

Obtención y caracterización de nanopartículas de plata soportadas en fibra de algodón

López Iturbe J.

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, 50110

Vilchis Nestor A. R.*

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, (CCIQS)
Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, Estado de México

Sánchez Mendieta V.

Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México
Paseo Colón Esquina Paseo Tollocan s/n, Toluca, Estado de México, 50110

Avalos Borja M.°

Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, México
(Recibido: 12 de abril de 2012; Aceptado: 10 de julio de 2013)

En este trabajo se prepararon biocompositos de nanopartículas de plata utilizando fibra de algodón como soporte y *Camellia sinensis* como agente reductor. Para la preparación de los biocompositos primero se llevó a cabo la inmersión de fibras de algodón cargadas aniónicamente en una solución de iones de plata. Posteriormente se hizo una segunda inmersión de las fibras en una solución de *Camellia sinensis*. Los biocompositos obtenidos se caracterizaron por espectroscopia infrarroja para determinar cambios estructurales en la celulosa. Las fibras fueron observadas por las técnicas Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Emisión de Campo (FE-TEM) para determinar la impregnación de la superficie con las nanopartículas de plata y la distribución de tamaño de las mismas, obteniendo tamaños promedio de 5 y 11nm para dos diferentes muestras. Finalmente se determinaron las energías de enlace de la plata reducida por la técnica de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), la cual mostro que se encontraban presentes en la fibra plata metálica (Ag^0) y un complejo formado por plata y oxígeno (Ag-O).

Palabras clave: Bioreducción; Nanopartículas; Fibras naturales; Biocompositos

In this work, silver nanoparticles biocomposite by using cotton fiber as support and *Camellia sinensis* as reducing agent were prepared. For biocomposite preparation, anionically charged cotton fibers were first immersed in a silver ions solution. Later, a second immersion of the fibers in a *Camellia sinensis* solution was done. The biocomposites were characterized by infrared spectroscopy in order to identify structural changes of cellulose. The fibers were observed in Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) and Field Emission Transmission Electron Microscopy (FE-TEM) in order to determine the surface impregnation of the fibers with Ag nanoparticles and the grain size distribution respectively, finding average sizes of 5 and 11 nm for two different probes. Finally, the binding energies of the reduced silver as measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) show that metallic silver (Ag^0) and a complex of silver and oxygen (Ag-O) were presented on the fibers.

Keywords: Bioreduction; Nanoparticles; Natural fibers; Biocomposites

1. Introducción

Diversos métodos físicos y químicos han sido utilizados para síntesis de nanopartículas. Técnicas físicas como, tecnologías en aerosol, litografía, ablación láser y campos ultrasónicos han sido usados exitosamente para producir nanopartículas, sin embargo son muy costosas ya que utilizan equipos poco accesibles y/o altas cantidades de energía. [1, 2]. Por otra parte los métodos químicos involucran el uso agentes reductores de origen sintético, (como el borohidruro de sodio [3], citrato de sodio [4], N,N-dimetilformamida [5], etc.), que actúan sobre iones

metálicos para producir nanopartículas, además agentes surfactantes para el control de la morfología y tamaño, (como dodecilsulfato de sodio [6], soluciones polimericas [7], etc.) así como de solventes orgánicos. Sin embargo, estos reactivos son usualmente nocivos para el humano y el ambiente [8, 9]. Actualmente es posible incluir el uso de compuestos de origen biológico, como reductores y estabilizadores para la síntesis de nanoestructuras. Entre los principales metabolitos que tienen propiedades reductoras se encuentran los compuestos fenólicos como el ácido gálico, ácido benzoico y ácido caféico entre otros, que están presentes en algunas plantas conocidas por sus

*arvilchisn@uaemex.mx

°en licencia: Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT),
Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4ª Sección, 78216, San Luis Potosí, S.L.P.

propiedades antioxidantes [10]. Así por ejemplo se han obtenido nanopartículas de oro y plata a temperatura ambiente utilizando ácido gálico, un metabolito presente algunos vegetales [11].

El primer reporte de nanopartículas obtenidas a partir de plantas vivas fue publicado en 2002 y se demostró que nanopartículas de oro, de 2 a 20 nm, se podían formar dentro de plantas de alfalfa [12]. Posteriormente se mostró que la alfalfa también podía formar nanopartículas de plata cuando era expuesta a un medio rico en iones de plata [13]. En la literatura se han reportado trabajos acerca de la síntesis de nanopartículas metálicas a partir de biomasa muerta. La reducción de iones Au^{+3} y Ag^{+1} a partir del extracto de la planta de *Aloe vera*, lleva a la obtención de nanopartículas de diferentes formas; nanotriángulos y nanopartículas esféricas respectivamente [14]. También se ha publicado la formación de nanopartículas de plata con un tamaño de 55 a 80 nm y nanopartículas de oro triangulares o esféricas, a partir de biomasa seca del *Cinnamomum camphora* (árbol de alcanfor) con precursores de plata y oro a temperatura ambiente [15]. Recientemente se ha logrado obtener nanopartículas de plata con un tamaño de 25 a 45 nm empleando extracto de *Capsicum annuum L* (pimiento rojo) [16].

Las nanopartículas obtenidas por métodos de bioreducción se espera puedan aplicarse en áreas como la medicina. Como ejemplo se puede mencionar que nanopartículas de oro con forma de triángulo truncado y sintetizadas a partir del extracto de *Cymbopogon flexuosus*, han sido soportadas sobre una amplia variedad de sustratos. En esta forma se emplean como sensores de alta selectividad para moléculas polares orgánicas [17]. Finalmente se encuentra también el uso organismos vivos tales como bacterias, hongos y plantas *in vivo* o biomasa [18].

En este artículo se explora una alternativa biológica de síntesis económica, sencilla y amigable con el medio ambiente, ya que no requiere 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.

Ya que las nanopartículas pueden estar sujetas por interacciones electrostáticas presentes en solución, 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 [19]. Otra opción ha sido utilizar materia orgánica para sintetizar y estabilizar las nanopartículas simultáneamente, aprovechando la estructura de polímeros naturales como la celulosa [21] y la goma arábiga [22], 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 nanoestructurados, 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 [23].

El objetivo de este trabajo se enfoca en la obtención de nanopartículas de plata empleando fibra de algodón como soporte y con el extracto acuoso de *camellia sinensis* (te 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 [24, 25], la efectividad del extracto de te verde en la bioreducción se atribuye a la capacidad antioxidante de los polifenoles, presentes en gran cantidad en el te verde. Además los grupos funcionales, como el carboxilato, de metabolitos como el ácido gálico, ayudan a la estabilización de las nanoestructuras metálicas formadas con este proceso [26, 27, 28].

2. Metodología Experimental

Para la preparación de los biocompositos se cortaron trozos de 0.5 cm x 0.5 cm de fibra de algodón la cual había sido previamente funcionalizada para presentar una carga negativa en su estructura, por el método reportado por J. Hinestroza *et al.* [29]. Tres trozos de fibra fueron colocados en 5 ml de solución de iones de plata 10^{-3} M, preparada a partir de AgNO_3 , por períodos de 10, 20 y 30 minutos, a continuación se eliminó el exceso de solución iónica de las fibras de algodón con lavados con agua destilada. Simultáneamente se preparo el extracto, a partir de 1.2 g de *camellia sinensis* te 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. Posteriormente cada uno de los trozos fue colocado en una solución de 5ml de extracto de *Camellia sinensis* diluidos 1:1 con agua destilada, por períodos de tiempo de 0.5, 1 y 2 horas, 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 40C.

Una vez obtenidos los biocompositos estos se caracterizaron por Espectroscopía Infrarroja (IR) para determinar si la celulosa presentaba cambios estructurales después de la reducción de las nanopartículas, utilizando un

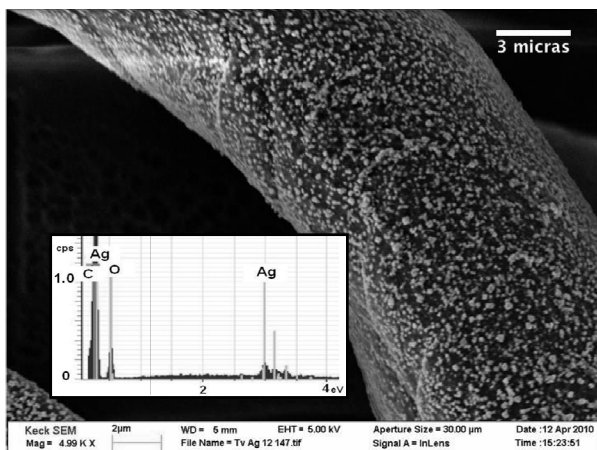


Figura 1. Micrografía SEM y espectro EDS de las fibras impregnadas con nanopartículas de plata.

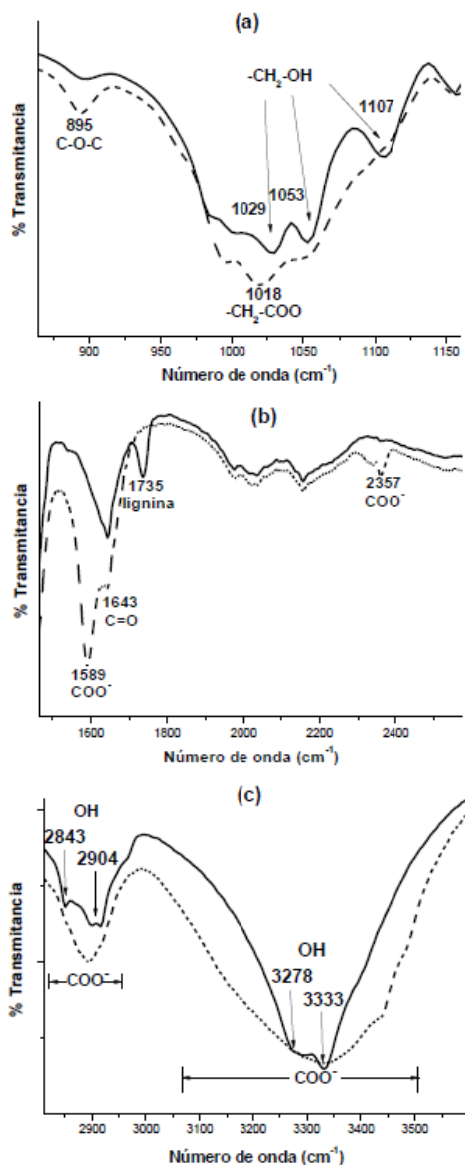


Figura 2. Espectros IR de celulosa (—) y celulosa modificada aniónicamente (- - -).

espectroscopio Shimatzu Prestige 2, evaluando en un rango de 3600 a 800 cm^{-1} , con una resolución de 0.5 cm^{-1} .

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, además está equipado con un microanalizador Bruker AXS para llevar a cabo análisis por espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

El bionanocomposito se estudió 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 presenta la plata y relacionar los grupos funcionales de la celulosa asociados con las nanopartículas de plata. El equipo utiliza una fuente de rayos X de Mg $K\alpha$ ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$), opera a 10kV y 20mA (200W) y esta equipado con un analizador hemisférico electrostático con un radio medio de 100mm y un detector multicanal.

Finalmente, se determinaron las características morfológicas y de tamaño de las nanopartículas por microscopía electrónica de transmisión de emisión de campo (FETEM) utilizando un microscopio FEI XL 30 operado a un voltaje de aceleración de 15 kV. La muestra se preparo extrayendo las nanopartículas de las fibras de algodón por sonicación en 1 ml de isopropanol durante 4h, y depositando una gota del sobrenadante en una rejilla de Cu recubierta de carbono. Para calcular la polidispersidad un aproximado de 500 partículas por muestra fue considerado.

3. Resultados y discusión

Es importante mencionar que el extracto acuoso *Camellia sinensis* contiene 59.8mg CAE / g de compuestos fenólicos (CAE = equivalentes de ácido clorogénico en miligramos por gramo de material seco) y terpenoides, entre los principales componentes biológicos que tienen actividad bactericida y antioxidante [30]. Este tipo de compuestos contribuyen al proceso de reducción de iones metálicos, como se ha reportado en trabajos previos de métodos de bio-reducción [14,16], y también puede controlar el tamaño y la estabilidad de las nanoestructuras formadas.

Los biocompositos formados fueron observados primero por FE-SEM y analizados por EDS para verificar la presencia de plata en las fibras de algodón. La Figura 1 muestra una imagen FE-SEM de las fibras preparadas, donde se pueden observar pequeñas partículas en la superficie de las mismas. Se incluye también el análisis elemental general del área donde se observan los picos de energía correspondientes a la plata, el carbono y el oxígeno detectados en la fibra. Resulta evidente que la plata se encuentra presente en la superficie de las fibras de algodón.

La estructura de la celulosa de las fibras de algodón funcionalizada negativamente fue analizada por espectroscopía infrarroja y se comparo con la estructura de la celulosa de las fibras de algodón que no había sido modificada. Es importante mencionar que en la

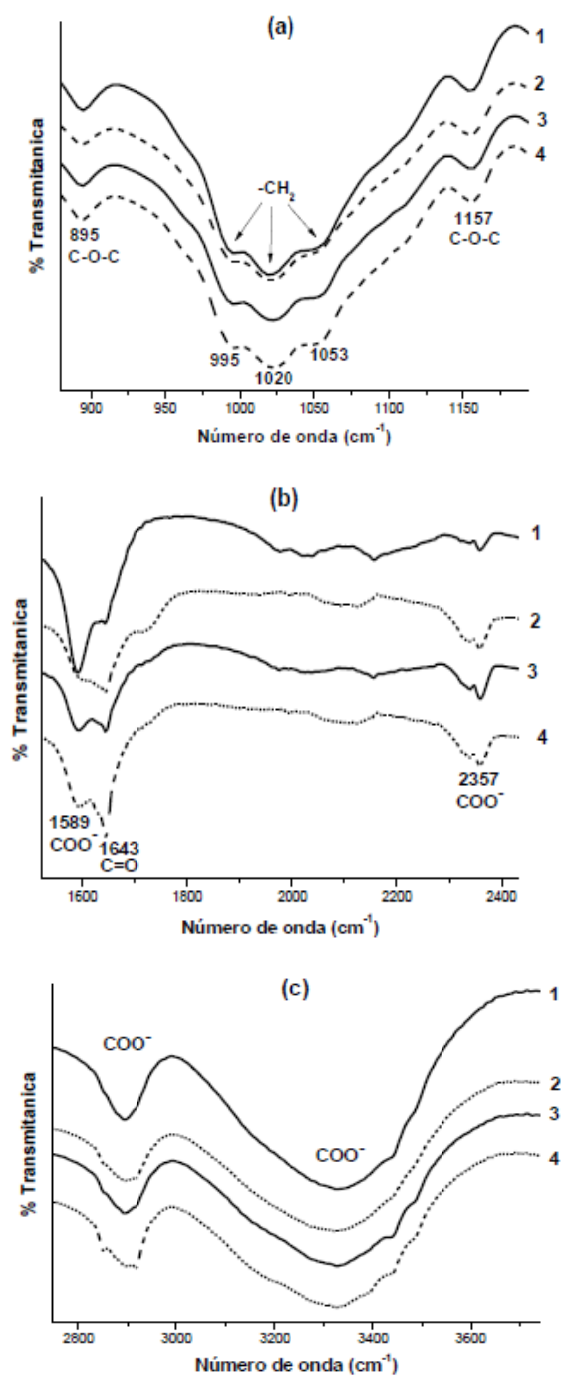


Figura 3. Espectros infrarrojos de la celulosa aniónica sin nanopartículas y con nanopartículas de Ag reducidas a diferentes tiempos.

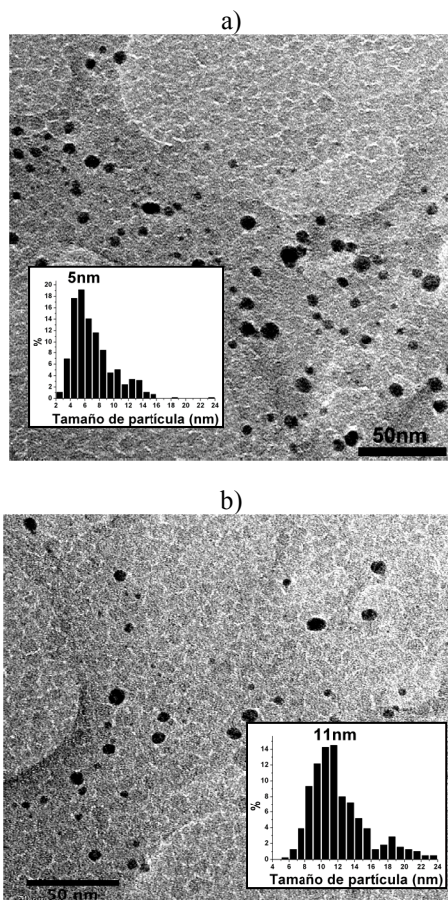


Figura 4. Micrografías FE-TEM y gráficos de distribución de tamaño de las nanopartículas extraídas de las fibras de algodón a: (a) 20 min de impregnación de Ag^{+1} y (b) 30 min de impregnación de Ag^{+1} .

modificación química de las fibras de algodón se les realiza primero un lavado con una solución de hidróxido de sodio 1M y posteriormente se colocan en una solución de cloroacetato de sodio ($CH_2ClCOONa$) 1M a una temperatura de 70 °C por un periodo de 24 horas, realizando finalmente un lavado con agua destilada y dejando secar a temperatura ambiente. En la Figura 2 se presentan los espectros infrarrojos de ambos casos, en estos se puede observar claramente como las bandas asociadas al grupo COO^{-} en la celulosa se incrementan después del proceso de funcionalización, identificándose cuatro señales características: los picos en 1018 cm^{-1} (Figura 2a) y 1589 cm^{-1} (Figura 2b) y las bandas entre 2800 y 2900 cm^{-1} y entre 3100 y 3500 cm^{-1} (Figura 2c). También se puede observar que la señal en 1735 cm^{-1} desapareció completamente, esto se debe a que la lignina, que es considerada como un contaminante de la celulosa, se elimina de la fibra con el lavado con hidróxido de sodio.

Una vez preparados los biocompositos (fibra + nanopartículas de Ag), estos se caracterizaron también por espectroscopía infrarroja para observar si existían cambios estructurales en la celulosa después de la reducción *in situ* de las nanopartículas de plata. Las Figuras 3a, 3b y 3c muestran los espectros IR de una de las series de biocompositos preparados a diferentes tiempos de

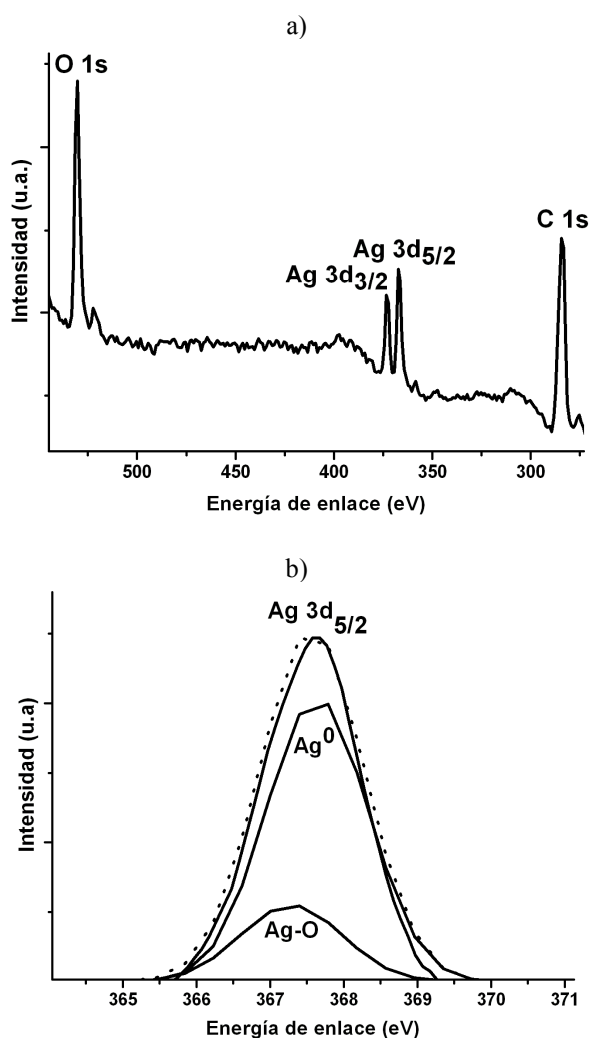


Figura 5. Espectros XPS de las fibras de algodón impregnadas con nanopartículas de plata.

reducción. Para cada uno de los casos se puede observar que la estructura de la celulosa funcionalizada aniónicamente no se ve modificada por la reducción y presencia de las nanopartículas de plata, ya que las bandas características del espectro de la celulosa aniónica no presentan ninguna modificación.

Para determinar el tamaño promedio de las nanopartículas de plata presentes en las fibras estas tuvieron que ser extraídas de la fibra, para lo cual se tomó un pequeño trozo de aproximadamente 2mm x 2mm se sumergió en un mililitro de alcohol isopropílico, y posteriormente se colocó en un baño ultrasónico por un lapso de 4 horas. Al término de este tiempo las nanopartículas extraídas se observaron por FE-TEM. En la Figura 4a y 4b se muestran imágenes FE-TEM de las nanopartículas de plata extraídas para dos muestras a diferentes tiempos de impregnación de iones Ag^{+1} , en estas se puede observar que las nanopartículas obtenidas tienen una forma preferentemente esférica. En ambas figuras se muestran también las gráficas de distribución de tamaño de partícula, los cuales se obtuvieron de la medición directa de los diámetros de las nanopartículas observadas en las

micrografías. En estas se puede observar que para el primer caso (Figura 4a) donde el tiempo de impregnación de los iones de plata fue de 20min, se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 5nm y para el segundo caso (Figura 4b) donde el tiempo de impregnación de los iones de plata fue de 30min, se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 11nm, cabe mencionar que para ambos casos el tiempo de reducción de las nanopartículas fue de 2 horas.

Finalmente, los biocompositos (fibra + nanopartículas de Ag) fueron analizados por XPS para determinar las energías de enlace de la plata reducida. En la Figura 5a se muestra el espectro completo donde se observan las señales de la plata, el oxígeno y el carbono. Para determinar los estados de oxidación en los que se encontraba presente la plata se realizó el análisis XPS de alta resolución sobre la zona de la plata. La Figura 5b muestra el espectro XPS de la plata, donde se puede observar que al realizar una deconvolución de la zona $3d_{5/2}$ se encontró que la plata presenta dos energías de enlace correspondientes a plata metálica (Ag^0) y un complejo formado con oxígeno ($Ag-O$), lo cual confirma la efectividad del método de reducción propuesto para la formación de nanopartículas de plata a partir de los iones plata (Ag^{+1}) impregnados en la fibra de algodón y utilizando como agente bio-reductor extracto acuoso de *Camellia sinensis*.

4. Conclusiones

Los resultados de este trabajo muestran que es posible la formación de nanopartículas de plata utilizando un método “verde” empleando como soporte de las nanopartículas fibra de algodón (celulosa), la cual esta funcionalizada químicamente, y como bio-reductor el extracto acuoso de *Camellia sinensis* (te verde). Las nanopartículas obtenidas tienen tamaños entre 5 y 11 nm, para un tiempo de reducción de 2 horas. Se determinó que la plata reducida por este método presenta dos energías de enlace correspondientes a plata metálica (Ag^0) y un complejo formado con oxígeno ($Ag-O$). Es importante mencionar que la estructura química de la celulosa aniónica no se modificó al ser utilizada como soporte durante el proceso de reducción *in situ* de las nanopartículas de plata.

Referencias

- [1] Seung H. Ko, Yeonho Choi David J. Hwang, Costas P. Grigoropoulos, Jaewon Chung, Dimos Poulikakos. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 141126 (2006).
- [2] Deying Xia, Zhaoyun Ku, Dong Li, and S. R. J. Brueck. *Chem. Mater.* **20**, 1847 (2008).
- [3] Mathias Brust, Meryll Walker, Donald Bethell, David J. Schiffrin and Robin Whyman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **7**, 801 (1994).
- [4] Miguel Monge. *An. Quím.* **105**, 33 (2009).
- [5] Concepción Arenas, Domingo Rangel, Víctor M. Castaño, Erika Loa, Marina Vega *Superficies y Vacío*, **23**, 20 (2010).
- [6] Jingyi Chen, Yujie Xiong, Yadong Yin, and Younan Xia *Small*, **2**, 1340 (2006).
- [7] Zameer Shervani, Yutaka Ikushima, Masahiro Sato, Hajime Kawanami Yukiya Hakuta *Colloid. Polym. Sci.* **286**, 403 (2007).

- [8] J.H. Duffus, H.G.J. Worth *Fundamental Toxicology*, RSC Publishing (Cambridge, 2006).
- [9] A. Michalak *Polish J. of Environ. Stud.* **15**, 523 (2006).
- [10] M. Pilar Almajano, Rosa Carbo, J. Angel López Jiménez, Michael H. Gordon *Food Chem.* **108**, 55 (2008).
- [11] Karuvath Yossaf, Binil Itty Ipe, Cherumuttathu H. Suresh, and K. George Thomas *J. Phys. Chem.* **111**, 12839 (2007).
- [12] J. L. Gardea-Torresday, J. G. Parsons, E. Gomez, J. Peralta-Videa, H. E. Troiani, P. Santiago and J. Yacaman *Nano Lett.*, **2**, 397, (2002).
- [13] J. L. Gardea-Torresday, E. Gomez, J. R. Peralta-Videa, J. G. Parsons, H. Troiani and M. Jose-Yacaman *Langumir* **19**, 1357 (2003).
- [14] S. P. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahamd and M. Sastry *Biotechnol. Prog.*, **22**, 577 (2006).
- [15] J. Huang Jiale Huang, Qingbiao Li, Daohua Sun, Yinghua Lu, Yuanbo Su, Xin Yang, Huixuan Wang, Yuanpeng Wang, Wenya Shao, Ning He, Jinqing Hong and Cuixue Chen *Nanotechnology*, **18**, 105104 (2007).
- [16] S. Li, Y. Shen, A. Xie, X. Yu, L. Qui, L. Zhang and Q. Zhang *Green Chemistry*, **9**, 852 (2007).
- [17] Singh, M. Chaudhari and M. Sastry *Nanotechnology*, **17**, 2399 (2006).
- [18] Bhainsa Kuber C., D'souza S. F. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, **47**, 160 (2006).
- [19] K. Badri Narayanan and N. Sakthivel *Mater. Lett.* **62**, 4588 (2008).
- [20] Junhui He, Toyoki Kunitake and Aiko Nakao *Chem. Mater.* **15**, 4401 (2003).
- [21] Hong Dond and Juan P. Hinestroza *Appl. Mater. Interfaces* **1**, 797 (2009).
- [22] 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).
- [23] Margarita Darder, Pilar Aranda and Eduardo Ruiz-Hitzky *Adv. Mater.* **19**, 1309 (2007).
- [24] Alfredo R. Vilchis-Nestor, Victor Sánchez-Mendieta, Marco A. Camacho-López, Rosa M. Gómez-Espinosa, Miguel A. Camacho-López, Jesús A. Arenas-Alatorre *Mater. Lett.* **62**, 3103 (2008).
- [25] A.R. Vilchis-Nestor, M. Avalos-Borja, S.A. Gómez, José A. Hernández, A. Olivas, T.A. Zepeda *Applied Catalysis B: Environmental*. **90**, 64 (2009).
- [26] T.M. Rababah, N.S. Hettiarachchy, R. Horax *J. Agric. Food Chem.* **52**, 5183 (2004).
- [27] R.P.B. Kaufman, L.J. Cseke, S. Warber, J.A. Duke, H.L. Brielmann *Natural Products from Plants*, 1st ed. CRC Press, London and (New York, 1999).
- [28] H. Muroi, I. Kubo *J. Agric. Food Chem.* **41**, 1102 (1999).
- [29] Dong, H. and Hinestroza J J., *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **1**, 797 (2009).
- [30] T.M. Rababah, N.S. Hettiarachchy, R. Horax *J. Agric. Food Chem.* **52**, 5183 (2004).