

Synthesis of silver nanoparticles using aqueous tejocote extracts as reducing and passivating agent

Síntesis de nanopartículas de plata con extractos acuosos de tejocote como agente reductor y pasivante

Elba Ronquillo-de Jesús^{1*}; Miguel Angel Aguilar-Méndez²; Patricia López-Perea¹; José Guzmán-Mendoza²; Victoriano Hernández-Martínez¹; Nathaly Quiroz-Reyes²; Miguel Angel Cruz-Hernández³; Marineth Ortiz-Balderas¹

¹Universidad Politécnica de Francisco I. Madero, Dirección de Ingeniería Agroindustrial, Domicilio conocido, Tepatepec, Hidalgo, C. P. 42660, MÉXICO.

²Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. Legaria núm. 694, col. Irrigación, Ciudad de México, C. P. 11500, MÉXICO.

³Colegio de Postgraduados. Carretera México-Texcoco km 36.5, Montecillo, Texcoco, México, C. P. 56230, MÉXICO.

*Corresponding author: eronquillo@upfm.edu.mx, tel. 01 (738) 724 1174 ext. 165.

Abstract

Introduction: Biosynthesis has emerged as an option for obtaining nanometric materials due to the need to use more environmentally-friendly synthesis methods.

Objective: To synthesize silver nanoparticles (Ag NPs) with aqueous *Crataegus gracilior* Phipps (tejocote) bark extract as precursor.

Methodology: Ag NPs were synthesized with AgNO₃ and aqueous *Crataegus gracilior* bark extracts, and later characterized by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). In addition, their size distribution and zeta potential were obtained.

Results: The presence of Ag NPs reached maximum values at concentrations of 10 % (w/v). Mostly spherical nanoparticles were found in the range of 20 to 50 nm in size. FTIR confirmed the stabilization of the nanoparticles through their interactions with functional groups of carbohydrates and proteins. XRD and TEM results were explained by their face-centered cubic (FCC) structure with a size of 26 nm, a mean hydrodynamic diameter of 108 nm and polydispersity index of 0.24. The zeta potential values in the dispersions were -21.9 ± 5.11 mV, denoting colloidal stability.

Limitations of the study: The characteristics of the nanoparticles obtained are only valid under the following synthesis conditions: 10 % (w/v) solids and pH 10.

Originality: A non-reported plant material was used, capable of acting as a reducing and passivating agent of silver nanoparticles.

Conclusions: Biosynthesis of Ag NPs with tejocote extract is an efficient, low-cost and environmentally-friendly method.

Resumen

Introducción: La biosíntesis ha surgido como una opción para obtener materiales nanométricos debido a la necesidad de utilizar métodos de síntesis más amigables con el ambiente.

Objetivo: Sintetizar nanopartículas de plata (NPs Ag) con extracto acuoso de corteza de *Crataegus gracilior* (tejocote) como precursor.

Metodología: Se sintetizaron NPs Ag con AgNO₃ y extractos acuosos de corteza de *Crataegus gracilior*, posteriormente se caracterizaron mediante espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de rayos X (XRD), además se obtuvo su distribución de tamaño y potencial zeta.

Resultados: La presencia de NPs Ag alcanzó los valores máximos a concentraciones de 10 % (m/v). Se encontraron nanopartículas mayormente esféricas en el rango de 20 a 50 nm de tamaño. La FTIR confirmó la estabilidad de las nanopartículas mediante su interacción con grupos funcionales de carbohidratos y proteínas. Los resultados de XRD y MET se explicaron por su fase cúbica centrada en las caras (FCC) con tamaño de 26 nm, diámetro hidrodinámico medio de 108 nm e índice de polidispersidad de 0.24. Los valores del potencial zeta en las dispersiones fueron -21.9 ± 5.11 mV, denotando estabilidad coloidal.

Limitaciones del estudio: Las características de las nanopartículas obtenidas solo son válidas bajo las siguientes condiciones de síntesis: 10 % (m/v) de sólidos y pH de 10.

Originalidad: Se utilizó un material vegetal no reportado capaz de actuar como agente reductor y pasivante de nanopartículas de plata.

Conclusiones: La biosíntesis de NPs Ag con extracto de tejocote es un método eficiente, de bajo costo y amigable con el ambiente.

Keywords: metal nanoparticles, biosynthesis, *Crataegus gracilior*, characterization.

Palabras clave: nanopartículas metálicas, biosíntesis, *Crataegus gracilior*, caracterización.

Please cite this article as follows (APA 6): Ronquillo-de Jesús, E., Aguilar-Méndez, M. A., López-Perea P., Guzmán-Mendoza, J., Hernández-Martínez, V., Quiroz-Reyes, N., Cruz-Hernández, M. A., & Ortiz-Balderas, M. (2018). Synthesis of silver nanoparticles using aqueous tejocote extracts as reducing and passivating agent. *Ingeniería Agrícola y Biosistemas*, 10(2), 67–75. doi: 10.5154/r.inagbi.2017.12.018

Received: December 19, 2017 / Accepted: August 02, 2018



Ingeniería Agrícola
y Biosistemas

www.chapingo.mx/revistas/inagbi

Introduction

Silver nanoparticles (Ag NPs) have been extensively studied because of their unique optical, magnetic, electrical, and catalytic properties, with applications in pharmacology, medicine, food processing, and agriculture (Luo, Zhang, Zeng, Zeng, & Wang, 2005; Petica, Gavriiliu, Lungu, Buruntea, & Panzaru, 2008; Sondi & Salopek-Sondi, 2004). The synthesis of Ag NPs can be achieved by several methods, including chemical reduction, electrochemical reduction, UV-radiation, photochemical reduction, and ultrasonic assisted, microwave, and laser ablation (Kumar, Smita, Cumbal, & Debut, 2017; Mahendran & Ranjitha-Kumari, 2016). These processes usually have a high cost and involve use of organic solvents and toxic reducing agents such as sodium borohydride and N,N-dimethyl formamide (Raja, Ramesh, & Thivaharan, 2017).

On the other hand, biological synthesis has emerged as a new option for obtaining nanoscale materials, primarily as a result of the increasing need to use environmentally-friendly synthetic methods. Biosynthesis involves the use of microorganisms (bacteria, yeasts, fungi) or plant extracts to achieve the reduction of metal ions, including silver, gold and copper (Basavaraja, Balaji, Lagashetty, Rajasab, & Venkataraman, 2008; Bradley, Schmid, Shevchenko, & Weller, 2004; He et al., 2007; Sastry, Ahmad, Khan, & Kumar, 2003; Vigneshwaran et al., 2007).

Of particular interest herein is that the use of plant extracts acting as reducing agents may provide a quick way of preparing nanoparticles. Examples include the synthesis of metal nanoparticles using as reducing or passivating agents extracts of coriander (Narayanan & Sakthivel, 2008), lemon verbena (Cruz et al., 2010), orange peel (Kaviya, Santhanalakshmi, Viswanathan, Muthumary, & Srinivasan, 2011), or banana peel (Bankar, Joshi, Kumar, & Zinjarde, 2010).

Crataegus spp., a Mexican plant commonly known as tejocote, has medicinal, industrial and ornamental uses (Nieto-Ángel, Pérez-Ortega, Núñez-Colín, Martínez-Solís, & González-Andrés, 2009). The *Crataegus gracilior* plant extract contains a high percentage of pectin, which is composed mainly of D-galacturonic acid and, in less proportion, D-galactose, L-arabinose, D-xylose and L-rhamnose. In Ag NP synthesis, pectin forms polymer networks in which silver nanoparticles are embedded, also acting as a reducing agent and silver ion protector (Krivorotova et al., 2016; Zahran, Ahmed, & El-Rafie, 2014; Zainudin, Wong, & Hamdan, 2018). To our knowledge, however, this has never been addressed in the literature. Therefore, the objective of the present study was to synthesize Ag NPs using aqueous *Crataegus gracilior* bark extract as precursor.

Introducción

Las nanopartículas de plata (NPs Ag) han sido estudiadas ampliamente debido a sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas únicas, con aplicaciones en farmacología, medicina, procesamiento de alimentos y agricultura (Luo, Zhang, Zeng, Zeng, & Wang, 2005; Petica, Gavriiliu, Lungu, Buruntea, & Panzaru, 2008; Sondi & Salopek-Sondi, 2004). La síntesis de NPs Ag se puede realizar mediante reducción química, electroquímica y fotoquímica, radiación UV, ablación láser, síntesis asistida por ultrasonido y microonda, entre otros (Kumar, Smita, Cumbal, & Debut, 2017; Mahendran & Ranjitha-Kumari, 2016). Dichos procesos suelen tener un costo elevado e implican el uso de disolventes orgánicos y agentes reductores tóxicos, como el borohidruro de sodio y la N,N-dimetilformamida (Raja, Ramesh, & Thivaharan, 2017).

Por otro lado, la síntesis biológica ha surgido como una opción nueva para obtener materiales a nanoescala, principalmente como resultado de la necesidad creciente de utilizar métodos de síntesis amigables con el ambiente. La biosíntesis implica el uso de microorganismos (bacterias, levaduras, hongos) o extractos vegetales para lograr la reducción de iones metálicos, incluyendo plata, oro y cobre (Basavaraja, Balaji, Lagashetty, Rajasab, & Venkataraman, 2008; Bradley, Schmid, Shevchenko, & Weller, 2004; He et al., 2007; Sastry, Ahmad, Khan, & Kumar, 2003; Vigneshwaran et al., 2007).

Es de particular interés que los extractos de plantas que actúan como agentes reductores pueden proporcionar una vía rápida para la preparación de nanopartículas. Algunos ejemplos incluyen la síntesis de nanopartículas metálicas que utilizan extractos de cilantro (Narayanan & Sakthivel, 2008), cedrón (Cruz et al., 2010), cáscara de naranja (Kaviya, Santhanalakshmi, Viswanathan, Muthumary, & Srinivasan, 2011) o cáscara de plátano (Bankar, Joshi, Kumar, & Zinjarde, 2010) como agentes reductores o pasivantes.

Crataegus spp. es una planta mexicana conocida como tejocote, que posee propiedades medicinales, además de tener usos industriales y ornamentales (Nieto-Ángel, Pérez-Ortega, Núñez-Colín, Martínez-Solís, & González-Andrés, 2009). El extracto vegetal de *Crataegus gracilior* contiene un porcentaje alto de pectina, compuesta principalmente de ácido D-galacturónico y, en menor proporción, D-galactosa, L-arabinosa, D-xilosa y L-ramnososa. En la síntesis de NPs Ag, la pectina forma redes poliméricas en las que dichas nanopartículas se embeben, además actúa como agente reductor y protector de iones de plata (Krivorotova et al., 2016; Zahran, Ahmed, & El-Rafie, 2014; Zainudin, Wong, &

Materials and methods

Ag NPs were synthesized using silver nitrate (AgNO_3 , > 99.8 %, Sigma-Aldrich®, St Louis, MO, USA) as precursor and aqueous tejocote bark extracts as reducing and passivating agent. Deionized water ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$; Easypure II, Thermo Scientific™, Spain) was used throughout the experiments and sodium hydroxide (NaOH) was used to adjust the pH.

For the synthesis, 100 mL of aqueous tejocote bark extract were placed in a round-bottomed flask, where the pH was adjusted with 0.1 M HCl and 0.1M NaOH. Then, the solution was heated to 75 °C under constant stirring. When the desired temperature was reached, 10 mL of 0.1 M AgNO_3 were added. The final mixture was stirred for 30 min at the same temperature. Preliminary analyses were conducted at solid concentrations of 1, 5, and 10 % (w/v) and pH_0 6, 8, and 10. Samples with a 10 % solid concentration and pH 10 contained the smallest and most stable nanoparticles.

Characterization of nanoparticles

Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). Optical absorption spectra for Ag NP suspensions were obtained using a Cary 50 spectrophotometer (Varian®, USA). Ag NP suspensions were diluted at a 5:1 ratio with deionized water ($18 \mu\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) prior to analysis. Deionized water was used as a reference.

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The Ag NP suspension was centrifuged at 13000 rpm (Sigma 2-16, Sigma Laborzentrifugen GmbH®, Germany) and subsequently dried at room temperature. Dried powdered plant material and Ag NPs were separately mixed with KBr at a 1:10 ratio to form pellets. The spectra were recorded using a spectrometer (Spectrum One, Perkin Elmer®, USA), with a 4000 to 400 cm^{-1} frequency range.

Transmission Electron Microscopy (TEM). Ag NPs were examined in a JEM-2010 microscope (JEOL®, Japan) operating at 200 kV and 115 μA , for which a single drop of the colloidal solution was placed on a 200-mesh carbon-coated copper grid (Electron Microscopy Sciences, USA). Additionally, the selected area electron diffraction (SAED) was obtained at a wavelength of 0.0025 nm and a camera length of 20 cm. Average size and size distribution values were obtained by analyzing 150 particles, using PhotoImpact 11 software (Ulead Systems®, USA).

X-ray diffraction (XRD). It was performed in a D8 Advance diffractometer (Bruker®, Germany). The patterns were recorded by $\text{CuK}\alpha$ (1.54 \AA) with a copper monochromator. The scanning of Ag NPs was done in a region of 2θ from 5 to 90° at $0.05^\circ/10 \text{ s}$.

Hamdan, 2018). Sin embargo, hasta donde se sabe, esto no se ha abordado en la literatura. Por ello, el objetivo del presente estudio fue sintetizar NPs Ag con extracto acuoso de corteza de *Crataegus gracilior* como precursor.

Materiales y métodos

Las NPs Ag se sintetizaron a partir de nitrato de plata (AgNO_3 > 99.8 %, Sigma-Aldrich®, EUA) como precursor, y extractos acuosos de corteza de tejocote como agente reductor y pasivante. Se utilizó agua desionizada ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$; Easypure II, Thermo Scientific™, España) durante los experimentos e hidróxido de sodio (NaOH) para ajustar el pH.

Para la síntesis se colocaron 100 mL de extracto acuoso de corteza de tejocote en un matraz de fondo redondo, donde se ajustó el pH con HCl al 0.1 M e NaOH al 0.1 M. Posteriormente, la solución se calentó a 75 °C bajo agitación constante; cuando alcanzó la temperatura deseada, se agregaron 10 mL de AgNO_3 al 0.1 M. La mezcla continuó en agitación durante 30 min a la misma temperatura. Se realizaron análisis preliminares a concentraciones de sólidos de 1, 5 y 10 % (m/v), y pH_0 de 6, 8 y 10. Las muestras al 10 % de sólidos y pH de 10 presentaron las nanopartículas más pequeñas y estables.

Caracterización de las nanopartículas

Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis). Los espectros de absorción óptica para las suspensiones de NPs Ag se obtuvieron con un espectrofotómetro (Cary 50, Varian®, EUA), para lo cual las suspensiones de nanopartículas se diluyeron 1:5 con agua desionizada ($18 \mu\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) previo análisis. Como referencia se utilizó agua desionizada.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La suspensión de NPs Ag se centrifugó (Sigma 2-16, Sigma Laborzentrifugen GmbH®, Alemania) a 13000 rpm; posteriormente, el precipitado se secó a temperatura ambiente. El material vegetal en polvo y las NPs Ag se mezclaron por separado con KBr en una proporción 1:10 para formar pastillas. Los espectros se registraron con un espectrómetro (Spectrum One, Perkin Elmer®, EUA), en un rango de frecuencia de 4000 a 400 cm^{-1} .

Microscopía electrónica de transmisión (MET). Las NPs Ag se examinaron en un microscopio JEM-2010 (JEOL®, Japón), operando a 200 kV y 115 μA , para lo cual se colocó una sola gota de la solución coloidal en una rejilla de cobre de 200 mesh recubierta de carbono (Electron Microscopy Sciences, EUA). Adicionalmente, se obtuvo la difracción de electrones del área seleccionada (SAED) a una longitud de onda de 0.0025 nm y distancia de cámara de 20 cm. Los valores de tamaño promedio

Determination of zeta potential and size distribution. The hydrodynamic diameter and polydispersity index of the nanoparticles were determined by dynamic light scattering (DLS) and zeta potential (ZS ZEN3600, Malvern Instruments®, UK). Measurements were performed in triplicate, with each measurement conducted using 1 mL of suspension at room temperature (25 °C). The calculations of electrophoretic mobility were automatically converted into zeta potential values, based on the Smoluchowski model; ten readings were obtained to calculate the average electrical charge.

Results and discussion

UV-Vis. After the addition of AgNO_3 to the extract solution, the color of the solution changed from colorless to brown indicating the formation of silver nanoparticles. It is highly possible that pectin, hydrolysable tannins, polyphenols and flavonoids present in the tejocote extract have acted as reducing agents to produce Ag^0 . Maximum absorbance values for Ag NP with tejocote extracts suspensions were obtained (10 % w/v) at 500 nm.

The position and shape of the absorption band for a surface plasmon depend on particle size and shape: increases in size cause the absorption band to shift towards higher wavelengths (Slistan-Grijalva et al., 2008). Based on the spectral signals obtained (Mitra & Bhaumik, 2007), nanoparticles obtained with the tejocote extracts presented an average size ≤ 30 nm (Figure 1).

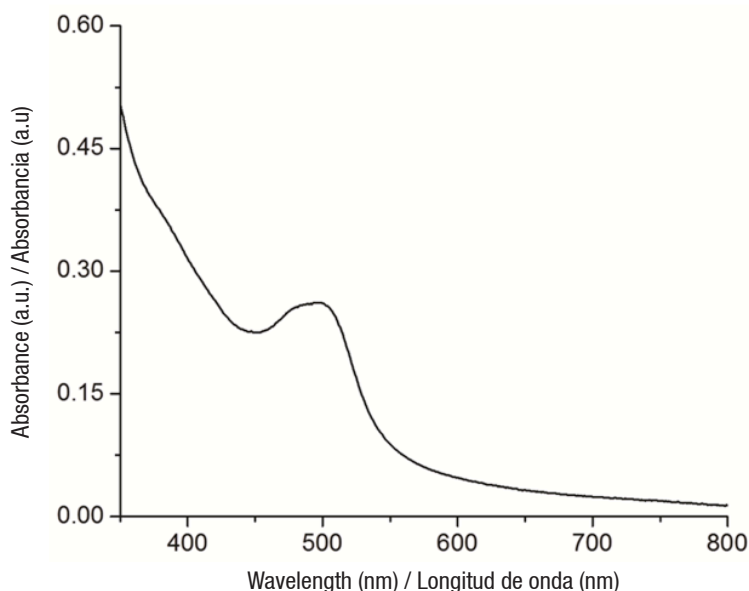


Figure 1. UV-Vis absorption spectrum of a colloidal system of silver nanoparticles with aqueous tejocote (*Crataegus gracilior*) bark extract.

Figura 1. Espectro de absorción UV-vis de un sistema coloidal de nanopartículas de plata con extracto acuoso de corteza de tejocote (*Crataegus gracilior*).

y de distribución de tamaño se obtuvieron a partir del análisis de 150 partículas, con ayuda del programa PhotoImpact 11 (Ulead Systems®, EUA).

Difracción de rayos X (XRD). Se realizó en un difractor D8 Advance (Bruker®, Alemania). Los patrones se registraron mediante $\text{CuK}\alpha$ (1.54 Å) con un monocromador de cobre. El escaneo de las NPs Ag se realizó en el rango de 2θ de 5 a 90° a $0.05^\circ/10$ s.

Determinación de potencial zeta y distribución de tamaño. El diámetro hidrodinámico y el índice de polidispersidad de las nanopartículas se determinaron mediante dispersión de luz dinámica (DLD) y potencial zeta (ZS ZEN3600, Malvern Instruments®, Reino Unido). Las mediciones se realizaron por triplicado, 1 mL de suspensión a temperatura ambiente (25 °C) por medición. Los cálculos de movilidad se relacionaron automáticamente con valores de potencial zeta con base en el modelo Smoluchowski, en el cual se obtuvieron diez lecturas para calcular la carga eléctrica promedio.

Resultados y discusión

UV-vis. Después de añadir AgNO_3 al extracto, el color de la solución cambió de incoloro a café, lo que indica la formación NPs Ag. Es posible que la pectina, los taninos hidrolizables, los polifenoles y los flavonoides presentes en el extracto de tejocote hayan actuado como agentes reductores para producir Ag^0 . Los valores de absorbancia máximos de las suspensiones de NPs Ag con extracto de tejocote se obtuvieron a los 500 nm.

FTIR analysis. Shown in Figure 2 are the FTIR spectra of the precursors (AgNO_3 and tejacote extract) and Ag NPs. The spectrum of tejacote extract denotes absorption bands at 1045 cm^{-1} and 1115 cm^{-1} (corresponding to CO vibrations), 3417 cm^{-1} (amide A, NH stretching and OH bending and stretching), 1619 cm^{-1} (amide I, C=O stretching), 1520 cm^{-1} (amide II, bending vibrations of NH and CN stretching), and 1254 cm^{-1} (amide III, bending vibrations of NH (Hayashi & Mukamel, 2008). FTIR spectra for AgNO_3 revealed an intense absorption band at 1376 cm^{-1} , characteristic of the Ag^+NO_3^- ion pair.

On the other hand, in the spectrum of the silver nanoparticles, the absorption bands corresponding to the amide groups shifted to lower wavenumber values. These changes on the position bands may be due to the interactions of proteins that are possibly bound to Ag NPs through the amine groups. Additionally, the band intensity of the ion pair Ag^+NO_3^- decreased and shifted to a higher wavenumber value. This peak, centered at 1385 cm^{-1} , is characteristic of the NO_3^- ion in free form, and the absorption band displacement is caused by a change in the electronic environment of the anion, as a result of the separation of its counterpart Ag^+ (Cho & So, 2006).

TEM. Figure 3a shows the Ag NPs embedded in a polymer network at tejacote concentrations of 10 %. Dark areas corresponded to Ag NPs and light areas

La posición y la forma de la banda de absorción del plasmón superficial depende del tamaño y la forma de las partículas: incrementos en tamaño conducen al desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda mayores (Slistan-Grijalva et al., 2008). Con base en las señales espectrales registradas (Mitra & Bhaumik, 2007), las nanopartículas obtenidas con los extractos de tejacote presentaron un tamaño promedio $\leq 30\text{ nm}$ (Figura 1).

FTIR. En la Figura 2 se muestran los espectros FTIR de los precursores (AgNO_3 y extracto de tejacote) y de las NPs Ag. El espectro del extracto de tejacote denota bandas de absorción de 1045 y 1115 cm^{-1} (correspondientes a vibraciones de CO), 3417 cm^{-1} (amida A, estiramiento de NH, y flexión y estiramiento de OH), 1619 cm^{-1} (amida I, estiramiento de C=O), 1520 cm^{-1} (amida II, vibraciones de flexión de NH y estiramiento de CN) y 1254 cm^{-1} (amida III, vibraciones de flexión de NH) (Hayashi & Mukamel, 2008). El espectro de AgNO_3 reveló una banda de absorción intensa a los 1376 cm^{-1} , característica del par ion Ag^+NO_3^- .

Por otro lado, en el espectro de las NPs Ag, las bandas de absorción correspondientes a los grupos de amidas se desplazaron hacia valores menores de número de onda. Dichos cambios en la posición de las bandas pueden deberse a las interacciones de las proteínas que están, posiblemente, unidas a las NPs Ag a través de los

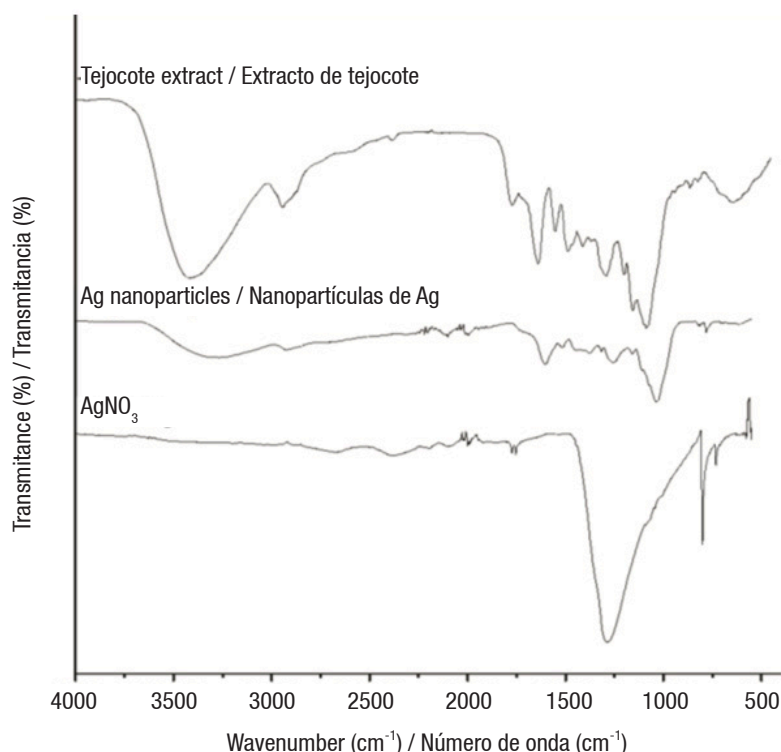


Figure 2. FTIR spectra of AgNO_3 , tejacote extract and silver nanoparticles, the last of which interact with different functional groups of carbohydrates and proteins.

Figura 2. Espectro FTIR de AgNO_3 , extracto de tejacote y nanopartículas de plata; estas últimas interactúan con diferentes grupos funcionales de carbohidratos y proteínas.

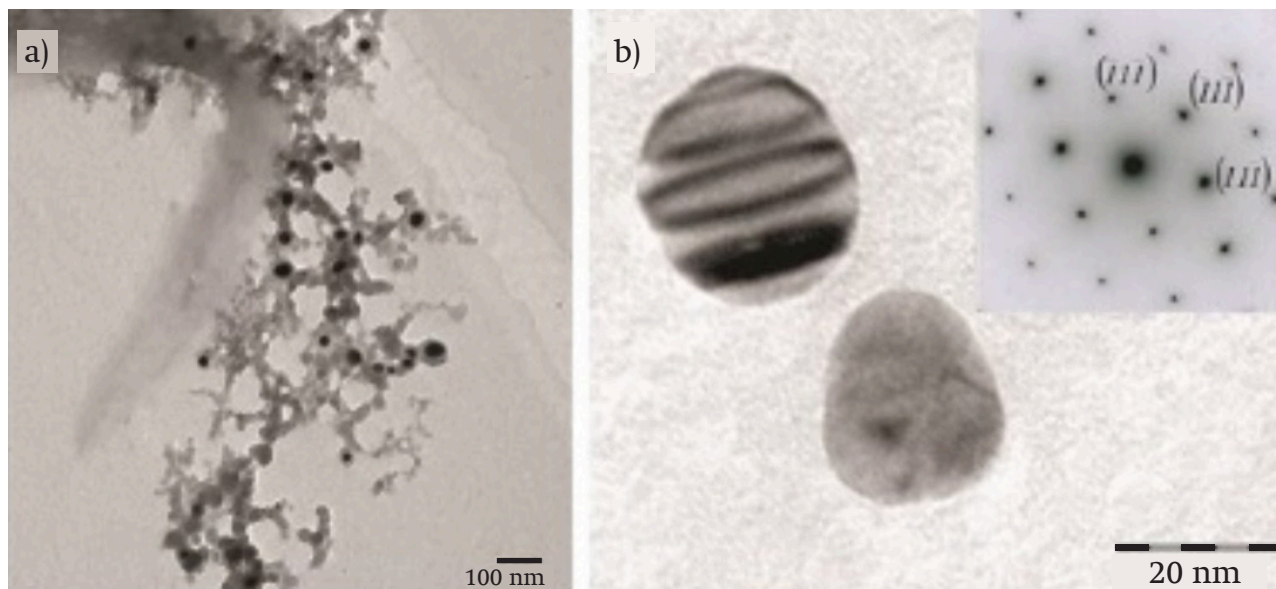


Figure 3. Transmission electron microscopy images of silver nanoparticles (Ag NPs): (a) Ag NPs embedded in a polymer network (10 Kv) and (b) magnified image and electron diffraction pattern of Ag NPs (120 kv). Extinction contour lines shown in the top section of the particle confirmed a variable thickness.

Figura 3. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de plata (NPs Ag): a) NPs Ag embebidas en una red polimérica (10 kv) y b) acercamiento de imagen y patrón de difracción de electrones de NPs Ag (120 kv). Las líneas de contorno de extinción mostradas en la sección superior de la partícula confirmaron un grosor variable.

to different compounds present in the plant extract. Ag NPs showed an average diameter of 30 nm and a spherical morphology, although the magnification showed an ovoid shape. Figure 3b exemplifies an electron diffraction pattern of the Ag NPs. High magnification evidenced a face-centered cubic (FCC) structure, a spatial group of Fm-3m (225), and a lattice parameter $a = 4.09 \text{ \AA}$.

XRD. Results obtained by TEM and calculations using the Scherrer equation were best explained by an average size of 26 nm. Figure 4 shows the X-ray diffraction pattern obtained for Ag NPs. Five Bragg reflections are observed in the diffractogram at 2θ angles centered at 38.0° , 44.0° , 64.4° , 77.32° , and 81.34° corresponding to planes (111), (200), (220), (311), and (222) respectively, from the FCC of the Ag with spatial group Fm-3m (225), according to the diffraction analysis PDF-04-0783. The diffractogram indicates the presence of nanometric-size crystals without preferential direction for growth.

Nanoparticle size distribution and zeta potential. According to the DLS analysis, the particles obtained are a polydisperse mixture with a mean hydrodynamic diameter of 108 nm and a polydispersity index of 0.24. On the other hand, the colloidal solution of Ag NPs had a zeta potential value of $-21.9 \pm 5.11 \text{ mV}$, indicating good NP stability. This stability mainly depends on the surface charge; hence particles with a similar surface charge repel each other due to electrostatic repulsion forces (Khan, Mukherjee, & Chandrasekaran, 2011).

grupos de aminas. Adicionalmente, la intensidad de la banda del par ion Ag^+NO_3^- disminuyó y cambió a un valor de número de onda mayor; este pico, centrado en 1385 cm^{-1} es característico del ion NO_3^- en forma libre, y el desplazamiento de la banda de absorción es causado por un cambio en el entorno electrónico del anión, como resultado de la separación de su contraparte Ag^+ (Cho & So, 2006).

MET. En la Figura 3a se observan las NPs Ag embebidas en una red polimérica a concentraciones de tejocote de 10 %. Las zonas oscuras corresponden a NPs Ag, y las zonas claras a diferentes compuestos presentes en el extracto vegetal. Las NPs Ag presentaron un diámetro promedio de 30 nm, y una morfología esférica, aunque la aproximación mostró una forma ovoide. Por su parte, en la Figura 3b se ejemplifica un patrón de difracción de electrones de las NPs Ag. El acercamiento pronunciado evidenció una fase cúbica centrada en las caras (FCC), un grupo espacial de Fm-3m (225) y un parámetro de red $a = 4.09 \text{ \AA}$.

XRD. Los resultados obtenidos en el MET y los cálculos con la ecuación de Scherrer, se explicaron de mejor manera mediante un tamaño promedio de 26 nm. La Figura 4 muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido de las NPs Ag, en donde se pueden observar cinco reflexiones de Bragg en ángulo 2θ centradas en 38.0° , 44.0° , 64.4° , 77.32° y 81.34° , correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente, de la FCC de la Ag con el grupo espacial Fm-3m (225),

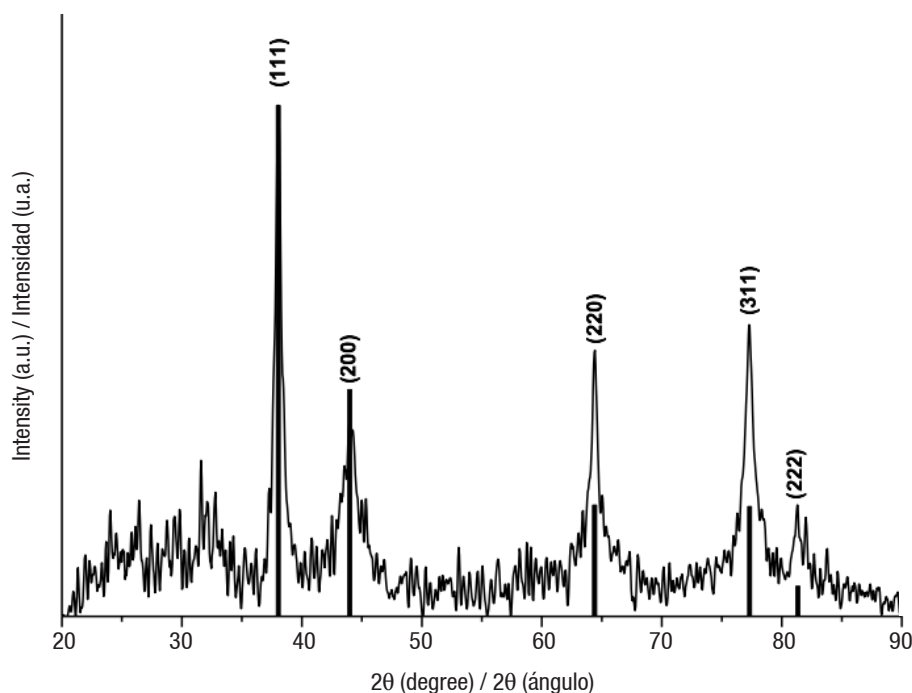


Figure 4. Diffractogram of silver nanoparticles embedded in a polymer network.

Figura 4. Difractograma de nanopartículas de plata embebidas en una red polimérica.

According to Sun et al. (2014), a suspension with an absolute zeta potential lower than 20 mV is considered unstable, and its constituent particles will tend to precipitate, whereas an absolute zeta potential greater than 20 mV is indicative of a stable solution.

Conclusions

Biosynthesis of Ag NPs was performed using AgNO_3 and aqueous tejocote (*Crataegus gracilior*) bark extracts as precursors, achieving an efficient, low-cost and environmentally-friendly synthesis. FTIR results confirmed the stabilization of Ag NPs by interacting with organic components in the extract, primarily carbohydrates and proteins. TEM showed that Ag NPs were mostly spherical, with an average size of 30 nm. Additionally, electron diffraction patterns confirmed an FCC structure.

Acknowledgments

The authors thank the *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología* (CONACyT) and the *Secretaría de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional* (SIP-IPN) for the funding provided.

End of English version

de acuerdo con el análisis de difracción PDF-04-0783. El difractograma indica la presencia de cristales de tamaño nanométrico sin dirección preferencial para el crecimiento.

Distribución del tamaño de las nanopartículas y potencial zeta. De acuerdo con el análisis de DLD, las partículas obtenidas son una mezcla polidispersa con diámetro hidrodinámico medio de 108 nm e índice de polidispersidad de 0.24. Por otro lado, la solución coloidal de NPs Ag tuvo un valor de potencial zeta de -21.9 ± 5.11 mV, lo cual indica buena estabilidad de las NPs. Dicha estabilidad depende principalmente de la carga superficial; por lo que, las partículas con carga superficial similar se repelen entre sí debido a las fuerzas de repulsión electrostática (Khan, Mukherjee, & Chandrasekaran, 2011). De acuerdo con Sun et al. (2014), una suspensión con un valor absoluto de potencial zeta inferior a 20 mV se considera inestable, por tanto, sus partículas constituyentes tenderán a precipitarse; mientras que un valor de potencial zeta superior a 20 mV es indicativo de una solución estable.

Conclusiones

La biosíntesis de NPs Ag se realizó con AgNO_3 y extractos acuosos de corteza de tejocote (*Crataegus gracilior*) como precursores, con lo cual se logró una síntesis eficiente, de bajo costo y amigable con el ambiente. Los resultados de FTIR confirmaron la estabilización de las NPs Ag mediante su interacción con los componentes

References / Referencias

- Bankar, A., Joshi, B., Kumar, A. R., & Zinjarde, S. (2010). Banana peel extract mediated novel route for the synthesis of silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 368(1-3), 58-63. doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.07.024
- Basavaraja, S., Balaji, S. D., Lagashetty, A., Rajasab, A. H., & Venkataraman, A. (2008). Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium semitectum*. *Materials Research Bulletin*, 43(5), 1164-1170. doi: 10.1016/j.materresbull.2007.06.020
- Bradley, J. S., Schmid, G., Shevchenko, E. V., & Weller, H. (2004). Synthesis of metal nanoparticles. In: Schmid, G. (Ed), *Nanoparticles: From theory to application* (pp. 185-238). Germany: Wiley-VCH. doi: 10.1002/3527602399
- Cho, J. W., & So, J. H. (2006). Polyurethane-silver fibers prepared by infiltration and reduction of silver nitrate. *Materials Letters*, 60(21-22), 2653-2656. doi: 10.1016/j.matlet.2006.01.072
- Cruz, D., Falé, P. L., Mourato, A., Vaz, P. D., Serralheiro, M. L., & Lino, A. R. (2010). Preparation and physicochemical characterization of Ag nanoparticles biosynthesized by *Lippia citriodora* (Lemon Verbena). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 81(1), 67-73. doi: 10.1016/j.colsurfb.2010.06.025
- Hayashi, T., & Mukamel, S. (2008). Two-dimensional vibrational lineshapes of amide III, II, I and A bands in a helical peptide. *Journal of Molecular Liquids*, 141(3), 149-154. doi: 10.1016/j.molliq.2008.02.013
- He, S., Guo, Z., Zhang, Y., Zhang, S., Wang, V., & Gu, N. (2007). Biosynthesis of gold nanoparticles using the bacteria *Rhodospseudomonas capsulata*. *Materials Letters*, 61(18), 3984-3987. doi: 10.1016/j.matlet.2007.01.018
- Kaviya, S., Santhanalakshmi, J., Viswanathan, B., Muthumary, J., & Srinivasan, K. (2011). Biosynthesis of silver nanoparticles using citrus sinensis peel extract and its antibacterial activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(3), 594-598. doi: 10.1016/j.saa.2011.03.040
- Khan, S. S., Mukherjee, A., & Chandrasekaran, N. (2011). Impact of exopolysaccharides on the stability of silver nanoparticles in water. *Water Research*, 45(16), 5184-5190. doi: 10.1016/j.watres.2011.07.024
- Krivorotova, T., Cirkovas, A., Maciulyte, S., Staneviciene, R., Budriene, S., Serviene, E., & Sereikaite, J. (2016). Nisin-loaded pectin nanoparticles for food preservation. *Food Hydrocolloids*, 54(49-56). doi: 10.1016/j.foodhyd.2015.09.015
- Kumar, B., Smita, K., Cumbal, L., & Debut, A. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using Andean blackberry fruit extract. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 24(1), 45-50. doi: 10.1016/j.sjbs.2015.09.006
- Luo, C., Zhang, Y., Zeng, X., Zeng, Y., & Wang, Y. (2005). The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288(2), 444-448. doi: 10.1016/j.jcis.2005.03.005
- orgánicos del extracto, principalmente carbohidratos y proteínas. La MET mostró que las NPs Ag fueron mayormente esféricas, con tamaño promedio de 30 nm. Adicionalmente, los patrones de difracción de electrones confirmaron una estructura de FCC.
- ### Agradecimientos
- Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Secretaría de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional (SIP-IPN) por el financiamiento otorgado.
- Fin de la versión en español*
-
- Mahendran, G., & Ranjitha-Kumari, B. D. (2016). Biological activities of silver nanoparticles from *Nothapodytes nimmoniana* (Graham) Mabb. fruit extracts. *Food Science and Human Wellness*, 5(4), 207-218. doi: 10.1016/j.fshw.2016.10.001
- Mitra, A., & Bhaumik, A. (2007). Nanoscale silver cluster embedded in artificial heterogeneous matrix consisting of protein and sodium polyacrylate. *Materials Letters*, 61(3), 659-662. doi: 10.1016/j.matlet.2006.05.039
- Narayanan, K. B., & Sakthivel, N. (2008). Coriander leaf mediated biosynthesis of gold nanoparticles. *Materials Letters*, 62(30), 4588-4590. doi: 10.1016/j.matlet.2008.08.044
- Nieto-Ángel, R., Pérez-Ortega, S. A., Núñez-Colín, C. A., Martínez-Solís, J., & González-Andrés, F. (2009). Seed and endocarp traits as markers of the biodiversity of regional sources of germplasm of tejacote (*Crataegus* spp.) from Central and Southern Mexico. *Scientia Horticulturae*, 121(2), 166-170. doi: 10.1016/j.scienta.2009.01.034
- Petica, A., Gavrilu, S., Lungu, M., Buruntea, N., & Panzaru, C. (2008). Colloidal silver solutions with antimicrobial properties. *Materials Science and Engineering: B*, 152(1-3), 22-28. doi: 10.1016/j.mseb.2008.06.021
- Raja, S., Ramesh, V., & Thivaharan, V. (2017). Green biosynthesis of silver nanoparticles using *Calliandra haematocephala* leaf extract, their antibacterial activity and hydrogen peroxide sensing capability. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(2), 253-261. doi: 10.1016/j.arabjc.2015.06.023
- Sastry, M., Ahmad, A., Khan, M. I., & Kumar, R. (2003). Biosynthesis of metal nanoparticles using fungi and actinomycete. *Current science*, 85(2), 162-170. Retrieved from <https://pdfs.semanticscholar.org/238b/7f05453ab4e0bcbdc2865e74b4078fb8b17.pdf>
- Slistan-Grijalva, A., Herrera-Urbina, R., Rivas-Silva, J. F., Ávalos-Borja, M., Castellón-Barraza, F. F., & Posada-Amarillas, A. (2008). Synthesis of silver nanoparticles in a polyvinylpyrrolidone (PVP) paste, and their optical properties in a film and in ethylene glycol.

- Materials Research Bulletin*, 43(1), 90-96. doi: 10.1016/j.materresbull.2007.02.013
- Sondi, I., & Salopek-Sondi, B. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. Coli* as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1), 177-182. doi: 10.1016/j.jcis.2004.02.012
- Sun, Q., Cai, X., Li, J., Zheng, M., Chen, Z., & Yu, C. (2014). Green synthesis of silver nanoparticles using tea leaf extract and evaluation of their stability and antibacterial activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 444(5), 226-231. doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.12.065
- Vigneshwaran, N., Ashtaputre, N. M., Varadarajan, P. V., Nachane, R. P., Paralikar, K. M., & Balasubramanya, R. H. (2007). Biological synthesis of silver nanoparticles using the fungus *Aspergillus flavus*. *Materials Letters*, 61(6), 1413-1418. doi: 10.1016/j.matlet.2006.07.042
- Zahran, M. K., Ahmed, H. B., & El-Rafie, M. H. (2014). Facile size-regulated synthesis of silver nanoparticles using pectin. *Carbohydrate polymers*, 111, 971-978. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.05.028
- Zainudin, B. H., Wong, T. W., & Hamdan, H. (2018). Design of low molecular weight pectin and its nanoparticles through combination treatment of pectin by microwave and inorganic salts. *Polymer Degradation and Stability*, 147, 35-40. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.011

