



# Nanopartículas de Ag y Au obtenidas en solución y en fibras de algodón como soporte por el método de bio-reducción

Ag and Au Nanoparticles Obtained in Solution and in cotton fibers as a support by the bio-reduction method

**Jaquelina López Iturbe<sup>a</sup>, Víctor Sánchez Mendieta<sup>b</sup>, Gustavo López Tellez<sup>b</sup>, Alfredo Rafael Vilchis Nestor<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Postgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón Esquina Paseo Tollocan s/n, Toluca, Estado de México.

<sup>b</sup>Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS-UAEM), Carretera Toluca-Atlaconulco, km. 14.5, Toluca, México.

\*Corresponding author: arvilchisn@uaemex.mx

**Resumen**— Durante el desarrollo de este trabajo se prepararon biocompositos de nanopartículas de plata y oro por el método de bio-reducción, utilizando fibra de algodón como soporte y *Camellia sinensis* como agente reductor, fueron también preparadas las mismas nanopartículas en solución utilizando el mismo método y finalmente se extrajeron las nanopartículas obtenidas sobre la superficie de las fibras. De esta manera se pudieron comparar algunas características como tamaño de partícula, la posición y forma del plasmón superficial, para lo cual las fibras fueron observadas por FE-SEM para observar la impregnación de la superficie con las nanopartículas, y se utilizó FE-TEM para determinar la distribución de tamaño y tamaños promedio para los diferentes tipos de nanopartículas. La posición y forma del plasmón superficial se determinó a través de espectroscopia UV-VIS. Finalmente se determinaron las energías de enlace por la técnica XPS de los metales reducidos sobre la superficie de las fibras de algodón.

**Palabras Claves**— Bio-reducción, Nanopartículas de metales nobles, Fibras naturales, Nanocompositos.

**Abstract**— During the development of this work, biocomposites of silver and gold nanoparticles were prepared via biological reduction, using cotton fiber as support and *Camellia sinensis* aqueous extract as reducing agent. Nanoparticles were also biosynthesized in solution using the same reducing agent in order to contrast with the nanoparticles on the surface of the fibers. In this way it was possible to compare some features of the particles as size distribution, the shape and the profile of the surface plasmon resonance (SPR) signal. The fibers were characterized by FESEM to demonstrate the surface impregnation with the biogenic metal nanoparticles. F-TEM studies were employed to determinate the shape and size distribution of the metal nanoparticles. The behavior of the plasmon surface resonance signal was follow with UV-VIS spectroscopy. Finally, binding energies of the nanocomposite was studied by XPS technique in order to found the bonding nature of the metal nanoparticles with the surface of cotton fibers.

**Keywords**— Bio-reduction, Noble metal nanoparticles, natural fibers, Nanocompoistes

## I. INTRODUCCIÓN

La creciente necesidad de desarrollar métodos químicos para la síntesis y ensamblaje de nanopartículas que no perjudiquen al medio ambiente ha dado lugar a que los investigadores estudien a los sistemas biológicos, para el desarrollo de materiales nanoestructurados [1].

La llamada Química Verde elimina totalmente o disminuye el uso de químicos tóxicos para el medio ambiente, minimiza los residuos peligrosos generados, usa solventes benignos y emplea materiales renovables; los anteriores aspectos deben ser considerados para la implementación de un proceso sustentable en el desarrollo de nanopartículas.

El tamaño, forma, superficie y la morfología de las nanopartículas metálicas tienen un papel en el control de las propiedades físicas, químicas, ópticas y electrónicas a nivel nanoscópico; la preparación de nanopartículas por métodos químicos en general, implica la reducción de iones metálicos en solución, y usualmente modifica las propiedades anteriormente expresadas [2].

Ya que las nanopartículas en solución pueden estar sujetas por interacciones electrostáticas, cuando las partículas se extraen en forma de polvo pueden crecer. Dicha agregación de partículas puede ser controlada conteniendo las nanopartículas en moléculas orgánicas o inorgánicas para detener su agregación, así se han utilizado matrices de vidrio, zeolita o polímeros orgánicos [3]. Otra opción ha sido utilizar materia orgánica para sintetizar y estabilizar las nanopartículas simultáneamente, aprovechando la estructura de polímeros naturales como la celulosa [4, 5] y la goma arábiga [6], donde los grupos hidroxilo y los oxígenos no solo sirven como anclaje de los iones metálicos por interacciones ion-dipolo, sino que también estabilizan las nanopartículas debido a las fuertes interacciones de estas con los átomos de su superficie, es importante mencionar que la reducción de dichas nanopartículas dentro de la matriz polimérica se ha llevado a cabo utilizando reductores de origen químico.

De esta manera agregados metálicos y nanopartículas pueden estar contenidos en una matriz de origen natural. Tales compuestos llamados bionanocompositos, representan un nuevo grupo de materiales híbridos nano-estructurados, que están formados usualmente por la combinación de polímeros

de origen natural con sólidos inorgánicos que contienen al menos una de sus dimensiones en escala nanométrica. Estos materiales híbridos pueden mejorar la estructura y propiedades funcionales de ambos componentes. Propiedades que son propias de los biopolímeros como biocompatibilidad y biodegradación que sumadas con las propiedades optoelectrónicas y catalíticas de las nanoestructuras metálicas podrían potenciar el uso de estos materiales en medicina y ciencias ambientales [7].

En este trabajo se utilizó una alternativa biológica de síntesis económica, sencilla y amigable con el medio ambiente, ya que no se requirió de agentes reductores fuertes y tóxicos, ni de disolventes orgánicos, debido a que la formación de las nanopartículas metálicas con este método se lleva a cabo en solución acuosa y bajo condiciones ambientales de presión y temperatura. El objetivo se enfocó en la obtención de nanopartículas de Ag, Au y Au/Ag empleando dos métodos diferentes, el primero obteniendo las nanopartículas en solución y el segundo utilizando fibra de algodón como soporte (celulosa funcionalizada químicamente proporcionada por el Prof. Juan P Hinestroza, Cornell University) y extracto acuoso de *Camellia sinensis* (té verde) como reductor. La elección del bioreductor se basa en la capacidad del extracto de *Camellia sinensis* para la síntesis de nanopartículas de plata y oro, como se reporta en trabajos previos [8, 9]. De esta manera se pueden comparar características como distribución de tamaño y tamaños promedio, posición y forma del plasmón superficial de las nanopartículas, obtenidas por ambos métodos.

## II. METODOLOGÍA

Para la preparación de las nanopartículas en solución se prepararon soluciones  $10^{-3}\text{M}$  de  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{HAuCl}_4$ , se tomaron 5ml de cada una por separado y se agregaron 5ml de extracto de *Camellia sinensis* (té verde) diluidos 1:1 con agua destilada, el cual se preparó a partir de 1.2g de té verde que se colocaron en 100 ml de agua destilada en ebullición por un período de 10 minutos, esta infusión, se filtra y se deja enfriar. Para las nanopartículas de Au/Ag se inició con 5ml de la solución de  $\text{HAuCl}_4$  y se le agregaron 5ml del extracto verde, se esperó a que se formaran las nanopartículas de oro, posteriormente se agregaron 5ml de solución de  $\text{AgNO}_3$  y otros 5ml de extracto verde.

Los biocompositos se prepararon cortando trozos de 0.5 cm x 0.5 cm de fibra de algodón, la cual había sido previamente funcionalizada para presentar en su estructura cargas negativas y positivas, por el método reportado por J. Hinestroza *et al.* [28]. Se colocó un trozo de fibra en 5 ml de solución  $10^{-3}M$  de  $AgNO_3$  y un segundo trozo en 5ml de solución  $10^{-3}M$  de  $HAuCl_4$  durante 10 minutos, a continuación se eliminó el exceso de solución iónica de las fibras de algodón con lavados con agua destilada. Posteriormente cada uno de los trozos fue colocado en una solución de 5ml de extracto de *Camellia sinensis* diluidos 1:1 con agua destilada, durante 1 hora, eliminando el exceso de solución de las fibras con lavados con agua destilada y finalmente las fibras de algodón se secaron en una estufa a una temperatura de 40 °C.

Las fibras fueron observadas y analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) en un microscopio Leo 1550 con una resolución de 1nm a 20 KeV y de 2,5nm a 5 KeV, equipado con un microanalizador Bruker AXS para llevar a cabo análisis por espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

Las características morfológicas y de tamaño de las nanopartículas se determinaron por microscopía electrónica de transmisión de emisión de campo (F-TEM) utilizando un microscopio FEI XL 30 operado a un voltaje de aceleración de 15 kV. Las nanopartículas obtenidas en las fibras de algodón se extrajeron por sonicación de un trozo de aproximadamente 0.1cm en 1 ml de isopropanol durante 4h. Se depositó una gota de las nanopartículas obtenidas en solución y una gota del sobrenadante obtenido de las fibras, en rejillas de Cu recubiertas de carbono. Para calcular la polidispersidad se consideró un aproximado de 500 partículas por muestra. La posición y forma del plasmón superficial se determinó por Espectroscopia UV-Vis con un espectrofotómetro UV-VIS marca Perkin-Elmer Lambda 25.

Las fibras impregnadas de nanopartículas se estudiaron por la técnica de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) con un espectrómetro fotoelectrónico de Rayos X, JEOL JPS-9200, para determinar las energías de enlace que presentan las nanopartículas de los metales. El equipo utiliza una fuente de rayos X de Mg  $K\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  eV), opera a 10kV y 20mA (200W) y está equipado con

un analizador semiesférico electrostático con un radio medio de 100mm y un detector multicanal.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los biocompositos formados fueron observados por FE-SEM y analizados por EDS para verificar la presencia de la plata y el oro en las fibras de algodón. Las Figura 1 muestra imágenes de las fibras, donde se pueden observar pequeñas partículas en la superficie de las mismas. Se incluyen también los análisis elementales generales del área donde se observan los picos de energía correspondientes a cada uno de los metales, el carbono y el oxígeno detectados en la fibra. Resulta evidente que la plata y el oro se encuentran presente en la superficie de las fibras de algodón.

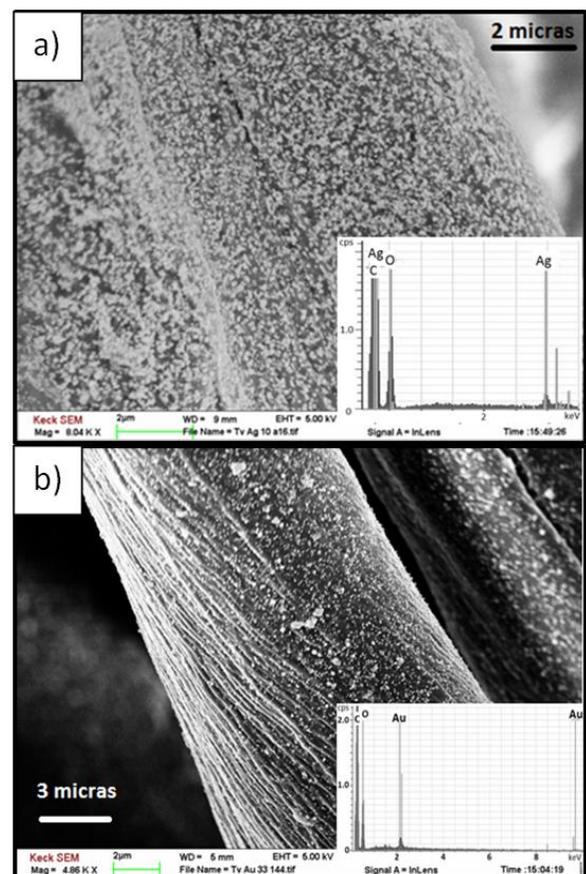


Fig. 1. Micrografías FE-SEM y análisis EDS de los biocomposito de fibras de algodón y nanopartículas de: a) plata, y b) oro.

Las nanopartículas extraídas de las fibras y las preparadas en solución se observaron por FE-TEM, para determinar su distribución de tamaño, tamaño promedio, forma, así como su estructura cristalina. En las Figuras 2a y 2b se muestran imágenes F-TEM de las nanopartículas de plata obtenidas en solución y extraídas de las fibras de algodón respectivamente, en estas se puede observar que las nanopartículas obtenidas tienen forma preferentemente esférica.

En ambas figuras se muestran también las gráficas de distribución de tamaño, los cuales se obtuvieron de la medición directa de los diámetros

de las nanopartículas observadas en las micrografías, en estas se puede observar para el primer caso (Figura 2a) un tamaño promedio de partícula de 7.5nm (nanopartículas obtenidas en solución) y para las nanopartículas reducidas en la superficie de las fibras de algodón y posteriormente extraídas de las mismas, un tamaño promedio de 17.5nm (Figura 2b). También se puede observar en las gráficas de distribución que el tamaño de las nanopartículas en solución es más variable en comparación con aquellas nanopartículas que fueron soportadas en las fibras.

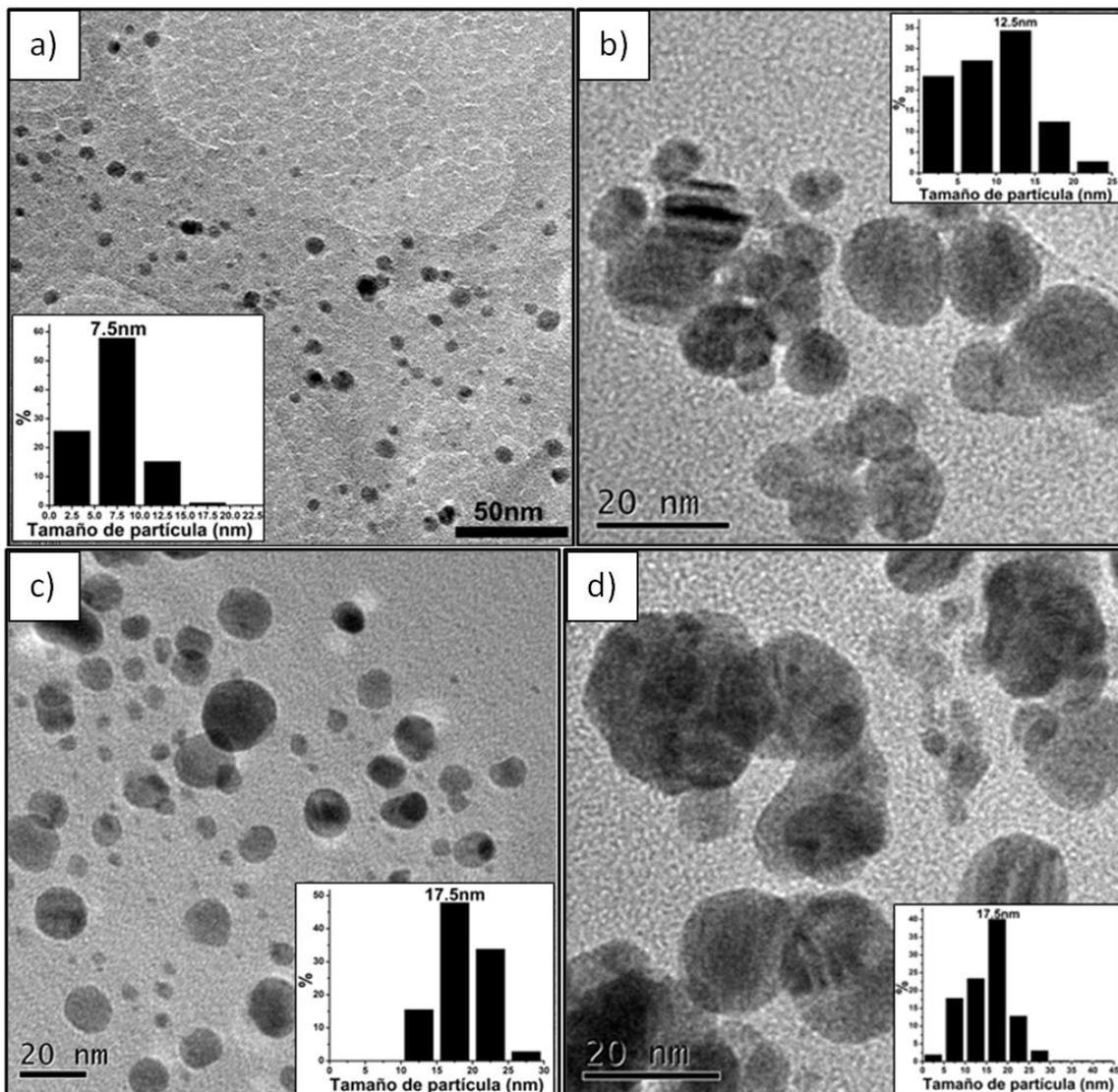


Fig. 2. Micrografías FE-TEM de las nanopartículas de a) Ag y b) Au en solución, y c) Ag y d) extraídas de las fibras de algodón.

De igual manera, las Figuras 2c y 2d se muestran imágenes F-TEM de las nanopartículas de oro obtenidas, en estas se puede observar que las nanopartículas obtenidas también tienen forma preferentemente semi-esférica. En ambas figuras se muestran también las gráficas de distribución de tamaño, donde se puede observar un tamaño promedio de partícula de 17.5nm para las nanopartículas obtenidas en solución (Figura 2c) y para las nanopartículas reducidas en la superficie de las fibras de algodón y posteriormente extraídas de las mismas (Figura 2d), el mismo tamaño promedio de 17.5nm. Sin embargo, es importante mencionar que nuevamente el tamaño de las nanopartículas en solución es más variable en comparación con aquellas nanopartículas que fueron soportadas en las

fibras, como se puede observar en las gráficas de distribución de tamaño.

La Figura 3 muestra imágenes de alta resolución obtenidas por F-TEM de las nanopartículas de cada uno de los metales, en las cuales se señalan los planos cristalinos encontrados a través de la medición directa en la micrografía de la distancia interplanar. En la Figura 3a se señalan los planos (200), (220) y (222) que demuestran que las nanopartículas de plata crecieron con una estructura cristalina FCC. Así mismo en la Figura 3b se señalan los planos (111), (220) y (311) que indican que las nanopartículas de oro crecieron también con una estructura FCC.

A través del análisis por espectroscopia UV-VIS se determinó la forma y posición del plasmón superficial de las nanopartículas para cada uno de los casos; las nanopartículas obtenidas en solución, las nanopartículas presentes en la superficie de las fibras y las nanopartículas extraídas de las mismas. La Figura 4 muestra cada uno de los espectros para el caso de la plata (superior) y el oro (inferior)

En la gráfica de la plata (superior) se puede observar que la posición y forma del plasmón cambia, siendo evidente que la presencia de la fibra, la cual actúa como soporte de las nanopartículas, modifica de manera particular la forma del plasmón haciéndolo más ancho y cambiando levemente su posición a 457nm (en c). En el caso de las nanopartículas obtenidas en solución se puede observar que la posición del plasmón también se mueve ligeramente a 437nm y su forma es un poco más ancha de la base (en b), es importante mencionar que el bioreductor (extracto de té verde) sigue presente en la solución de las nanopartículas, por lo que al pasar el tiempo sufre de descomposición. Finalmente el espectro de las nanopartículas que fueron reducidas sobre la superficie de las fibras de algodón y posteriormente extraídas se observa a una posición de 411nm y su forma es más estrecha que los dos casos anteriores (en a).

En la Figura 4 (inferior) se muestran los espectros para el oro, en donde se observa nuevamente que la posición y forma del plasmón cambia, siendo más notable cuando las nanopartículas están presentes en

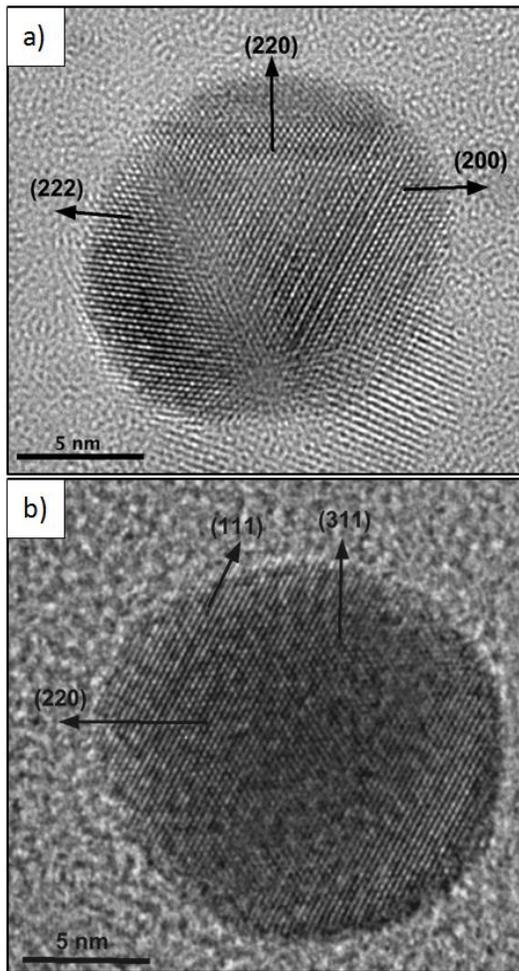


Fig. 3. Micrografías FE-TEM de nanopartículas de: a) Ag y b) Au.

la superficie de la fibra, haciendo más ancha la forma del plasmón, en una posición aproximada de 584nm

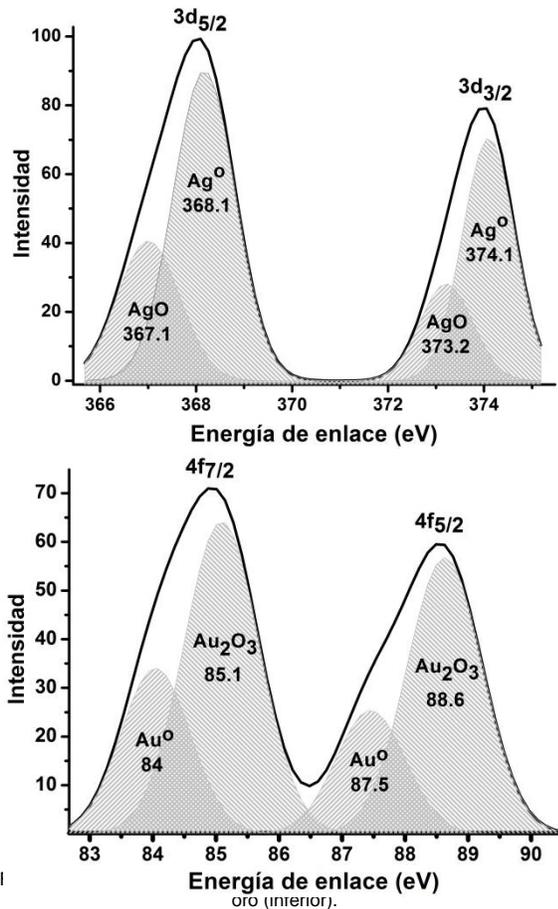


Fig. 4. Espectro XPS de Ag (superior) y Au (inferior)

(en c). En el caso de las nanopartículas obtenidas en solución se puede observar que la posición del plasmón se encuentra en 558nm (en b) y para las nano partículas que fueron reducidas sobre la superficie de las fibras de algodón y posteriormente extraídas el plasmón se observa en 557nm (en a), en ambos casos la forma del plasmón es muy similar teniendo el mismo ancho en sus bases.

Finalmente los biocompositos (fibra + nanopartículas) fueron analizados por XPS para determinar las energías de enlace de los metales reducidos. En la Figura 5 se muestra el espectro completo donde se observan las señales de plata, oro, oxígeno y carbono, para cada una de las muestras.

Para determinar los estados de oxidación en los que se encontraban presentes los metales se realizó

el análisis XPS de alta resolución sobre la zona de cada uno de estos. La Figura 9a muestra el espectro XPS de la plata, donde se puede observar que al realizar una deconvolución de las zonas 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub> se encontró que la plata presentaba dos energías de enlace correspondientes a plata metálica (Ag<sup>0</sup>) y un complejo formado con oxígeno. Así mismo en la Figura 9b se observa el espectro XPS del oro, donde al realizar una deconvolución de las zonas 4f<sub>7/2</sub> y 4f<sub>5/2</sub> se encontró que el oro presentaba dos energías de

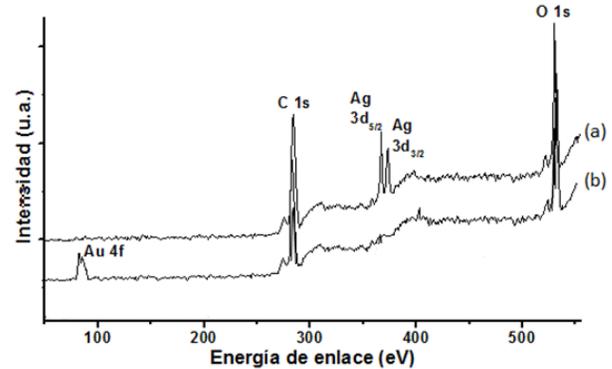


Fig. 5. Espectro XPS de los biocompositos: a) Plata y b) Oro

enlace correspondientes a oro metálico (Au<sup>0</sup>) y un complejo formado con oxígeno. Lo anterior confirma la efectividad del método de reducción propuesto para la formación de nanopartículas de plata y oro a partir de sus iones correspondientes (Ag<sup>+1</sup> y Au<sup>+3</sup>) impregnados en la fibra de algodón y utilizando como agente bioreductor extracto acuoso de *Camellia sinensis*.

#### IV. CONCLUSIÓN

Los resultados de este trabajo muestran que es posible la formación de nanopartículas de plata y oro a partir de un método “verde” utilizando como soporte de las nanopartículas fibra de algodón (celulosa), y como bioreductor el extracto acuoso de *Camellia sinensis* (té verde). La estructura de las nanopartículas así formadas se comparó con aquellas obtenidas en solución del mismo extracto y con aquellas extraídas de las mismas fibras. Obteniéndose tamaños de 7.5nm y 12.5nm para la plata y de 17.5nm para el oro, además se encontró que las nanopartículas de ambos metales crecieron en una estructura cristalina FCC. Se observó que la forma y posición del plasmón superficial varían

cuando las nanopartículas se encuentran en la superficie de las fibras de algodón. Se determinó que los metales reducidos por este método presentan dos energías de enlace correspondientes a su estado metálico ( $\text{Ag}^0$  y  $\text{Au}^0$ ) y un complejo formado con oxígeno. Es importante mencionar que resulta de interés la obtención de nanopartículas metálicas que mantengan sus propiedades, de ahí que el uso de un soporte como lo son las fibras de algodón, o su extracción para tenerlas presentes en una solución que no sufra descomposición, como sería el caso del extracto orgánico utilizado para la reducción.

#### AGRADECIMIENTOS Y FINANCIAMIENTO

J. López Iturbe agradece a CONACYT por la beca de Doctorado. El proyecto fue financiado por CONACYT (proyecto No. 280518). Agradecemos al Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra del LINAN (IPICYT) por el soporte técnico y mediciones en F-TEM.

#### REFERENCIAS

[1] Priyabrata Mukherjee, Absar Ahmad, Deendayal Mandal, Satyajyoti Senapati, Sudhakar

R. Sainkar, Mohammad I. Khan, Renu Parishcha, P.V. Ajaykumar, Mansoor Alam, Rajiv Kumar y Murali Sastry. *Nano Letters*. 10, 515, (2001).

[2] Poovathinthodiyil Raveendran, Jie Fu, and Scott L. Wallen. *JACS/COMMUNICATIONS*. American Chemical Society, 13940, (2003).

[3] K. Badri Narayanan and N. Sakthivel. *Materials Letters*, 62, 4588, (2008).

[4] Junhui He, Toyoki Kunitake and Aiko Nakao. *Chem. Mater.* 15, 4401, (2003).

[5] Hong Dond and Juan P. Hinestroza. *Appl. Mater. Interfaces*. 1, 797, (2009).

[6] Vijaya Kattumuri, Kavita Katti, Sharanya Bhaskaran, Evan J. Boote, Stan W. Casteel, Genevieve M. Fent, David J. Robertson, Meera Chandrasekhar, Raghuraman Kannan, and Kattesh V. Katti. *Small*, 2, 333, (2007).

[7] Margarita Darder, Pilar Aranda and Eduardo Ruiz-Hitzky. *Adv. Mater.* 19, 1309, (2007).

[8] Alfredo R. Vilchis-Nestor, Victor Sánchez-Mendieta, Marco A. Camacho-López, Rosa M. Gómez-Espinosa, Miguel A. Camacho-López, Jesús A. Arenas-Alatorre. *Materials Letters*. 62, 3103, (2008).

[9] A.R. Vilchis-Nestor, M. Avalos-Borja, S.A. Gómez, José A. Hernández, A. Olivás, T.A. Zepeda. *Applied Catalysis B: Environmental*. 90, 64, (2009).

Los autores declaran no tener ningún conflicto de interés.

Copyright © 2020 Jaquelina López Iturbe, Víctor Sánchez Mendieta, Gustavo López Tellez, Alfredo Rafael Vilchis Nestor



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales.

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumendelicencia](#) - [Textocompletodelalicencia](#)