3 mL a 15 minutos después de la agitación, pasando de una tonalidad rojiza a un color café. Además, al agregar el GFT la banda de plasmón superficial tuvo un desplazamiento hipercrómico y batocrómico (392 nm), el cual coincide con los resultados obtenidos en el sistema de la primera etapa (AgNPs-AAH) en respuesta a este analito.

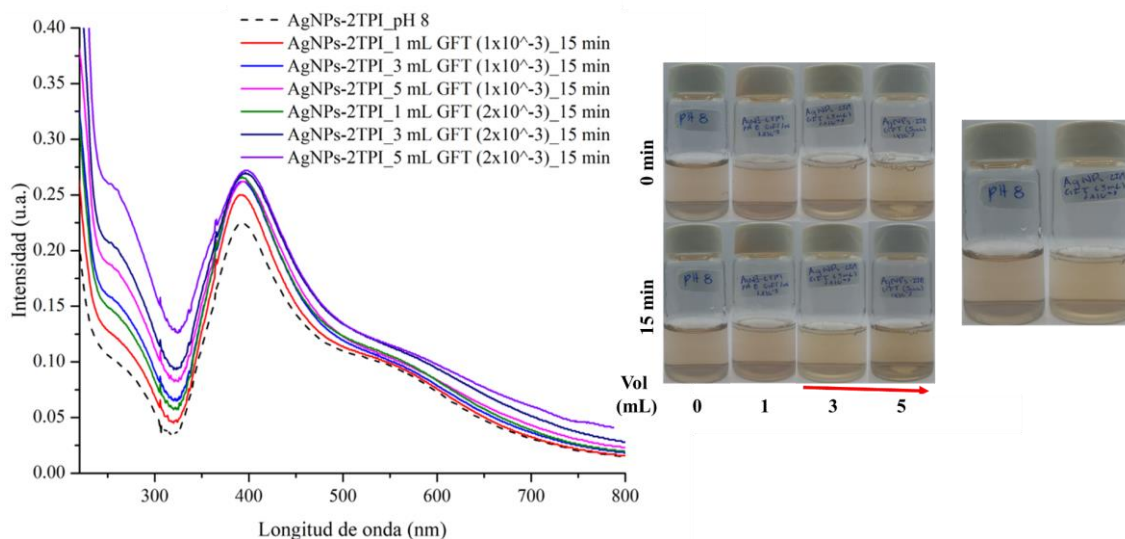
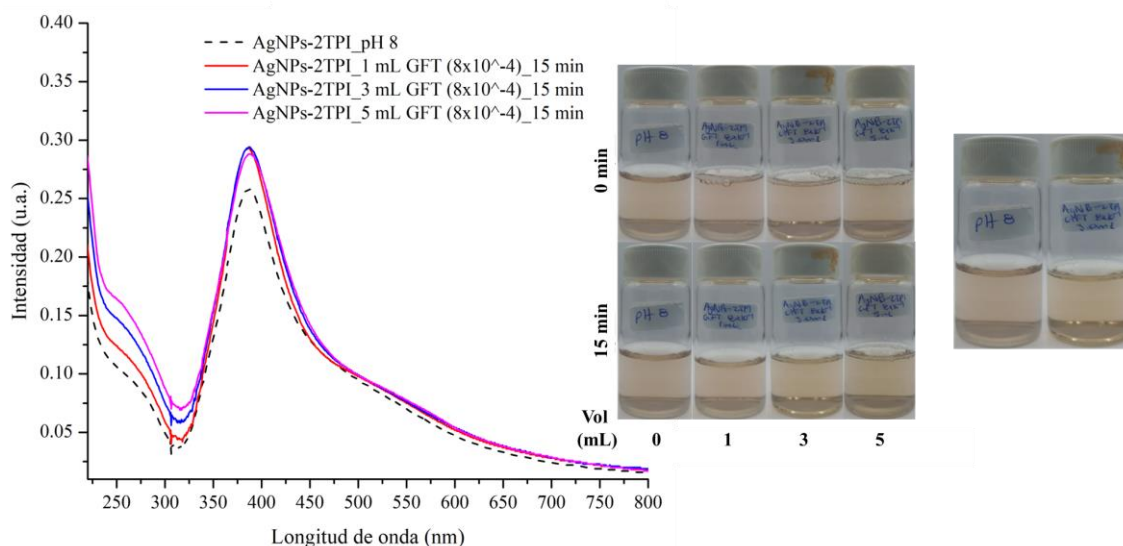


Figura 70. Espectros de UV-Vis del sistema AgNPs-citrato/2TPI en presencia de GFT (1×10^{-3} y 2×10^{-3} mol/L) a volúmenes crecientes y cambios de color en la dispersión a una concentración de 1×10^{-3} mol/L del herbicida.

Al obtener una respuesta favorable a concentraciones de 1×10^{-3} y 2×10^{-3} mol/L de **GFT**, se disminuyó la concentración del analito hasta donde el sistema **AgNPs-citrato/2TPI** lo detectara colorimétricamente, en este caso fue a 8×10^{-4} mol/L. Similar al caso anterior, con un volumen superior a 3 mL la dispersión tornó a color rojo después de 15 min de la agitación, y en los espectros de UV-Vis se observó que la BPS presenta desplazamientos hipercrómico y batocrómico (393 nm) al interactuar con el herbicida (*Figura 71*).



*Figura 71. Espectros de UV-Vis y cambios colorimétricos de la dispersión **AgNPs-citrato/2TPI** en presencia de **GFT** (8×10^{-4} mol/L) a volúmenes crecientes.*

La respuesta colorimétrica en la dispersión se alcanza hasta 8×10^{-4} mol/L de **GFT**, por lo que se determinó que esta concentración es la óptima para la prueba de detección de este herbicida.

4.2.6.1.2 Prueba de detección con **AgNPs-citrato/2TPI para una concentración definida de **GFT****

Como se muestra en la *Figura 72*, cuando se agregan volúmenes crecientes de la solución de **GFT** (8×10^{-4} mol/L) no se aprecia alguna modificación importante en la dispersión; sin embargo, después de 15 minutos en reposo, ocurre un cambio de color de un tono rojizo a café, respuesta que se atribuye a la detección del analito.

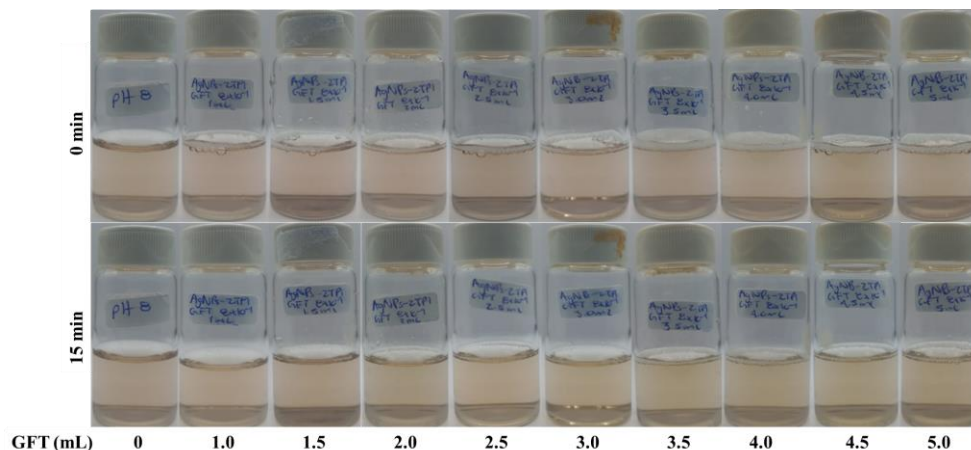


Figura 72. Cambios colorimétricos en la prueba de detección de **GFT** (8.0×10^{-4} mol/L) empleando el sistema **AgNPs-citrato/2TPI** con volúmenes crecientes del analito, a 0 (arriba) y 15 min (abajo) de interacción (después de la agitación).

Por espectroscopía de UV-Vis se observó un comportamiento similar a los resultados preliminares. Inmediatamente después de la agitación ocurre un desplazamiento hipercrómico y batocrómico (**Figura 73**), y después de 15 minutos las bandas se abaten ligeramente (**Figura 74**). Además, se observa que muestran un incremento en el ancho de la banda de plasmón superficial, además de un aumento en las bandas a menor longitud de onda (260 nm) y un ensanchamiento a 570 nm proporcional al incremento del volumen de **GFT**.

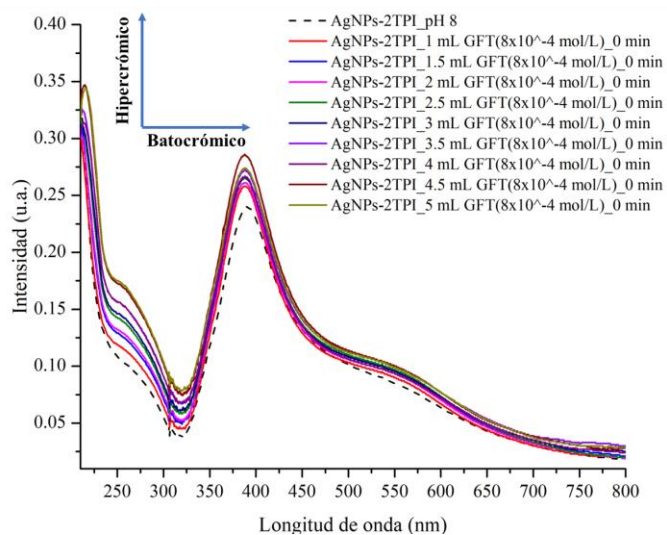


Figura 73. Cambio en el espectro UV de **AgNPs-citrato/2TPI** antes y después de la detección con volúmenes crecientes de **GFT** (8×10^{-4} mol/L), inmediatamente después de la agitación.

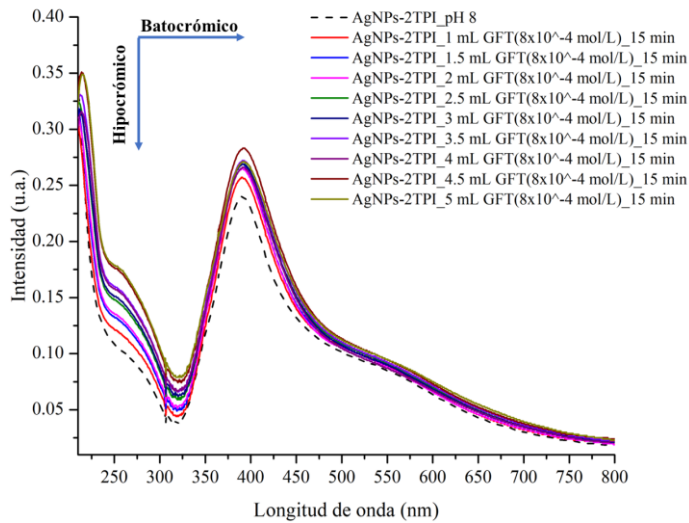


Figura 74. Cambio en el espectro UV de **AgNPs-citrato/2TPI** antes y después de la detección con volúmenes crecientes de **GFT** (8×10^{-4} mol/L), 15 minutos después de la agitación.

Los desplazamientos y aumentos en las bandas del espectro en presencia de **GFT** coinciden con los observados para el primer sistema (**AgNPs-AAH**), ya que según la literatura este analito tiene una respuesta alrededor de 210 nm, correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del ácido carboxílico, que aumenta su intensidad conforme se incrementa la concentración del analito (**Figura 2**) [30]. Además, el ancho de banda se puede deber a un crecimiento en el tamaño, lo que sería la respuesta a la aglomeración de las nanopartículas [82].

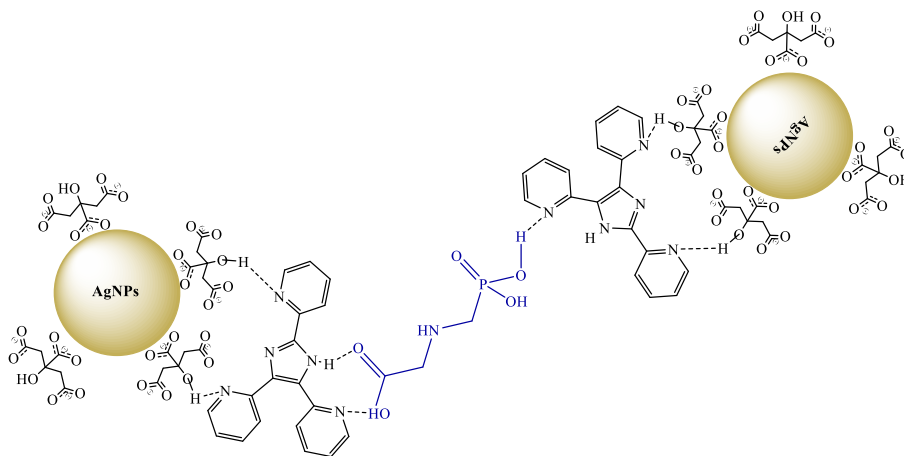


Figura 75. Interacciones intermoleculares propuestas para el sistema **AgNPs-citrato/2TPI** con **GFT** a pH = 8.

Las interacciones intermoleculares propuestas para el sistema de detección del herbicida **GFT** con el sistema **AgNPs-citrato/2TPI** se muestra en la **Figura 75**.

4.2.6.2 Prueba de detección del herbicida atrazina (ATZ) con AgNPs-citrato/2TPI

4.2.6.2.1 Pruebas preliminares

De las pruebas realizadas a diferentes concentraciones del herbicida atrazina, no hubo ningún cambio apreciable hasta una concentración de 1×10^{-4} mol/L. Como se muestra en la **Figura 76**, a 9×10^{-5} mol/L la dispersión no presentó cambios con el paso del tiempo; sin embargo, el sistema **AgNPs-citrato/2TPI** tuvo una respuesta en el espectro de UV-Vis al interactuar con del analito, por lo que se incrementó la concentración hasta 1×10^{-4} mol/L.

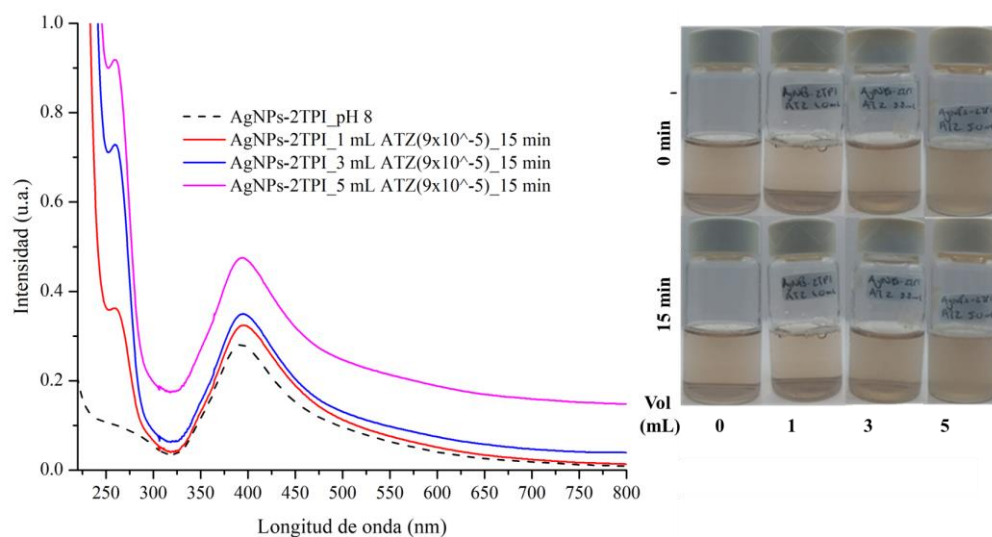


Figura 76. Espectros de UV-Vis y cambios colorimétricos de la dispersión **AgNPs-citrato/2TPI** en presencia de **ATZ** (9×10^{-5} mol/L) a volúmenes crecientes.

Por otro lado, cuando se adicionó 1 mL de la solución de **ATZ** (1×10^{-4} mol/L) al sistema **AgNPs-citrato/2TPI** se observó una respuesta en el cambio de color, similar al experimento anterior, pasando de color rojizo a tonos cafés después de 15 minutos de interacción. Así mismo, en el espectro de UV-Vis también se presentó una respuesta con un desplazamiento hipercrómico y batocrómico en la BPS, el cual se detallará más adelante (**Figura 77**).

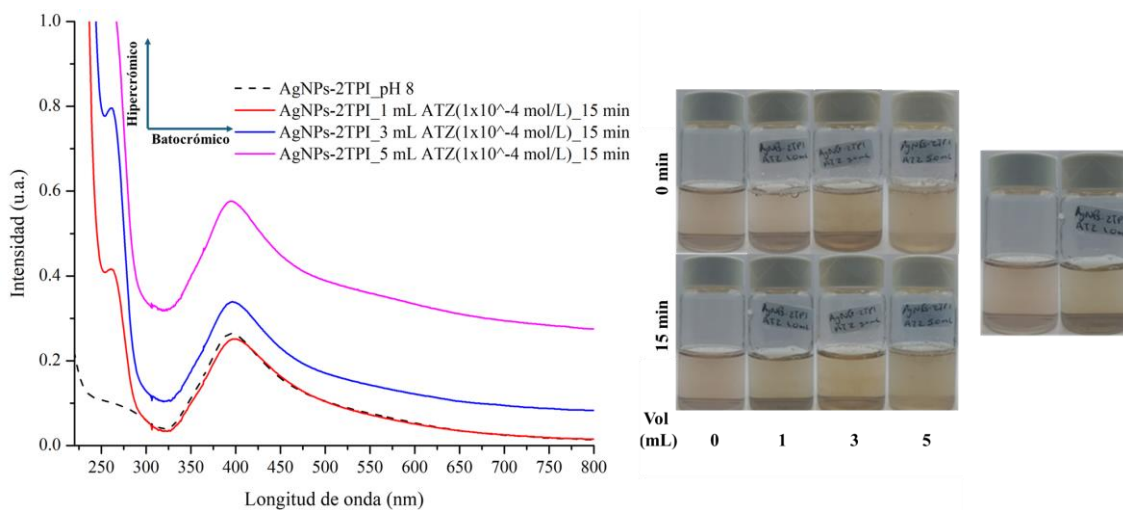


Figura 77. Espectros de UV-Vis y cambios colorimétricos de la dispersión **AgNPs-citrato/2TPI** en presencia de **ATZ** (1×10^{-4} mol/L) a volúmenes crecientes.

4.2.6.2.2 Prueba de detección con **AgNPs-citrato/2TPI** para una concentración definida de **ATZ**

Una vez establecida que la concentración óptima de **ATZ** es de 1×10^{-4} mol/L, se realizó el análisis con volúmenes crecientes del analito, donde se observaron ligeros cambios al instante después de la agitación, pero el color cambió en todas las dispersiones después de 15 minutos, tornando de un color rojizo a uno café claro conforme se aumentó la cantidad de **ATZ** (**Figura 78**).

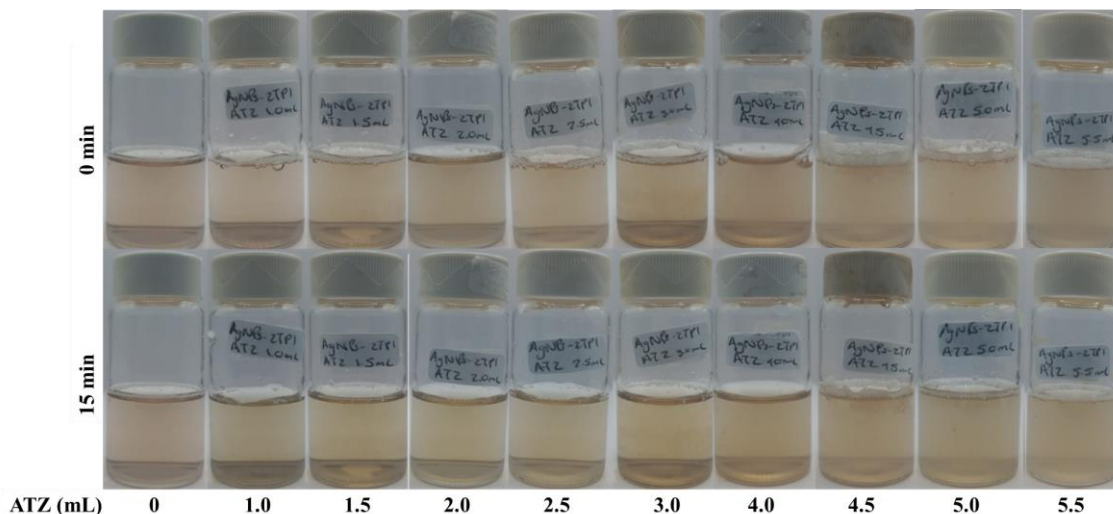


Figura 78. Cambios colorimétricos en la prueba de detección de ATZ (1.0×10^{-4} mol/L) empleando el sistema AgNPs-citrato/2TPI con volúmenes crecientes del analito, a 0 (arriba) y 15 min (abajo) de interacción (después de la agitación).

En los espectros de UV-Vis del sistema AgNPs-citrato/2TPI se observa un incremento en la intensidad y el ancho de banda en presencia del analito. En la **Figura 79** se muestra el comportamiento hipercrómico y batocrómico (4 nm) de la banda superficial de plasmón (393 nm) proporcional al aumento en la concentración del analito, inmediatamente después de la agitación, así como los incrementos de la intensidad de las bandas formadas alrededor de 250 nm y 600 nm.

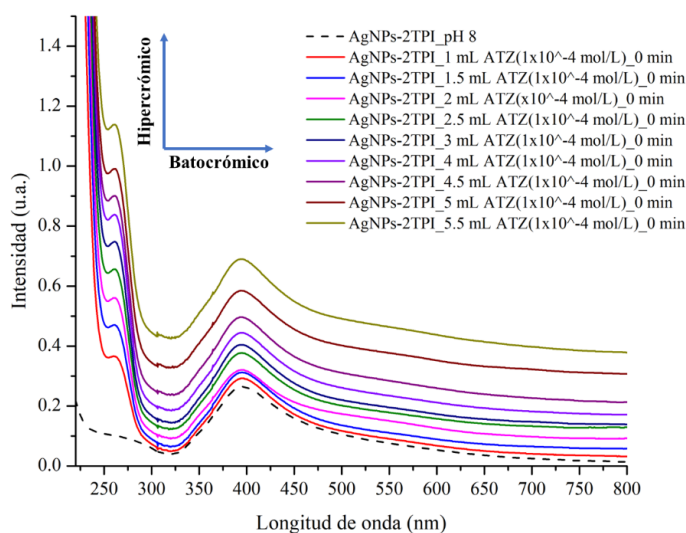


Figura 79. Cambio en el espectro UV de AgNPs-citrato/2TPI antes y después de la detección con volúmenes crecientes de ATZ (1×10^{-4} mol/L), inmediatamente después de la agitación.

Por otro lado, en el espectro de UV-Vis de la **Figura 80** se observa un abatimiento en la BPS y en la banda ubicada alrededor de 600 nm después de 15 min de interacción; sin embargo, la señal que aparece a 250 nm se mantiene en la misma intensidad.

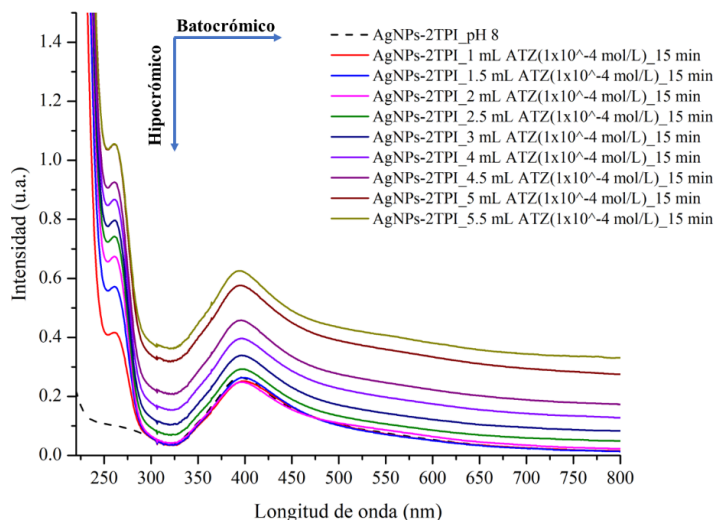


Figura 80. Cambio en el espectro UV de AgNPs-citrato/2TPI antes y después de la detección con volúmenes crecientes de ATZ (1×10^{-4} mol/L), 15 minutos después de la agitación.

Como se había mencionado, el ensanchamiento de la BPS se atribuye a la aglomeración entre las nanopartículas debida a la interacción con los herbicidas [82], además de que el incremento alrededor de 600 nm se ha presentado en trabajos anteriores para la detección de la atrazina [63], y se observa una respuesta característica al herbicida a 250 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo triazina), donde hay un aumento proporcional a la cantidad del contaminante (**Figura 3**) [31,32].

En la siguiente figura se muestran las interacciones intermoleculares que se proponen para el sistema de detección de ATZ con el sistema AgNPs-citrato/2TPI.

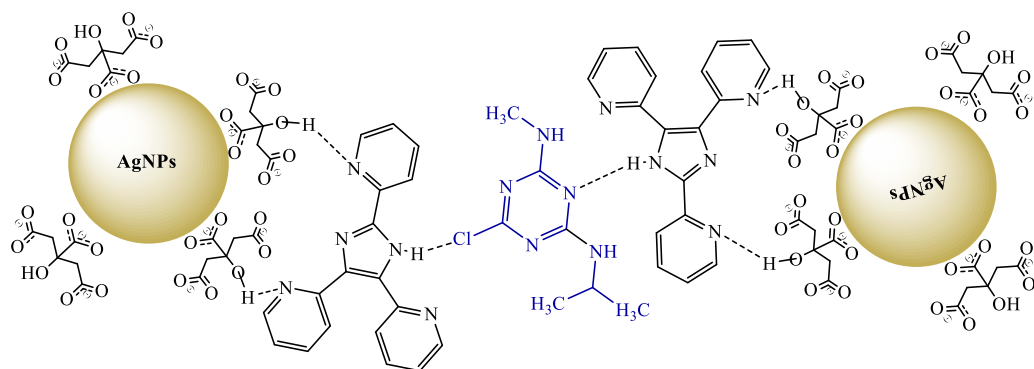


Figura 81. Interacciones intermoleculares propuestas para el sistema **AgNPs-citrato/2TPI** con **ATZ** a $\text{pH} = 8$.

4.2.7 Caracterización por microscopía electrónica de barrido del sistema **AgNPs-citrato/2TPI** después de la detección de los compuestos herbicidas

Después de la detección de los herbicidas por el sistema **AgNPs-citrato/2TPI** las muestras se caracterizaron por SEM para analizar si hay aglomeración de nanopartículas, debido a la presencia de los analitos. En la **Figura 82**, en **a.1** se muestra la micrografía del sistema con **GFT**, donde se observa la aglomeración de las nanopartículas, y en **a.2** el EDS que indica los elementos de interés presentes en el sistema, en este caso los porcentajes son C 47.11%, O 30.07%, P 21.49% y Ag 1.34%. Por otra parte, en el inciso **(b)**, se muestran los resultados obtenidos para la detección del herbicida **ATZ**, en la micrografía **(b.1)** se distingue una aglomeración de las nanopartículas y en el análisis EDS **(b.2)** se detectaron C 22.86%, O 19.57%, Cl 0.85% y Ag 56.70%. En ambos casos se presentaron el fósforo y el cloro, elementos distintivos para cada analito. Con esto se confirma el análisis cualitativo del sistema de detección para ambos analitos [20,47,48].

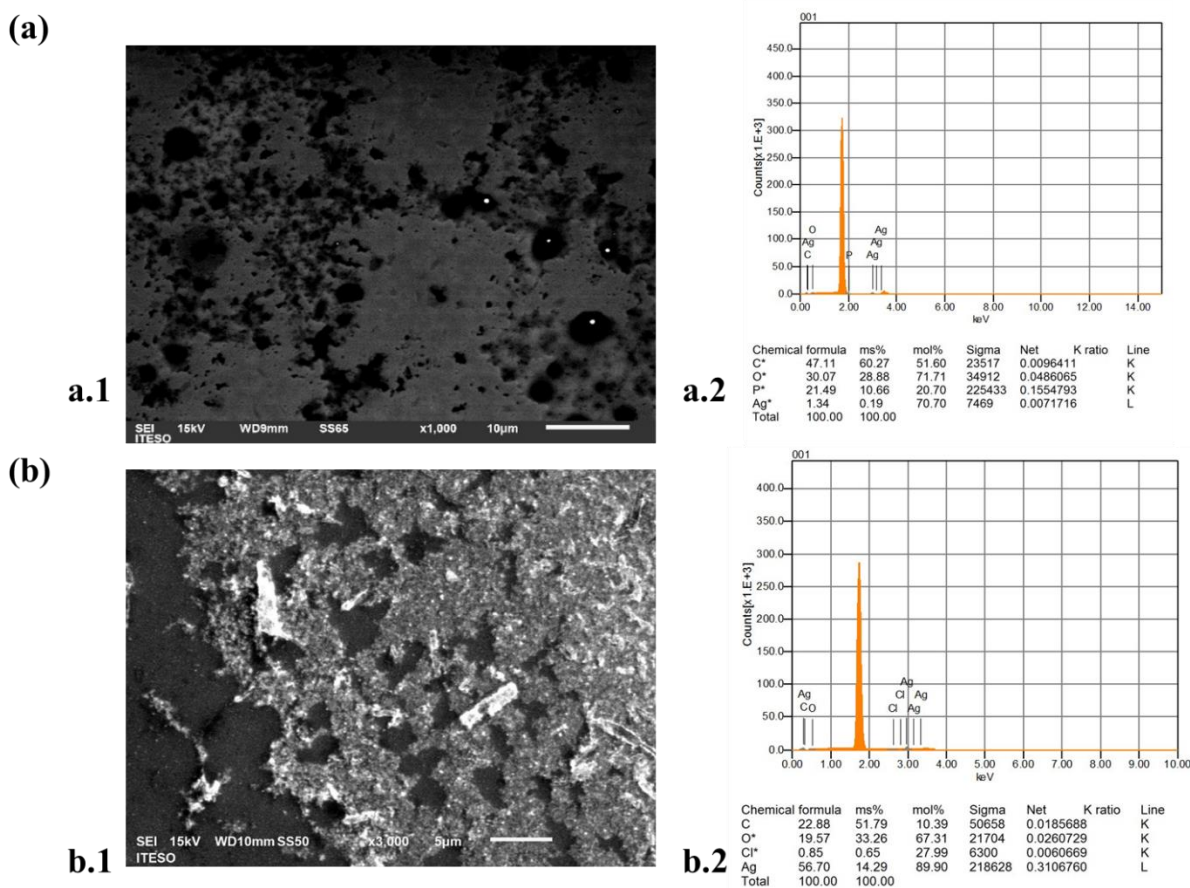


Figura 82. Información obtenida a través del SEM para el sistema AgNPs-citrato/2TPI después de la detección de los herbicidas: (a) glifosato (a.1 micrografía y a.2 análisis EDS), (b) atrazina (b.1 micrografía y b.2 análisis EDS).

4.3 Etapa 3. Límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC)

Una vez establecidas las condiciones de detección de los sistemas AgNPs-AAH y AgNPs-citrato/2TPI para los herbicidas glifosato y atrazina, se procedió a llevar a cabo el análisis de los LDD y LDC para establecer su alcance en medio acuoso.

De acuerdo con el apartado 4.2.6 en donde se definió que el cambio de color de la dispersión de nanopartículas y su respuesta en el espectro de UV-Vis ocurren después de 15 minutos de interacción, se establecieron estas condiciones para determinar los Límite de detección (LDD) y Límite de cuantificación (LDC) para cada sistema y herbicida.

4.3.1 Límites de detección y de cuantificación del herbicida glifosato

4.3.1.1 Límites de detección y de cuantificación para glifosato del sistema AgNPs-AAH

Con el promedio de las absorbancias máximas de la BPS de las tres pruebas que se realizaron, se graficó la curva de calibración del sistema en base a cada volumen medido a los 15 minutos después de la agitación. Con lo anterior, se obtuvo un valor de $R^2 = 0.9911$ (**Figura 83**), siendo éste un resultado favorable, ya que determina que el procedimiento realizado cumple con la Ley de Beer y, por lo tanto, fue el correcto [41,42].

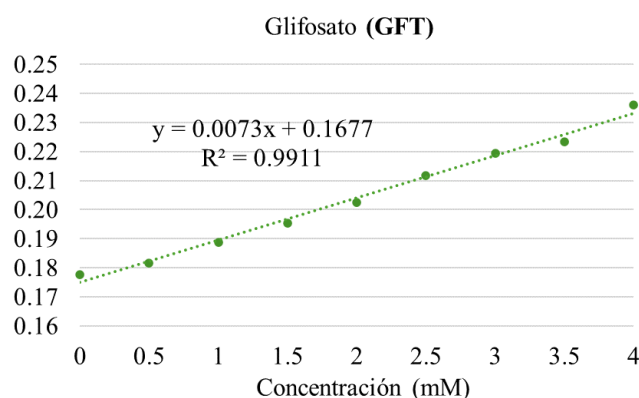


Figura 83. Curva de calibración de la intensidad máxima presentada en cada prueba de detección de las AgNPs-AAH con volúmenes crecientes de GFT, después de 15 minutos de agitación.

Con los datos obtenidos de la curva de calibración, se calcularon la pendiente y la desviación estándar correspondientes al gráfico. Dichas variables se aplicaron en las ecuaciones correspondientes [71], teniendo como resultado un LDD = 0.416 mM y un LDC = 1.388 mM.

Comparados a los límites de detección más recientes reportados en la literatura (**Tabla 2**), el valor obtenido con el sistema **AgNPs-AAH** está por encima de ellos [20,24,25] y de lo establecido por la EPA (Agencia de Protección Ambiental, por sus siglas en inglés) en EEUU, donde establece como norma un LDD = 0.7 ppm para el **GFT** en agua de grifo [74]. Sin embargo, lo anterior se puede atribuir a que el producto comercial que se utilizó para probar la detección contenía un porcentaje de 30% del herbicida y, de probarse con un producto más puro, quizá se alcanzaran límites inferiores. Desafortunadamente, este dato es difícil de corroborar, ya que actualmente el **GFT** no se encuentra en porcentajes mayores en el mercado, por lo que no es posible obtenerlo. Aun así, se tiene la ventaja que, comparado a

investigaciones previas, el sistema de nanopartículas utilizado tiene una respuesta colorimétrica más rápida y un método de estabilización más sencillo (no todos presentan cambios colorimétricos) [20,24,25].

4.3.1.2 Límites de detección y de cuantificación para glifosato del sistema AgNPs-citrato/2TPI

En la **Figura 84** se muestra la curva de Intensidad contra Concentración para la prueba de detección de **GFT** con el sistema **AgNPs-citrato/2TPI**. En el cual, se observa que todos los datos siguen una tendencia similar y el coeficiente de determinación obtenido es $R^2 = 0.9525$. Dicho valor es bastante cercano a la unidad, por lo que es indicativo de que el método llevado a cabo es lo suficientemente confiable, al cumplirse la Ley de Beer [41,42].

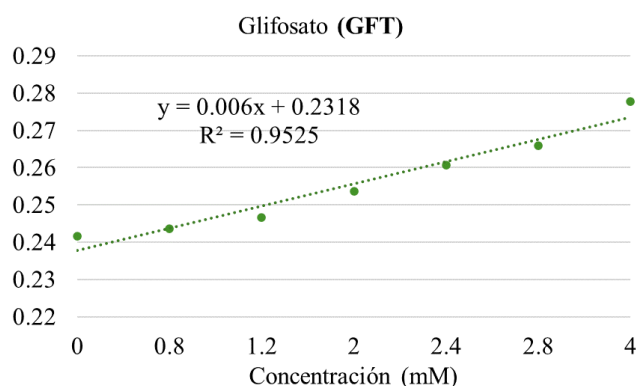


Figura 84. Curva de calibración de la intensidad máxima presentada en cada prueba de detección de las **AgNPs-citrato/2TPI** con volúmenes crecientes de **GFT**, después de 15 minutos de agitación.

En base a los datos obtenidos de la gráfica anterior, se obtuvieron límites de detección y de cuantificación, cuyos valores fueron LDD = 0.874 mM (169 ppm) y LDC = 2.912 mM [83].

Como se muestra en la **Tabla 2**, y similar a lo obtenido en el apartado anterior (**AgNPs-AAH**), con el sistema **AgNPs-citrato/2TPI** los límites obtenidos son superiores a la mayoría de los ya reportados en la literatura [20,24,25] y de lo establecido por la Agencia de Protección Ambiental en EUA [74]. Sin embargo, esto también se puede atribuir al porcentaje de **GFT** en el producto empleado para la prueba de detección, lo que puede provocar interferencia en la dispersión a causa de otros componentes en el herbicida. Aun así, de igual

forma, se tiene la ventaja que el método empleado es más rápido y eficiente a las investigaciones ya realizadas [20,24,25].

Tabla 2. Datos reportados para la detección de *GFT*.

Método	Muestras	LDD	Tiempo de respuesta	Referencia	
Sensor colorimétrico con AgNPs funcionalizadas	Agua, papa y maíz	0.0171 μ M	-	[24]	
Sensor colorimétrico AgNPs estabilizadas por ablación láser	Agua	6 μ M	24 hr	[20]	
Sensor por medio de UV-Vis y Raman en base a AgNPs adaptadas fotónicamente	Agua	0.65 μ M	-	[25]	
Sensor por medio de Raman en base a AgNPs modificaciones por excitación láser	Agua	1000 μ M	-	[21]	
Sensor colorimétrico con AuNPs estabilizadas con nitrato de sodio y <i>L</i> -cisteína	Agua superficial y mineral	0.27 ppm	55 min	[26]	
Sensor colorimétrico con AgNPs-AAH	Agua	416 μ M	57 ppm	15 min	Este trabajo
Sensor colorimétrico con AgNPS-citrato/2TPI	Agua	874 μ M	184 ppm	15 min	Este trabajo

LDD según EPA (Agencia de Protección Ambiental) para *GFT* = 0.7 ppm [74].

4.3.2 Límites del herbicida atrazina

4.3.2.1 Límites de detección y de cuantificación para atrazina del sistema **AgNPs-AAH**

Según el promedio de los valores obtenidos en la prueba de detección del herbicida **ATZ** con el sistema **AgNPs-AAH**, se obtuvo un coeficiente de $R^2 = 0.9888$ (**Figura 85**); lo que confirma la seguridad del método llevado a cabo, cumpliendo a su vez la Ley de Beer [41,42].

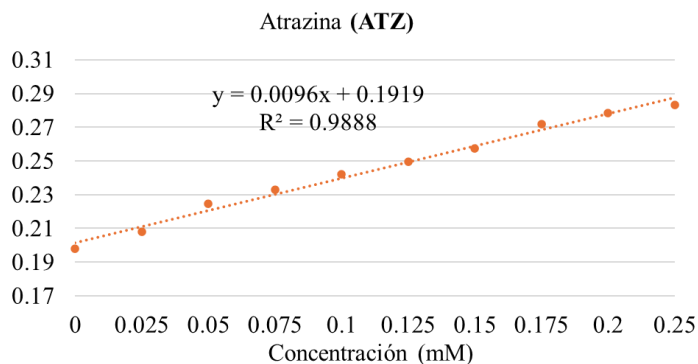


Figura 85. Curva de calibración de la intensidad máxima presentada en cada prueba de detección de las **AgNPs-AAH** con volúmenes crecientes de **ATZ**, después de 15 minutos de agitación.

Una vez establecida la confiabilidad del método, se obtuvieron los límites correspondientes al sistema de nanopartículas, LDD = 43.9657 μM y un LDC = 146.5522 μM . Comparados a los resultados obtenidos para la detección de **GFT**, en el caso de la **ATZ**, los valores calculados alcanzaron límites inferiores, estos valores todavía se encuentran por encima de lo ya reportado [27,29] y lo establecido por la EPA en EUA (**Tabla 3**) [84]. Aun así, el método sigue siendo más económico, rápido y fácil, cuyas ventajas favorecen su implementación.

4.3.2.2 Límites de detección y de cuantificación para atrazina del sistema AgNPs-citrato/2TPI

De la curva de calibración realizada para la prueba de detección del herbicida **ATZ** con el sistema **AgNPs-citrato/2TPI**, se obtuvo un coeficiente de $R^2 = 0.9673$ (**Figura 86**), el cual cumple la Ley de Beer y es indicativo de la confiabilidad del método [41,42].

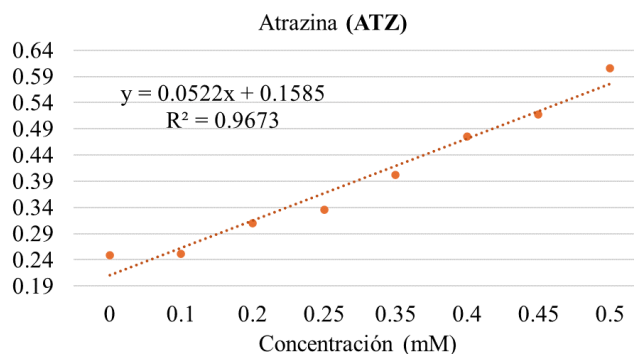


Figura 86. Curva de calibración de la intensidad máxima presentada en cada prueba de detección de las **AgNPs-citrato/2TPI** con volúmenes crecientes de **ATZ**, después de 15 minutos de agitación.

Con la información de la gráfica, se obtuvo un LDD = 0.173 mM (186 ppm) y un LDC = 0.5769 mM. Comparados con los datos obtenidos por medio del sistema **AgNPs-AAH**, con este método dio como resultados mayores límites, lo que se relaciona con el aumento en la concentración de la **ATZ** para alcanzar un cambio colorimétrico en la dispersión. Además, también se encuentran por encima de lo reportado [27,29] y lo establecido por la EPA [84] (**Tabla 3**). Aun así, si se analizan los procedimientos llevados a cabo en trabajos anteriores,

las **AgNPs-citrato/2TPI** resultan ser más económicas, su detección es más sencilla y, en su mayoría, más rápida [27,29].

Tabla 3. Datos reportados para la detección de ATZ.

Método	Muestras	LDD		Tiempo de respuesta	Referencia
Sensor colorimétrico con AuNPs funcionalizadas con cisteamina	Arroz	0.016 µg/g		50 min	[27]
Sensor electroquímico con AuNPs	Maíz	0.0742 nM		-	[22]
Sensor colorimétrico con extracción semiautomatizada	Agua	0.0927 µM		20 min	[29]
Sensor colorimétrico de AuNPs impresa molecularmente con polímeros	Jugo de manzana	0.006 µM		-	[28]
Sensor colorimétrico con AgNPs-AAH	Agua	43.96 µM	95 ppm	15 min	Este trabajo
Sensor colorimétrico con AgNPs-citrato/2TPI	Agua	173 µM	186 ppm	15 min	Este trabajo
LDD según EPA (Agencia de Protección Ambiental) para ATZ = 0.003 ppm [84].					

4.4 Etapa 4. Análisis con muestras de agua de grifo, pozo y canal agrícola

Los análisis con muestras reales se llevaron a cabo de la misma manera para cada herbicida. Para ello, se replicaron los procedimientos llevados a cabo para la prueba de detección en la Etapa 3, pero en este caso se agregaron cantidades controladas de muestras de agua de grifo, pozo y canal. Con el fin de establecer si ambos sistemas (**AgNPs-AAH** y **AgNPs-citrato/2TPI**) eran aptos para detectar los analitos en diferentes muestras de agua.

4.4.1.1 Detección de GFT con muestras de agua de grifo, pozo y canal agrícola.

Como se muestra en la **Figura 87**, para cada sistema ocurrieron cambios de color en su mayoría similares a los observados en las pruebas de detección. La dispersión de las **AgNPs-AAH** se tornó de amarillo a naranja con las tres muestras de agua, acentuándose un poco más en el agua de pozo y de canal. A diferencia de que con el sistema **AgNPs-citrato/2TPI**, las muestras con agua de grifo solo presentaron un cambio a simple vista después de 2.5 mL (de color rojo a café); con las muestras de agua de pozo y canal, las dispersiones se tornaron a tonos grises.

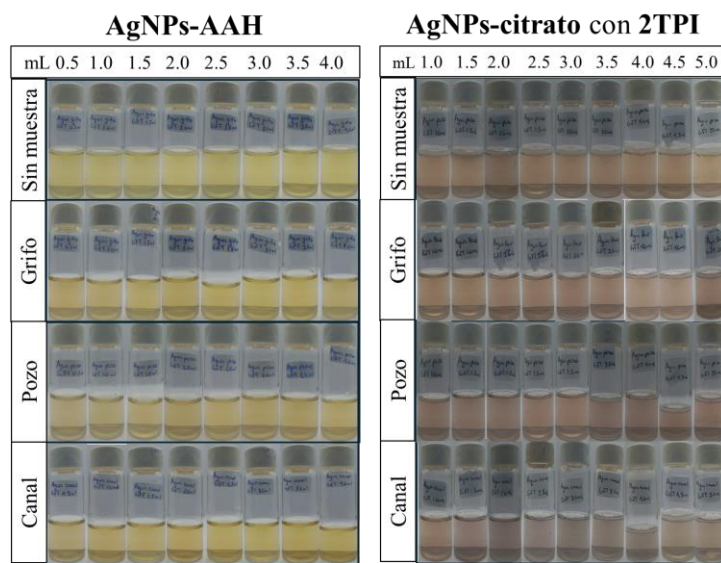


Figura 87. Respuesta colorimétrica de las dispersiones **AgNPs-AAH** (izquierda) y **AgNPs-citrato/2TPI** (derecha) en presencia de **GFT** y cada muestra de agua (grifo, pozo y canal agrícola).

La variación de color a partir del agua de pozo y de canal en ambos casos, puede deberse a la presencia de otros elementos que provoquen interferencia en la reacción del sistema de nanopartículas y el analito. Cabe la posibilidad de que también se puedan atribuir a la presencia de los herbicidas en estas muestras, ya que en el caso del agua de canal su presencia es común en aguas superficiales debido a la escorrentía o al cauce de desechos. Por otro lado, si bien el **GFT** no es tan probable encontrarlo en aguas subterráneas, todavía existe la posibilidad por la persistencia de sus niveles traza en el suelo [7–9].

Por espectroscopía de UV-Vis también se observó una tendencia similar a la experimental (**Figura 88**). Ambos sistemas tuvieron desplazamientos batocrómico e hipocrómico a los 15 min de interacción y aumentos proporcionales al incremento de la concentración del herbicida en las bandas alrededor de 260 y 600 nm.

Los incrementos observados alrededor de 260 nm coinciden con la respuesta del **GFT** en el espectro de UV-Vis [30], y en 600 nm con la respuesta obtenida en la parte experimental del presente trabajo. Además, los desplazamientos hacia el rojo y el abatimiento de la banda de plasmón superficial coinciden con el comportamiento ya registrado, por lo que se determina

que el proceso de detección puede aplicarse en muestra de agua de estos tipos, según el método empleado, y que los sistemas presentan selectividad ante este analito [18,41].

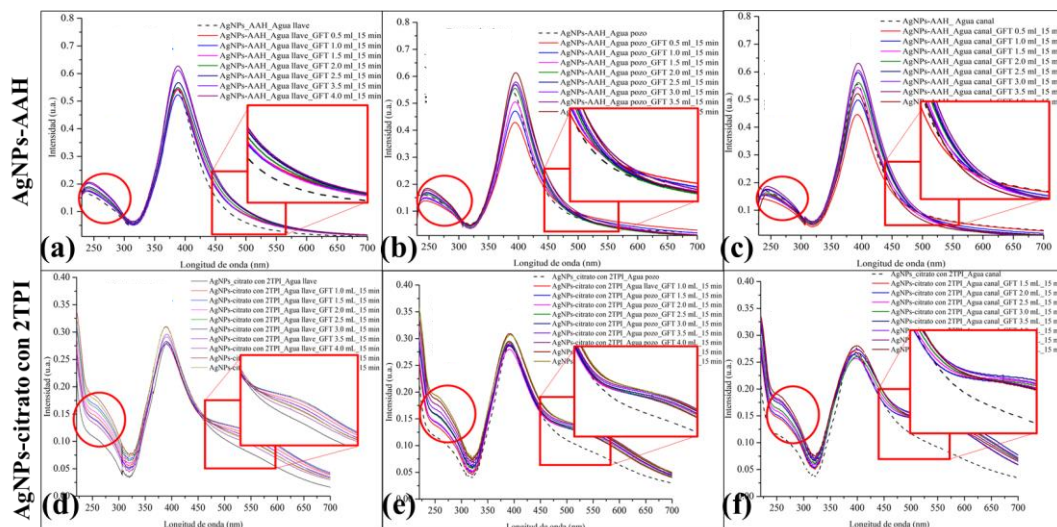


Figura 88. Espectros de UV-Vis de AgNPs-AAH (superior) y AgNPs-citrato/2TPI (inferior) en presencia de GFT con muestras de agua de (a), (d) grifo, (b), (e) pozo y (c), (f) canal agrícola.

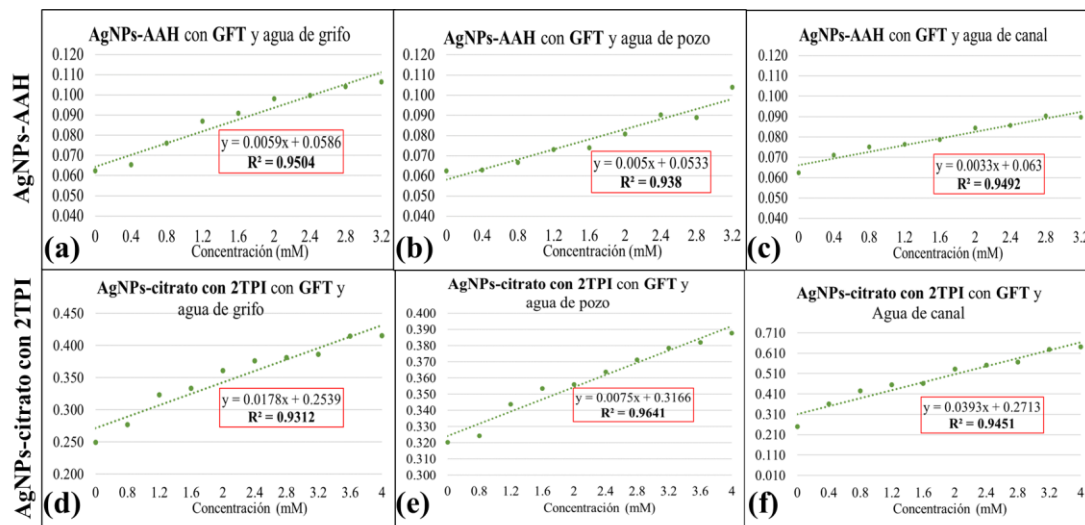


Figura 89. Curvas de calibración y valores de correlación de AgNPs-AAH (superior) y AgNPs-citrato/2TPI (inferior) en presencia de GFT con muestras de agua de (a), (d) grifo, (b), (e) pozo y (c), (f) canal agrícola.

Al establecer una respuesta favorable se obtuvieron las curvas de calibración (Figura 89) y los LDD para cada caso (Tabla 4). Se obtuvieron los siguientes valores de correlación con

AgNPs-AAH: $R^2 = 0.9504$, $R^2 = 0.9380$ y $R^2 = 0.9492$, para agua de grifo, pozo y canal agrícola, respectivamente. Para **AgNPs-citrato/2TPI** los resultados fueron de $R^2 = 0.9312$, $R^2 = 0.9641$ y $R^2 = 0.9451$, en el mismo orden que el anterior. Todos los valores son lo suficientemente cercanos a la unidad, por lo que el método analítico empleado fue el adecuado [20,41].

En la **Tabla 4** se muestran los LDD y LDC para la detección del herbicida **GFT** con **AgNPs-AAH** y **AgNPs-citrato/2TPI**.

*Tabla 4. Límites de detección (LDD) y de cuantificación (LDC) obtenidos con los sistemas **AgNPs-AAH** y **AgNPs-citrato/2TPI** en presencia de **GFT** con muestras de agua de grifo, pozo y canal agrícola.*

Muestra	LDD (mM)	LDC (mM)
AgNPs-AAH		
Agua de grifo	0.802	2.675
Agua de pozo	0.903	2.012
Agua de canal agrícola	0.812	2.708
AgNPs-citrato/2TPI		
Agua de grifo	0.914	3.063
Agua de pozo	0.735	2.449
Agua de canal agrícola	1.149	3.832

Si comparamos los LDD de **GFT** con muestras reales a los obtenidos experimentalmente (LDD = 0.416 mM con **AgNPs-AAH** y LDD = 0.874 con **AgNPs-citrato/2TPI**) todos están por encima o muy cercanos de los valores ya registrados, lo que se puede deber a interferencias producidas por los componentes de las muestras reales; sin embargo, sigue siendo posible la detección del herbicida [18,41].

4.4.1.2 Detección de ATZ con muestras de agua de grifo, pozo y canal agrícola.

De igual forma, para la detección de **ATZ** con muestras de agua, las respuestas obtenidas coincidieron con las experimentales.

Como se muestra en la **Figura 90**, las dispersiones del sistema **AgNPs-citrato/2TPI** (derecha) al agregar las muestras de agua son similares entre sí y al pasar 15 min toman un color café. En cambio, en las **AgNPs-AAH** (izquierda) las modificaciones en el color son más marcadas en los tres casos, donde se alcanzan tonos grises y naranja intenso.

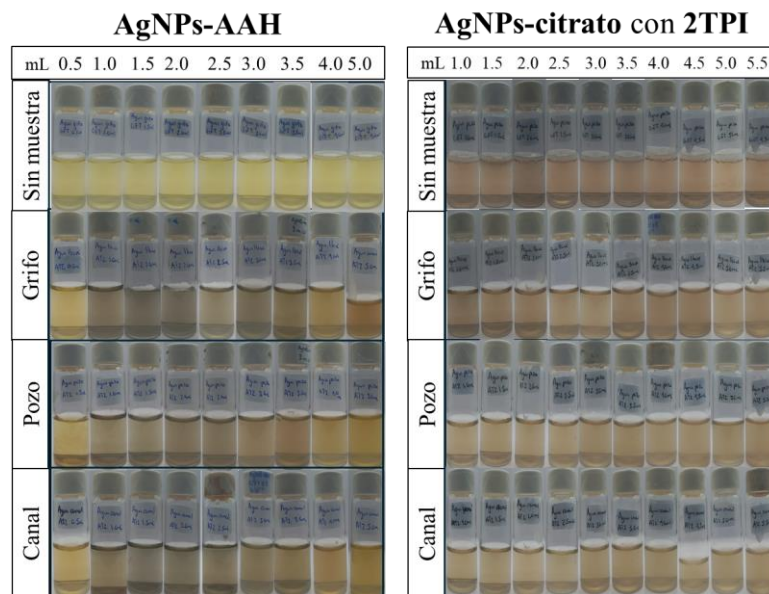


Figura 90. Respuesta colorimétrica de las dispersiones **AgNPs-AAH** (izquierda) y **AgNPs-citrato/2TPI** en presencia de **ATZ** y cada muestra de agua (grifo, pozo y canal agrícola).

El resultado con las **AgNPs-citrato/2TPI** fueron conforme a lo esperado, ya que se habían observado estos cambios en la prueba de detección de la **ATZ**. Sin embargo, para las **AgNPs-AAH** los colores más intensos pueden deberse a interferencias con los componentes de las muestras y el analito, o bien, mayor presencia de este, ya que se había observado en la parte experimental que a concentraciones mayores del herbicida los cambios de color eran más intensos [18,41]. Esto podría coincidir con el hecho de que la **ATZ** tiene una vida en agua relativamente en alta y es sumamente persistente en el suelo, por lo que podría presentarse tanto en aguas superficiales como en subterráneas [11].

En la **Figura 91** se observa que las bandas de plasmón superficial de los sistemas **AgNPs-AAH** (superior) y **AgNPs-citrato/ 2TPI** (inferior) tuvieron desplazamientos batocrómico e hipocrómico después de 15 min de interacción. Además, alrededor de 260 y 550 nm ocurren ensanchamientos en la banda que son proporcionales al incremento del herbicida.

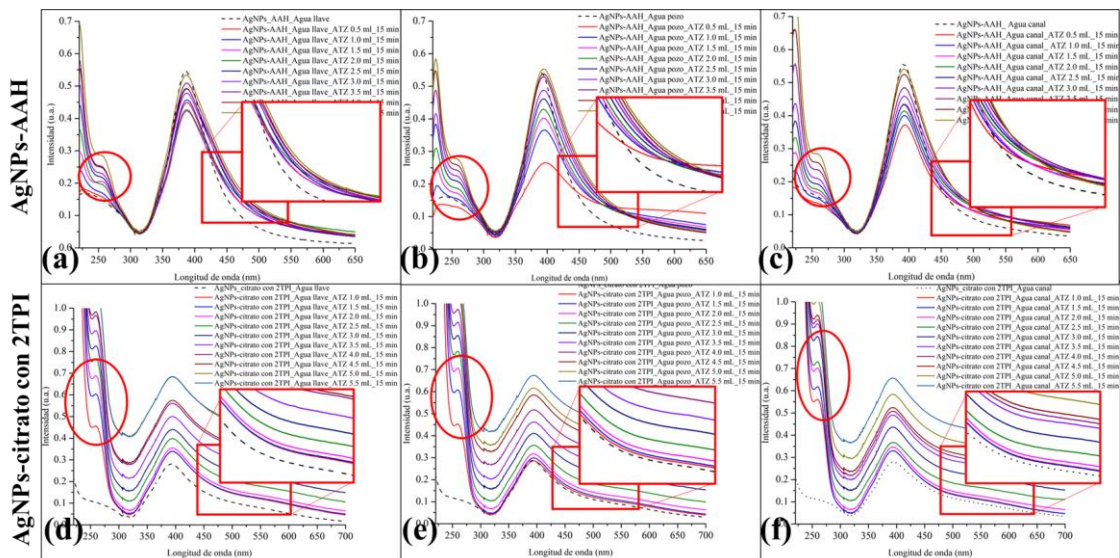


Figura 91. Espectros de UV-Vis de **AgNPs-AAH** (superior) y **AgNPs-citrato/2TPI** (inferior) en presencia de **ATZ** con muestras de agua de (a), (d) grifo, (b), (e) pozo y (c), (f) canal agrícola.

El desplazamiento hacia el rojo y el abatimiento de la BPS coinciden con los resultados experimentales de las dispersiones de nanopartículas en presencia del analito. Así como también los aumentos alrededor de 260 y 550 nm, los cuales son resultado de la interacción el herbicida atrazina [31].

Las curvas de calibración tuvieron como resultado coeficientes de correlación con **AgNPs-AAH** de $R^2 = 0.9504$, $R^2 = 0.9380$ y $R^2 = 0.9492$, para agua de grifo, pozo y canal agrícola, respectivamente; y con **AgNPs-citrato/2TPI** de $R^2 = 0.9312$, $R^2 = 0.9641$ y $R^2 = 0.9451$, en el mismo orden que el anterior (**Figura 92**). Los valores de R^2 fueron superiores aproximados a la unida lo que establece que el método empleado para cada detección fue adecuado [20,41].

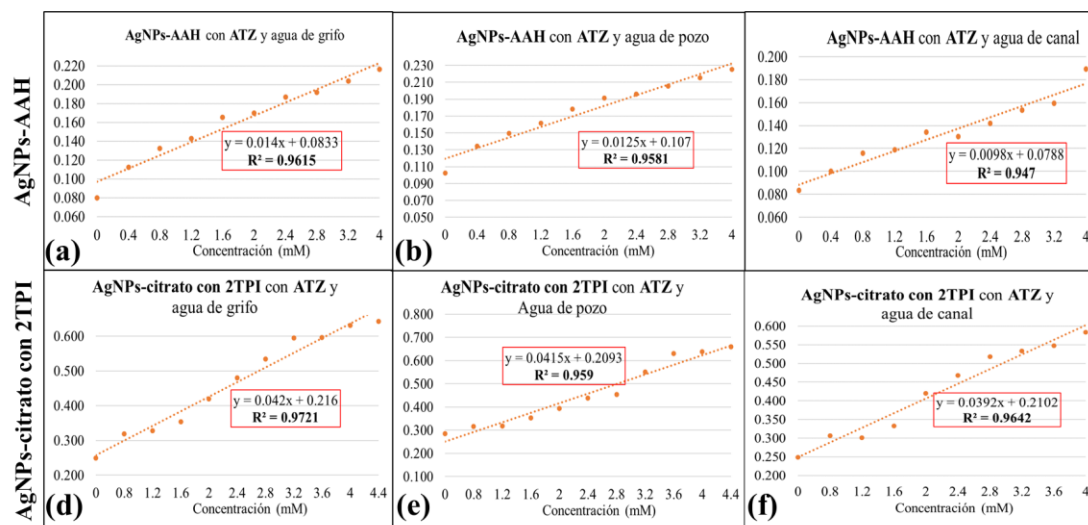


Figura 92. Espectros de UV-Vis de AgNPs-AAH (superior) y AgNPs-citrato/2TPI (inferior) en presencia de ATZ con muestras de agua de (a), (d) grifo, (b), (e) pozo y (c), (f) canal agrícola.

La **Tabla 5** muestra los límites de detección y de cuantificación para la **ATZ** con los sistemas **AgNPs-AAH** y **AgNPs-citrato/2TPI**.

Tabla 5. Límites de detección (LDD) y de cuantificación (LDC) obtenidos con los sistemas **AgNPs-AAH** y **AgNPs-citrato/2TPI** en presencia de **ATZ** con muestras de agua de grifo, pozo y canal agrícola.

Muestra	LDD (mM)	LDC (mM)
AgNPs-AAH		
Agua de grifo	0.991	3.303
Agua de pozo	1.037	3.456
Agua de canal agrícola	0.744	2.481
AgNPs-citrato/2TPI		
Agua de grifo	0.772	2.573
Agua de pozo	0.835	2.783
Agua de canal agrícola	1.111	3.702

Los LDD de **ATZ** sin muestras de agua fueron LDD = 0.043 mM para **AgNPs-AAH** y LDD = 0.173 mM con **AgNPs-citrato/2TPI**, comparándolos con los obtenidos con muestras reales, estos fueron superiores. Puede deberse a las interferencias de los elementos en las matrices de las muestras o la presencia del herbicida [18,41].

5 CONCLUSIONES

Se desarrollaron dos nuevos sensores colorimétricos para la detección de los herbicidas glifosato y atrazina en medio acuoso, a partir del ligando **AAH** y el compuesto **2TPI**. Ambos se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo, de ultravioleta-visible y microscopía electrónica de barrido. También, se obtuvieron los LDD y LDC de cada sistema, y se evaluó su efectividad empleando muestras de agua de grifo, pozo y canal agrícola.

Con respecto al primer sistema, se funcionalizaron nanopartículas de plata con el ácido 6-aminohexanoico por el método de reducción química, del cual:

- La dispersión obtenida fue de color amarillo, común en síntesis de **AgNPs**. Por espectroscopía de UV-Vis se observó una banda a 389 nm, correspondiente a la banda de plasmón superficial de las **AgNPs-citrato**. Una vez funcionalizadas con el ligando **AAH**, la BPS tiene un desplazamiento de 2 nm hacia el rojo ($\lambda = 391$ nm) y una ligera disminución en la absorbancia máxima, sin fluctuaciones con el paso del tiempo, lo que evidencia la estabilidad de las nanopartículas y cuyos cambios se deben a la formación del sistema **AgNPs-AAH**.
- Del análisis por espectroscopía de IR del compuesto **AAH** y del sistema de nanopartículas se obtuvieron resultados concordantes con la formación de las **AgNPs-AAH**, donde las principales diferencias estuvieron en los desplazamientos hacia frecuencias de vibraciones mayores en enlaces característicos del ligando (COO^- , $^+\text{NH}_3$, C-H, N-H, y C-N), lo que se atribuye a la rigidez del ligando al interactuar con la nanopartícula metálica. También se observa la señal de vibración que corresponde a los grupos O-H de las moléculas de citrato que ayudan a la estabilización de nanopartículas.
- De la curva de calibración obtenida con los datos de las absorbancias máximas se obtuvo un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.9978$, el cual es lo suficientemente aproximado a la unidad, por lo que el procedimiento llevado a cabo fue el adecuado.
- A su vez, en el análisis por microscopía electrónica de barrido se obtuvo evidencia de la formación de nanopartículas esféricas mayoritariamente dispersas con un diámetro de 17 ± 1 nm.

- En la evaluación del efecto del pH se demuestra una estabilidad para valores de pH = de 4 - 10, lo que indica las pruebas de detección para los herbicidas se pueden llevar a cabo en diferentes ambientes químicos.
- Mediante el sistema **AgNPs-AAH** es posible detectar y cuantificar tanto **GFT** como **ATZ** a bajas concentraciones en un tiempo corto (15 minutos) a pH = 4, debido a que los grupos funcionales que se forman en ambientes ácidos para ambos herbicidas favorecen la interacción con **AgNPs-AAH**. En el caso del **GFT** se observa un cambio de coloración de amarillo a naranja y por espectroscopía de UV-Vis es posible evaluar los desplazamientos en la banda de plasmón superficial que se observan en longitudes de onda de 391 a 401 nm. En la detección de la **ATZ**, la dispersión se torna de amarillo a marrón-rojizo en presencia del herbicida y la banda del plasmón superficial tiene un desplazamiento de 391 a 395 nm.

El análisis del segundo sistema, **AgNPs-citrato/2TPI**, se realizó siguiendo el método de reducción química, solo que en este caso la estabilización se alcanzó por la interacción entre los grupos funcionales del compuesto **2TPI** y las **AgNPs-citrato**.

- De la síntesis y estabilización se obtuvo una dispersión de tonalidad rojiza, lo que suele ocurrir en **AgNPs** con un comportamiento de la BPS similar al presentado en este sistema. Por medio de espectroscopía UV-Vis se observó que la banda de plasmón superficial de las **AgNPs-citrato** (H₂O/EtOH, 100:40, v/v, 140 mL) presenta un desplazamiento hipsocrómico de 2 nm al interaccionar con el compuesto **2TPI** y después de 18 h la BPS se estabiliza al recorrerse 4 nm hacia el rojo (389 nm), lo que confirmó la formación y estabilidad de las **AgNPs-citrato/2TPI**.
- La curva de calibración tuvo un valor de $R^2 = 0.9972$, el cual es lo suficientemente cercano a la unidad, dando confiabilidad del sistema.
- Por microscopía electrónica de barrido fue posible analizar que las nanopartículas tenían un tamaño promedio de 24 ± 3 nm, lo cual coincide con lo reportado en la literatura para **AgNPs** esféricas con un tamaño menor a 30 nm.
- Al evaluar la dispersión en distintos valores de pH se observó una precipitación de la BPS en ambientes ácidos (pH = 4 - 6), lo cual se apreció a simple vista al tener

cambios de color gris. Sin embargo, a $\text{pH} = 7 - 10$ la dispersión se mantuvo completamente estable.

- Por medio de este sensor colorimétrico también es posible detectar y cuantificar los herbicidas **GFT** y **ATZ** con un tiempo de reacción de 15 min, a $\text{pH} = 8$. Al detectar el **GFT** ocurre un cambio de color de rojo a café y un desplazamiento en la longitud de onda de la banda de plasmón superficial de 3 nm hacia el rojo, así como un incremento en la absorbancia. En la detección de la **ATZ** ocurre un cambio de color similar al anterior, pero en este caso con un desplazamiento de 4 nm hacia el rojo.

Para la detección del herbicida **GFT** se obtuvieron:

- Con el sistema **AgNPs-AAH** un LDD = 0.4165 mM y un LDC = 1.3885 mM.
- Con el sistema **AgNPs-citrato/2TPI** un LDD = 0.8736 mM y LDC = 2.9122 mM.

Para la detección del herbicida **ATZ** se obtuvieron:

- Con el sistema **AgNPs-AAH** un LDD = 43.9657 μM y un LDC = 146.5522 μM .
- Con el sistema **AgNPs-citrato/2TPI** un LDD = 0.173 mM y LDC = 0.5769 mM.

Si bien, en ambos casos los límites obtenidos se encuentran por encima de los ya reportados, tienen la ventaja que los métodos de síntesis empleados en nuestro grupo de trabajo son más sencillos y de detección rápida (15 min) a $\text{pH} = 4$ y $\text{pH} = 8$ para los sistemas **AgNPs-AAH** y **AgNPs-citrato/2TPI**, respectivamente; lo que sugiere que los métodos empleados podrían ser utilizados para la detección de los herbicidas *in situ*.

Fue posible detectar de manera eficiente **GFT** y **ATZ** con los sistemas **AgNPs-AAH** y **AgNPs-citrato/2TPI** con muestras de agua de grifo, pozo y canal agrícola.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. del estado de M. Secretaría del medio ambiente. "Glosario Definición, Agricultura". Fecha de acceso: 02/15/2023. Disponible en: <http://www.sadsma.cdmx.gob.mx:9000/datos/glosario-definicion/Agricultura#:~:text=La agricultura se define como,cría y desarrollo de ganado.>
- [2] FAO. "*Eliminación de grandes cantidades de plaguicidas en desuso en los países en desarrollo*". 1–55, 1996.
- [3] J. Brier & J. Lia dwi. "Uso y regulación de herbicidas en México". *Cent. Estud. para el Desarro. Rural Sustentable y la Soberanía Aliment.* 21(1) 1–9, 2020.
- [4] H. C. Steinrücken & N. Amrhein. "The herbicide glyphosate is a potent inhibitor of 5-enolpyruvyl-shikimic acid-3-phosphate synthase". *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 94(4) 1207–1212, 1980.
- [5] IARC Monographs. "Q&A on Glyphosate," 33(1). 2015–2017, , 2016. [Online]. Available: https://www.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/11/QA_Glyphosate.pdf
- [6] IARC. "*Glyphosate Evaluation*", 112. 321–412, 2015. [Online]. Available: http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol112/mono112-10.pdf%0Ahttps://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/2016/glyphosate_IARC2016.php
- [7] C. Benbrook *et al.* "Genotoxicity assays published since 2016 shed new light on the oncogenic potential of glyphosate-based herbicides". *Agrochemicals.* 2(1) 47–68, 2023.
- [8] E. Scribner *et al.* "Concentrations of glyphosate, its degradation product, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate in ground- and surface-water, rainfall, and soil samples collected in the United States, 2001–06," 2007.
- [9] MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA Y EL RETO DEMOGRÁFICO. "Glifosato y AMPA en aguas continentales.," 2023.
- [10] R. Labrada *et al.* "*Manejo de malezas para países en desarrollo*", 82(3). 226–280, 2004. [Online]. Available: <http://www.scielo.org.mx/pdf/rmbiodiv/v82n3/v82n3a25.pdf%5Cnhttps://www.crops.org/publications/cs/abstracts/42/3/978a%5Cnhttp://www.fao.org/docrep/t1147s/t1147s00.htm#Contents>
- [11] N. Rodríguez González. "Determinación de triazinas en medio marino," 2016.
- [12] Procuraduría Federal del Consumidor. "Atrazina, un herbicida tóxico". Disponible en: <https://www.gob.mx/profeco/es/articulos/atrazina-un-herbicida-toxico?idiom=es#:~:text=Efectos en la salud,%2C mamas y útero%2C principalmente.>
- [13] V. N. Mehta *et al.* "Ligand chemistry of gold, silver and copper nanoparticles for visual read-out assay of pesticides: A review". *TrAC - Trends Anal. Chem.* 153(1)

- 116607, 2022.
- [14] A. Roucoux *et al.* "Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts?". *Chem. Rev.* 102(10) 3757–3778, 2002.
- [15] E. Márquez *et al.* "Las nanopartículas y sus aplicaciones Biomédicas". 13–14, 2021.
- [16] M. Quintili. "Nanociencia y nanotecnología... un mundo pequeño". *Cent. Estud. en Diseño y Comun.* 42(1) 125–155, 2012.
- [17] D. Cruz *et al.* "Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda". *ACI Av. en Ciencias e Ing.* 6(1) 67–78, 2014. [Online]. Available: <http://revistas.usfq.edu.ec/index.php/avances/article/view/160/162>
- [18] D. Skoog *et al.* "Principio de análisis instrumental". Cengage Learning. Sexta edic. D.F., México, 132–153, 2008.
- [19] Y. Aguilar Molina. "Propiedades plasmónicas de nanopartículas de plata para aplicaciones en energía solar," 2016.
- [20] R. E. De Goes *et al.* "Tuning of Citrate-Stabilized Laser Ablated Silver Nanoparticles for Glyphosate Detection". *IEEE Sens. J.* 20(4) 1843–1850, 2020.
- [21] L. Mikac *et al.* "Comparison of Glyphosate Detection by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Using Gold and Silver Nanoparticles at Different Laser Excitations". *Molecules.* 27(18) 1–14, 2022.
- [22] X. Liu *et al.* "A label-free electrochemical immunosensor based on gold nanoparticles for direct detection of atrazine". *Sensors Actuators, B Chem.* 191 408–414, 2014.
- [23] A. Báez-Castro *et al.* "Novel synthesis, structural analysis, photophysical properties and theoretical study of 2,4,5-tris(2-pyridyl)imidazole". *J. Mol. Struct.* 1099(1) 126–134, 2015.
- [24] K. A. Rawat *et al.* "Mg²⁺ ion as a tuner for colorimetric sensing of glyphosate with improved sensitivity: Via the aggregation of 2-mercapto-5-nitrobenzimidazole capped silver nanoparticles". *RSC Adv.* 6(53) 47741–47752, 2016.
- [25] L. De Carvalho Seixas Costa *et al.* "Detection of Glyphosate in Water with Photonic-Tailored Silver Nanoparticles". *Sbfot. IOPC 2022 - Sbfot. Int. Opt. Photonics Conf.* 2022.
- [26] G. B. Hong *et al.* "Colorimetric Detection of 1-Naphthol and Glyphosate Using Modified Gold Nanoparticles". *Sustain.* 14(17) 1–16, 2022.
- [27] G. Liu *et al.* "Colorimetric sensing of atrazine in rice samples using cysteamine functionalized gold nanoparticles after solid phase extraction". *Anal. Methods.* 8(1) 52–56, 2016.
- [28] B. Zhao *et al.* "Rapid determination of atrazine in apple juice using molecularly imprinted polymers coupled with gold nanoparticles-colorimetric/SERS dual chemosensor". *Food Chem.* 276(1) 366–375, 2018.
- [29] A. Prukjareonchook *et al.* "A selective and sensitive colorimetric method for semi-automated solid-phase extraction of atrazine in environmental water samples".

- Microchem. J.* 186(1) 108326, 2023.
- [30] S. Briceño & C. Reinoso. "CoFe₂O₄-chitosan-graphene nanocomposite for glyphosate removal". *Environ. Res.* 212(February) 1–9, 2022.
- [31] P. Torres-Lozada *et al.* "Applicability of UV absorbance as an indicator of Atrazine presence into risk management of water supply watersheds". *Ing. y competitividad.* 23(2) 2–13, 2021.
- [32] A. Báez-Castro *et al.* "Heteroleptic Cu(I) complexes containing polypyridyl ligands and triphenylphosphine: Synthesis, structure, photophysical properties, DFT studies and applications in co-sensitized solar cells". *Inorganica Chim. Acta.* 466 486–496, 2017.
- [33] L. Cornejo. "La revolución nanotecnológica en los nuevos materiales. Un reto tecnológico para el siglo XXI," 2015. [Online]. Available: https://www.nuevatecnologiasymateriales.com/wp-content/uploads/edd/2015/06/Revolucion_Nanotecnologica.pdf <https://nuevatecnologiasymateriales.com/resonancia-del-plasmon-de-la-superficie-rps-propiedades-optoelectronicas/> <https://nuevatecnologiasymat>
- [34] K. A. Altammar. "A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges". *Front. Microbiol.* 14(1) 1–20, 2023.
- [35] S. Botasini. "Nanopartículas y desarrollo de un sensor colorimétrico," 2016.
- [36] J. Macanás *et al.* "Preparation and characterization of polymer-stabilized metal nanoparticles for sensor applications". *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 203(6) 1194–1200, 2006.
- [37] E. M. Fernández & L. C. Balbás. "GGA versus van der Waals density functional results for mixed gold/mercury molecules and pure Au and Hg cluster properties". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13(46) 20863–20870, 2011.
- [38] G. V Ramesh & T. P. Radhakrishnan. "Supporting Information A Universal Sensor for Mercury (Hg , Hg I , Hg II) Based on Silver Nanoparticle-Embedded Polymer Thin Film Standard reduction potentials for mercury and silver". *ACCS Appl. Mater. Interface.* 3(4) 988–994, 2011.
- [39] Y. Du *et al.* "Surface-enhanced raman scattering chip for femtomolar detection of mercuric ion (II) by ligand exchange". *Anal. Chem.* 85(6) 3160–3165, 2013.
- [40] N. Vasimalai *et al.* "Ultrasensitive fluorescence-quenched chemosensor for Hg(II) in aqueous solution based on mercaptothiadiazole capped silver nanoparticles". *J. Hazard. Mater.* 213–214(1) 193–199, 2012.
- [41] D. Skoog *et al.* "*Fundamentos de Química Analítica*", 14. Cengage Learning. Ninth edit. 1–5, 2003.
- [42] T. L. Brown *et al.* "*Química la ciencia central*". 12va. 1204, 2014.
- [43] J. Li *et al.* "Functionalized gold and persistent luminescence nanoparticle-based ratiometric absorption and TR-FRET nanoplatfrom for high-throughput sequential detection of l-cysteine and insulin". *Nanoscale.* 10(31) 14931–14937, 2018.

- [44] J. Luis *et al.* "Nanoestructuras metálicas y su resonancia de plasmones superficial". *Cienc. Lat. Rev. Científica Multidiscip.* 6(1) 15274–15287, 2021.
- [45] D. Pavia *et al.* "Introduction to spectroscopy". Cengage Learning. Cuarta. 15–30, 2009.
- [46] P. E. Tippens. "Física, conceptos y aplicaciones", 11(1). Mc Graw Hill. Séptima ed. 266–268, 2018. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-59379-1%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-420070-8.00002-7%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.ab.2015.03.024%0Ahttps://doi.org/10.1080/07352689.2018.1441103%0Ahttp://www.chile.bmw-motorrad.cl/sync/showroom/lam/es/>
- [47] J. Renau-piqueras & M. Faura. *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido*, (1965).
- [48] C. R. Brundle *et al.* "Encyclopedia of materials characterization". Materials characterization series. Primera. 70–90, 1992. [Online]. Available: <https://es.slideshare.net/slideshow/encyclopedia-of-materials-characterization/21233620#97>
- [49] M. González & L. Montaña. "La espectroscopia y su tecnología: Un repaso histórico y su importancia para el siglo XXI". *Am. J. Phys. Educ.* 9(4) 1–14, 2015.
- [50] S. L. D'Souza *et al.* "Ascorbic acid functionalized gold nanoparticles as a probe for colorimetric and visual read-out determination of dichlorvos in environmental samples". *Anal. Methods.* 6(22) 9007–9014, 2014.
- [51] S. K. Menon *et al.* "Ultrasensitive and specific detection of dimethoate using a p-sulphonato-calix[4]resorcinarene functionalized silver nanoprobe in aqueous solution". *RSC Adv.* 3(27) 10623–10627, 2013.
- [52] P. Mondal & J. L. Yarger. "Synthesis and characterization of 1 H-imidazole-4,5-dicarboxylic acid-functionalized silver nanoparticles: Dual colorimetric sensors of Zn²⁺ and homocysteine". *ACS Omega.* 7(37) 33423–33431, 2022.
- [53] G. R. Franchini. "Análisis estructural y funcional de macromoléculas". 406, 2020.
- [54] M. J. López López. "Enlaces químicos, fuerzas intermoleculares y su relación con Ciencias de la Tierra," 2017.
- [55] J. Martínez & C. Iriondo. "Fuerzas Intermoleculares". *Univ. Del País Vasco.* 1–11, 2013.
- [56] C. Sabido *et al.* "Adaptación de un micrométodo espectrofotométrico para determinación de fósforo en hueso". *Rev. Latinoam. química.* 38(1) 113–122, 2010. [Online]. Available: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-59432010000200005&lng=es&nrm=iso
- [57] JMP Statistical Discovery LLC. "Coeficiente de correlación". Disponible en: https://www.jmp.com/es_mx/statistics-knowledge-portal/what-is-correlation/correlation-coefficient.html
- [58] I. Quino *et al.* "Determinación del límite de detección instrumental (LDI) y límite de

- cuantificación instrumental (LCI) en elementos traza de agua". *Rev. Boliv. Química*. 24(1) 53–57, 2007.
- [59] V. N. Mehta *et al.* "Simple and sensitive colorimetric sensing of Cd²⁺ ion using chitosan dithiocarbamate functionalized gold nanoparticles as a probe". *Sensors Actuators, B Chem.* 220(1) 850–858, 2015.
- [60] S. Patel *et al.* "Recent development in nanomaterials fabricated paper-based colorimetric and fluorescent sensors: A review". *Trends Environ. Anal. Chem.* 31 e00136, 2021.
- [61] J. R. Bhamore *et al.* "Molecular assembly of 3-mercaptopropionic acid and guanidine acetic acid on silver nanoparticles for selective colorimetric detection of triazophos in water and food samples". *Sensors Actuators, B Chem.* 233(1) 486–495, 2016.
- [62] K. Shrivastava *et al.* "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.
- [63] R. Bala *et al.* "A supersensitive silver nanoprobe based aptasensor for low cost detection of malathion residues in water and food samples". *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 196(1) 268–273, 2018.
- [64] N. Kumar *et al.* "Colorimetric detection of melamine in milk by citrate-stabilized gold nanoparticles". *Anal. Biochem.* 456(1) 43–49, 2014.
- [65] J. Y. Cheon & W. H. Park. "Green synthesis of silver nanoparticles stabilized with mussel-inspired protein and colorimetric sensing of lead(II) and copper(II) ions". *Int. J. Mol. Sci.* 17(12) 1–10, 2016.
- [66] K. Zúñiga *et al.* "Nanomaterial-Based Sensors for the Detection of Glyphosate". *Water (Switzerland)*. 14(2436) 1–40, 2022.
- [67] J. Sun *et al.* "A simple, label-free AuNPs-based colorimetric ultrasensitive detection of nerve agents and highly toxic organophosphate pesticide". *Biosens. Bioelectron.* 28(1) 152–157, 2011.
- [68] C. Loganathan *et al.* "Chain-like 2-amino-4-thiazoleacetic acid tethered AuNPs as colorimetric and spectrophotometric probe for organophosphate pesticide in water and fruit samples". *Microchem. J.* 168(1) 1–7, 2021.
- [69] L. Orta Arrazcaeta. "Contaminación de las aguas por plaguicidas químicos". *Fitosanidad*. 6(3) 55–62, 2002.
- [70] A. Martínez Arroyo & A. Gavilán García. "Diagnóstico sobre la contaminación por plaguicidas en agua superficial, agua subterránea y suelo". *Inst. Nac. Ecol. y Cambio Climático*. 1(1) 37, 2019.
- [71] Y. Zhu *et al.* "Determination of glyphosate by ion chromatography". *J. Chromatogr. A*. 850(1–2) 297–301, 1999.
- [72] Conacyt. "Expediente científico sobre el glifosato y los cultivos GM," *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología*, (1). 31, , 2020. [Online]. Available: https://www.conacyt.gob.mx/images/ciencia_sociedad/Dossier_formato_glifosato_.p

df

- [73] A. Valavanidis. "Glyphosate : the World's Most Widely Used Herbicide". *Can. Assoc. Physicians Environ.* (March) 2018. [Online]. Available: <http://chem-tox-ecotox.org/wp-content/uploads/2018/03/GLYPHOSATE-REVIEW-12-3-2018-1.pdf>
- [74] U.S. EPA. "Consumer factsheet on: glyphosate," *National Primary Drinking Water Regulations*. 2–5, .
- [75] J. Mayorga. "Glifosato en México: ¿por qué el gobierno pospuso su prohibición?". Disponible en: <https://es.mongabay.com/2024/04/glifosato-mexico-gobierno-pospuso-su-prohibicion/#:~:text=En 2019%2C el gobierno mexicano,31 de marzo de 2024.>
- [76] M. L. Larter *et al.* "Synthesis of racemic cis and trans 2,4,5-tripyridylimidazolines". *Tetrahedron Lett.* 39(27) 4785–4788, 1998.
- [77] S. K. Kailasa *et al.* "Influence of ligand chemistry on silver nanoparticles for colorimetric detection of Cr³⁺ and Hg²⁺ ions". *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 195(1) 120–127, 2018.
- [78] A.-Y. Delgado-Zavala. ""Síntesis y Funcionalización de nanopartículas de plata para la determinación de iones en medio acuoso"," Universidad Autónoma de Sinaloa, 2020.
- [79] Lifeder. "Nitrato de plata (AgNO₃): estructura, propiedades, usos, toxicidad". Disponible en: <https://www.lifeder.com/nitrato-de-plata/>
- [80] F. A. M. Alahdal *et al.* "Ultrafast fluorescent detection of hexavalent chromium ions, catalytic efficacy and antioxidant activity of green synthesized silver nanoparticles using leaf extract of *P. austroarabica*". *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 17(1) 1–12, 2022.
- [81] J. S. McConnell *et al.* "Ultraviolet Spectra of Acetic Acid, Glycine, and Glyphosate". *J. Ark. Acad. Sci.* 47(19) 73–76, 1993.
- [82] L. Cornejo. "Resonancia del plasmón de la superficie (RPS); propiedades optoelectrónicas". Disponible en: <https://nuevatecnologiasymateriales.com/resonancia-del-plasmon-de-la-superficie-rps-propiedades-optoelectronicas/>
- [83] S. J. Weiner *et al.* "A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins". *J. Am. Chem. Soc.* 106(3) 765–784, 1984.
- [84] E. W. Group. "EWG's tap water database — 2021 update". Fecha de acceso: 04/01/2024. Disponible en: <https://www.ewg.org/tapwater/reviewed-atrazine.php#:~:text=What are the health guidelines,atrazine in treated tap water.>