

SÍNTESIS Y ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO (AuNPs) MEDIANTE TÉCNICAS DE QUÍMICA VERDE

L. García-Hernández^{1,*}, J. Ramírez-Castro¹, B. Aguilar-Perez¹, P. A. Ramírez-Ortega¹,
M. U. Flores-Guerrero¹, D. Arenas-Islas²

¹Centro de Desarrollo en Nanotecnología, Área Electromecánica Industrial, Universidad Tecnológica de Tulancingo. Camino a Ahuehuetitla No. 301, Tulancingo, Hidalgo, C.P. 43645, México.

²Estudiante de posgrado en Oceanografía Costera, IIO/FCM-UABC, Carretera Ensenada-Tijuana No. 3917, Fraccionamiento Playitas, Ensenada, Baja California 22860, México

* Autor de correspondencia: laura.garcia@utectulancingo.edu.mx

RESUMEN.

Debido a las propiedades que exhiben las nanopartículas metálicas, surge el interés por desarrollar nuevos métodos de síntesis para encontrar las condiciones necesarias para su estabilización y que éstos resulten respetuosos del medio ambiente. En el presente trabajo se establecieron las condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) usando como agente reductor de los iones de Au⁺³ y estabilizador de las AuNPs, el extracto de *Cupressus goveniana*. Cabe destacar que es importante establecer las condiciones de síntesis óptimas, dado que éstas influyen directamente en el tamaño, morfología, estabilidad y propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas obtenidas. El extracto se caracterizó por espectroscopia de FTIR encontrando grupos C=O, C-N, C-OH, a quienes se les atribuye la capacidad reductora de los iones Au⁺³, posteriormente se realizaron diferentes relaciones de concentración extracto-agente precursor para determinar las condiciones experimentales más apropiadas. Las AuNPs se caracterizaron mediante espectroscopia UV-Visible, observándose plasmones de absorbancia entre 530 y 560 nm característicos de estas nanopartículas, también se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido, corroborándose los tamaños nanométricos, finalmente se evaluó la capacidad reductora del extracto mediante voltamperometría cíclica, observándose los intervalos de los procesos de reducción y oxidación de la especie iónica.

Palabras Clave: Nanopartículas, Au, química verde, Cupressus, estabilización.

1. INTRODUCCIÓN

La química verde es una herramienta que ayuda a idear métodos innovadores y eficaces para crear materiales y/o sustancias químicas que sean eco-amigables y contribuyan a la sustentabilidad [1]. La química verde busca generar conocimientos para después aplicarlos en procesos industriales, por esto, es considerada una fusión de diversas disciplinas: ecología, toxicología, ingeniería y química [2]. La aplicación en la nanotecnología de métodos desarrollados a través de la química verde ha tomado mucha importancia en los últimos años, ya que la generación de nanopartículas metálicas ha supuesto el desarrollo de nuevas técnicas de fabricación menos costosas y agresivas con el medio; tomando esto como base, la nanobiotecnología combina principios biológicos con procedimientos físicos y químicos para generar partículas nanométricas con funciones específicas a partir de moléculas biológicas. Esta disciplina representa una alternativa económica comparada con otros métodos tradicionales de formación de nanopartículas [3,4].

Un método reciente y probablemente el más rápido, consiste en utilizar el extracto acuoso de plantas,

de esta forma se aprovecha la capacidad antioxidante de los compuestos naturales presentes en las plantas, metabolitos reductores y estabilizantes, tales como compuestos fenólicos, flavonoides, polifenoles, azúcares reducidos, bases nitrogenadas y aminoácidos [5].

Durante la síntesis de nanopartículas las condiciones experimentales y las interacciones existentes entre los agentes reductores presentes en el extracto de la planta y los iones del metal influyen directamente en el tamaño, morfología y estabilidad, así como en las propiedades fisicoquímicas de las partículas [6] por lo que resulta indispensable determinar los grupos funcionales presentes en los extractos, a los que se les puede atribuir la capacidad reductora de los iones metálicos.

El interés en sintetizar nanopartículas de metales nobles y, más específicamente, las nanopartículas de oro (AuNPs), radica en sus excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, intrínsecas a su tamaño nanométrico. Las AuNPs se producen en distintos tamaños y formas, tales como nanoesferas, nanobarras, nanocáscaras y nanojaulas; así mismo, pueden ser fácilmente funcionalizadas con un amplio abanico de ligandos (anticuerpos, polímeros, sondas de diagnóstico, fármacos, material genético, etc.). Todo esto hace que las AuNPs despierten un gran interés en distintos campos, pero especialmente en los sectores biomédico y alimentario [7].

La obtención de las AuNPs se comprueba en primera estancia de manera visual con los cambios en la coloración del extracto al adicionar el agente precursor, y se corrobora mediante espectroscopia de UV-Visible. En esta técnica una especie química absorbe radiación UV-Vis, y la energía adquirida por el sistema causa la transición de un electrón de un estado basal o fundamental (EF) a uno excitado (EE) [8]. En el caso de las nanopartículas se presenta el fenómeno de la banda del plasmón de superficie producido debido a que las nanopartículas metálicas cuentan con un número determinado de electrones libres confinados en un espacio muy pequeño y sus electrones superficiales son capaces de interactuar con la radiación electromagnética. En las nanopartículas metálicas manifiestan una resonancia plasmónica localizada ya que la nanopartícula es mucho menor que la longitud de la onda de luz incidente. Este fenómeno en nanopartículas de plata y oro produce una respuesta en el UV, por lo que reflejan longitudes de onda en el visible, por ejemplo, para las nanopartículas de oro, soluciones de distintos tamaños presentan colores que van desde el púrpura hasta el marrón. Este suceso es altamente dependiente de la forma, tamaño, cristalinidad y naturaleza de las nanopartículas, así como de las condiciones físicas y químicas de su medio circundante [9]. Las nanoesferas de oro presentan una banda de absorbancia en el rango de 510-550 nm. El desplazamiento de dicho pico hacia longitudes de onda mayores se asocia a un incremento en el tamaño de las nanopartículas mientras que el ensanchamiento de la banda de absorción indica una mayor distribución de dichos tamaños y formas [10].

En el presente trabajo, se utiliza el extracto de *Cupressus goveniana* que funciona como agente reductor de los iones Au^{3+} a Au^0 y estabilizador de las nanopartículas obtenidas. Esta especie se presenta en la figura 1, pertenece a la familia Cupresaceae, y puede alcanzar dimensiones de hasta 43 m de altura y 12 m de diámetro. El follaje es de color verde oscuro, con hojas escamosas aciculares de 1-1.5 mm de largo [11]. Las estructuras reproductivas constan de pequeños conos de 11 a 24 mm de largo y casi esféricos, mientras que las semillas son de 3 a 5 mm de largo y muestran un par de alas laterales. La especie está ampliamente distribuida en México principalmente por motivos ornamentales y su cultivo no presenta problemas en climas templados. Generalmente el género *Cupressus* se considera con potencial medicinal. Entre los principales compuestos identificados en este género se encuentran hidrocarburos monoterpénicos, por ejemplo, pineno, fenaldreno y flavonoides como el quercetín glucósido. [11, 12].



Figura 1. Hojas de *Cupressus goveniana*.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Obtención del extracto.

La recolección de las hojas para la preparación del extracto se llevó a cabo siguiendo parámetros tales como una previa identificación taxonómica de la planta, verificando que las hojas estuvieran en buenas condiciones, frescas y sin evidencia de plagas, éstas fueron lavadas con agua destilada y después se dejaron secar. El extracto se obtuvo a una concentración del 2.5% con agua desionizada a una temperatura de 80°C, se dejó enfriar y se reservó una muestra para utilizarla como referencia en los análisis posteriores.

2.2. Caracterización del extracto de *Cupressus goveniana* por FTIR.

El extracto de *C. goveniana* se caracterizó por espectroscopia de FTIR con lo que se determinaron los principales grupos funcionales presentes, a los que se les pueda atribuir la capacidad reductora de los iones Au^{+3} .

2.3. Síntesis de AuNPs.

Para sintetizar las AuNPs se mezclaron extracto de *C. goveniana* y una solución de Au^{+3} que fungieron como agente reductor y agente precursor, respectivamente. Todas las experimentaciones fueron llevadas a cabo en agitación constante y adicionando 10mL de la solución precursora en alícuotas de 2mL cada 10 minutos, la temperatura se trabajó en un rango de 80-86°C. El agente reductor poseía una concentración del 2.5 % masa-volumen mientras que el agente precursor 10, 20 y 30 mgL^{-1} .

2.4. Análisis visual y por espectroscopia de UV-Vis.

La bio-reducción de los iones Au^{3+} a Au cerovalente en forma de nanopartículas fue monitoreada con un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 de doble haz en distintos intervalos de longitud de onda, usando cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

2.5. Microscopía electrónica de barrido.

La preparación de la muestra para MEB se llevó a cabo sobre un portamuestras pulido y depositando las AuNPs coloidales, posteriormente se sometieron a una temperatura de 150°C para eliminar agua y componentes orgánicos.

2.6. Voltamperometría cíclica.

Para evaluar la capacidad reductora del extracto de *C. goveniana*, se llevaron a cabo voltamperometrías cíclicas en una celda típica de 3 electrodos, utilizando un electrodo de trabajo de Pt vs ECS a una velocidad de barrido de 1.5 mVs^{-1} .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. FTIR

En la figura 2 se muestra el espectro de FTIR donde se identificaron los diferentes grupos funcionales presentes en el extracto de *Cupressus goveniana*. Una banda intensa y ancha en $\sim 3435 \text{ cm}^{-1}$ es atribuida a la frecuencia de estiramiento N-H de las aminas y una superposición de un enlace O-H. En 1038 cm^{-1} se aprecia una banda de absorción que se atribuye a un enlace C-OH de un alcohol primario, 2301 cm^{-1} y 2342 cm^{-1} son consideradas para el enlace C-N de las aminas y a la presencia de grupos diazo. Mediante el estudio espectroscópico FTIR del extracto de *C. goveniana* y la identificación de los principales grupos funcionales presentes en el extracto, se puede atribuir a éstos la capacidad reductora de los iones Au^{3+} a Au^0 para la obtención de las nanopartículas.

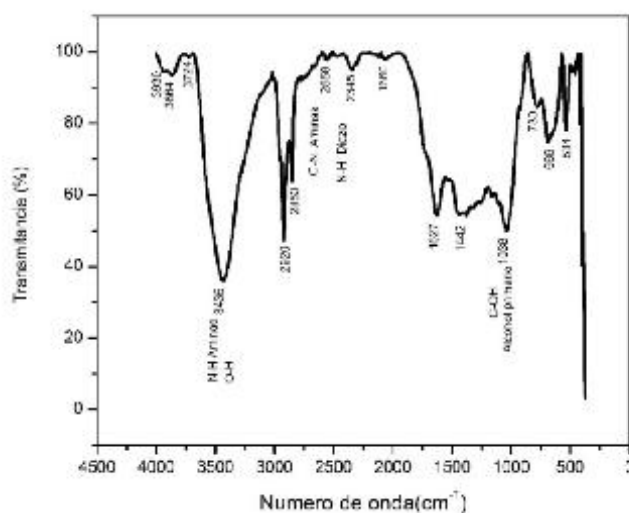


Figura 2. Espectro FTIR del extracto de *C. goveniana*
Número de onda (cm^{-1})

3.2. Análisis visual y espectroscopia UV-Vis.

En todas las experimentaciones de tomaron muestras en cada adición de la solución precursora para comparar el cambio de coloración, iniciando con una solución casi incolora hasta una rosada (figura 3), también se llevó a cabo la medición del pH al extracto antes y después de la adición del precursor; el extracto inicial presenta un pH de 7 y aumenta su acidez hasta conseguir un pH 2.



Figura 3. Comparación visual de las muestras de AuNPs coloidales tomadas cada 10 minutos durante la síntesis.

En la figura 4 se presenta un espectrograma en donde se grafica la absorbancia con respecto a la longitud de onda, en éste se aprecia que el extracto no manifiesta plasmones de absorbancia en la región de estudio del UV-Vis. Un plasmón de absorbancia a una longitud de onda de 473 a 720 nm que pertenece a la muestra tomada después de 50 minutos de reacción, mostrando la mayor absorbancia a una longitud de onda de 551 nm, indica la presencia de nanopartículas.

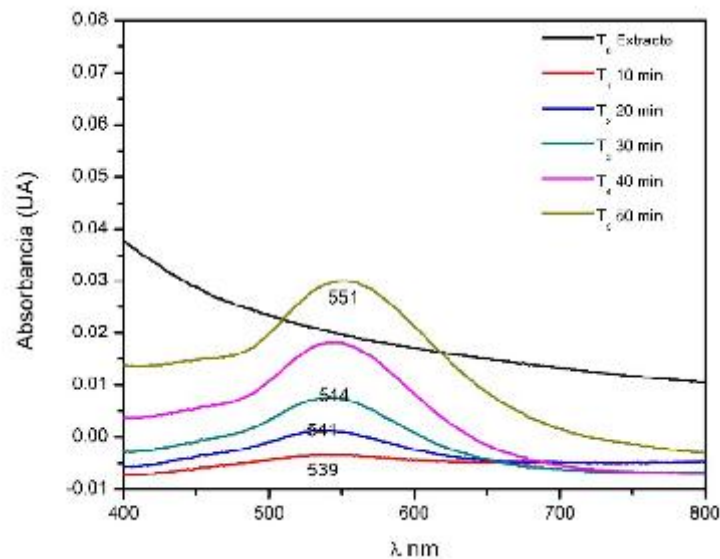


Figura 4. Espectrograma UV-Vis para las muestras de AuNPs coloidales obtenidas a una concentración del agente precursor: 10mg L^{-1} . Filtración del extracto en caliente.

El espectrograma de la figura 5 pertenece a una serie de muestras tomadas durante la síntesis de AuNPs, las cuales presentan plasmones de absorbancia con desplazamientos de 534 a 548 nm lo que indica un crecimiento de las nanopartículas; el ancho de la banda se encuentra entre 470 y 675 nm alcanzando hasta 0.071 unidades a una longitud de onda de 548 nm para la muestra tomada al final de la síntesis.

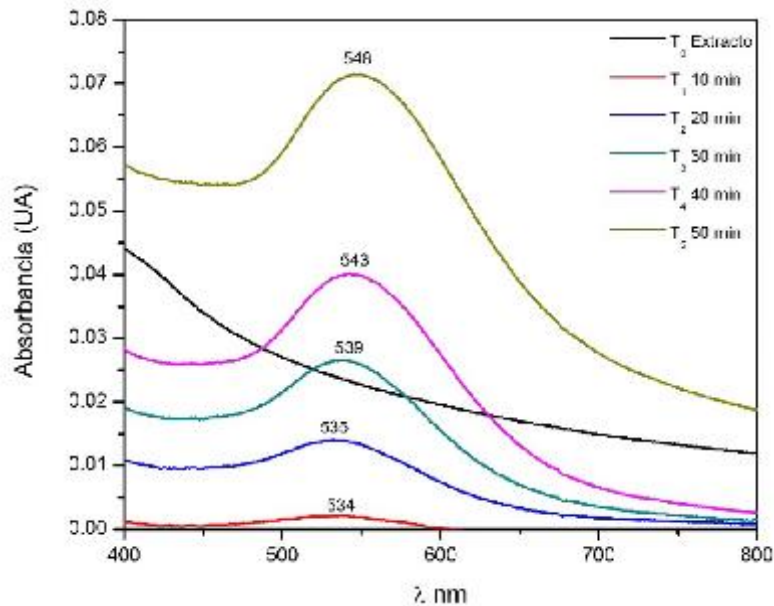


Figura 5. Espectrograma UV-Vis para las muestras de AuNPs coloidales obtenidas a una concentración del agente precursor: 20mg L⁻¹. Filtración del extracto en frío.

En la figura 6 se ilustra el espectrograma de las muestras de AuNPs coloidales sintetizadas a partir de un agente precursor con concentración inicial de 30 mgL⁻¹ adicionado en alícuotas de 2mL cada 10 minutos al extracto filtrado en frío; no se observa un plasmón de absorbanza perteneciente al extracto, sin embargo, para las muestras tomadas, los plasmones van de 480 a 700 nm, presentando un desplazamiento de sus máximos de 536 a 556 nm con una absorbanza de hasta 0.11 unidades.

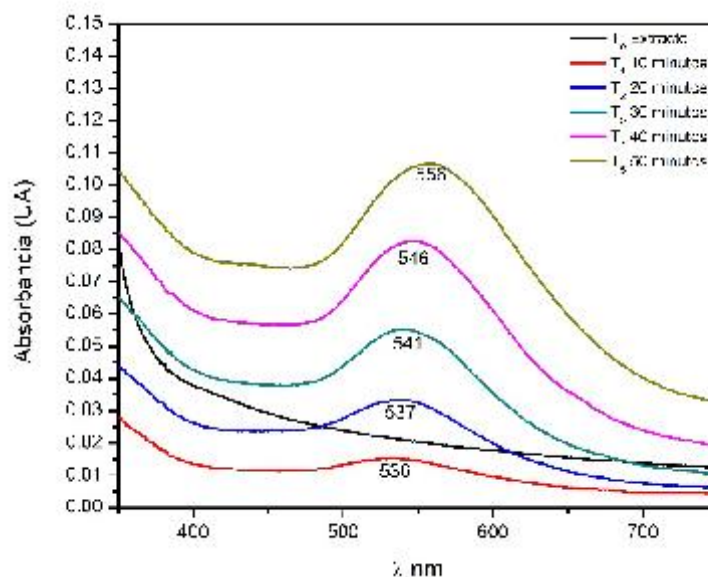


Figura 6. Espectrograma UV-Vis para las muestras de AuNPs coloidales obtenidas a una concentración del agente precursor: 30mg L⁻¹. Filtración del extracto en frío.

Se considera que las nanopartículas obtenidas mediante ésta última metodología poseen mejores características debido a que las bandas plasmónicas presentan mayor absorbanza y son más angostas

en comparación a las obtenidas con las metodologías anteriores; así mismo, se observó una mayor estabilidad de las soluciones coloidales ya que tomaron más tiempo en precipitarse.

3.3 Microscopía Electrónica de Barrido

Utilizando esta técnica de caracterización se corroboró el tamaño nanométrico de las partículas de oro. En la figura 7, se muestran las micrografías de las nanopartículas obtenidas y su análisis por EDS, que evidencian el tamaño y composición de las nanopartículas obtenidas.

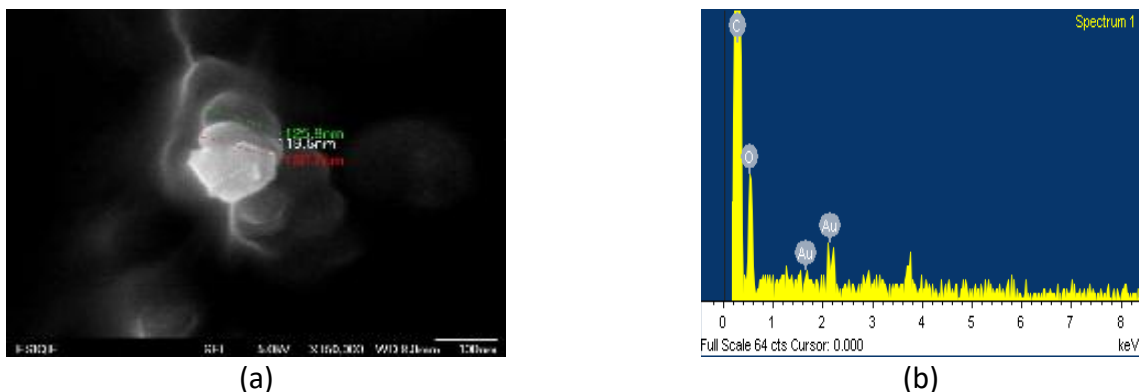


Figura 7. a) Micrografías obtenidas mediante MEB las nanopartículas muestran tamaños entre 120 y 130 nm (b) Análisis semicuantitativo por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) que muestra la composición de Au.

En la figura 7(a) nanopartículas con tamaños entre 120 y 130 nm sintetizadas a través de la metodología para obtener AuNPs (b) Análisis elemental mediante EDS que muestran la composición de oro de las nanopartículas.

3.4. Voltamperometría Cíclica

En los resultados de la voltamperometría cíclica realizada al extracto de *Cupressus goveniana* (Figura 8 a) no se observan picos de oxidación y reducción. La figura 8 b representa el voltamperograma obtenido de la síntesis de AuNPs coloidales donde se aprecian dos picos de reducción, el primero en el intervalo de potencial de 0.026 a -0.037 V y el segundo inicia en -0.07 V. El primer pico se atribuye a la reducción de los iones Au^{3+} en Au^0 mientras que el segundo se asocia a la reducción del medio. Comparando ambos voltamperogramas, se evidencia el poder reductor del extracto de *Cupressus goveniana*, pero también se comprueba que continúan en la solución iones Au^{3+} , ya que se aprecian los procesos de reducción; sin embargo, es necesario aplicar otras técnicas electroquímicas que permitan corroborar estos resultados.

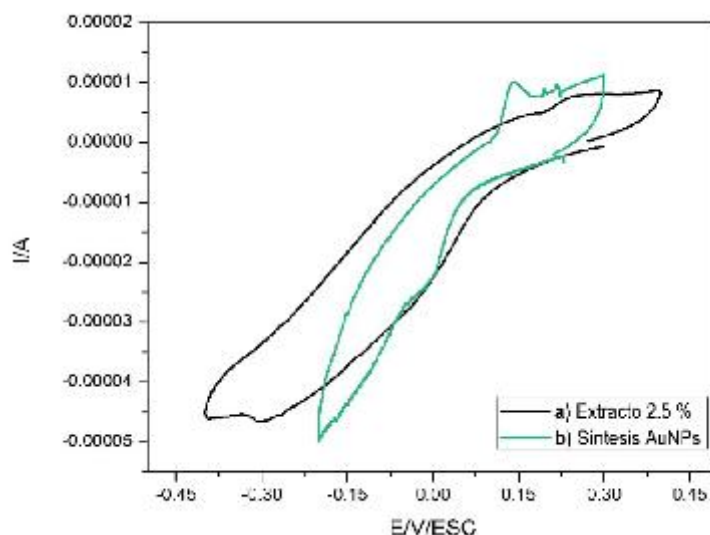


Figura 8. Voltamperograma obtenido utilizando un electrodo de Pt vs ECS con un contra electrodo DSA a una velocidad de barrido de 15 mVs^{-1} para a) el extracto de *Cupressus goveniana* con una concentración del 2.5% en la ventana de potencial -0.4 a 0.4 V y b) una muestra de AuNPs coloidales sintetizadas con un agente precursor de concentración inicial de 30 mgL^{-1} en la ventana de potencial de -0.2 a 0.2 V.

4. CONCLUSIONES

Los métodos de síntesis verde, como el desarrollado en este trabajo, brindan una ruta eco-amigable y rentable para obtener nanopartículas gracias al uso de los principios bioactivos de las plantas, los cuales actúan como agentes reductores y estabilizantes. El extracto de la especie *Cupressus goveniana* permitió la obtención de partículas de oro nanométricas gracias a su capacidad para reducir los iones Au^{3+} en Au^0 , atribuido a las macromoléculas presentes en la composición química de la planta.

La obtención de nanopartículas de oro se corroboró mediante espectroscopia de UV-Vis donde se obtuvo un plasmón de absorbanza que es característico para las AuNPs a λ de 550 nm. Así mismo, se monitoreó la reducción de los iones Au^{3+} a diferentes tiempos de síntesis afirmando el poder reductor del extracto.

Los parámetros óptimos para la síntesis de nanopartículas se establecieron a una temperatura de 85°C , con una concentración de 2.5% del extracto de *Cupressus goveniana* y partiendo de un precursor de iones Au^{3+} con concentración inicial de 30 mgL^{-1} . El tamaño nanométrico se evidenció mediante MEB encontrándose tamaños entre 120-130 nm.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica de Tulancingo, al Área de Electromecánica Industrial, por el apoyo brindado para la realización de la presente investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. J. López Iturbe, A. R. Vilchis Néstor, V. Sánchez Mendieta, M. Avalos Borja: Superficies y vacío, 2013, vol. 26(3), pp. 73-78.
- [2]. C. O. Meléndez Pizarro, A. A. Camacho Dávila: Synthesis, vol. 45, 2008, pp. 1-5.

- [3]. Z. Sandowski: Wroclaw University of Technology, pp. 257-276.
- [4]. S. Ahmed, M. Ahmad, B. Lal Swami, S. Ikram, Saifullah: Radiation Research and Applied Sciences, 2015, pp. 1-5.
- [5]. J. L. Landeros Páramo, G. A. Rosas Trejo: Memorias en extenso del XII Encuentro, participación de la mujer en la ciencia, 2015, pp. 1-5.
- [6]. D. Minakshi, H. S. Kyu, S. A. Seong, K. Y. Dong: Toxicology and Environmental Health Sciences, 2011, vol. 3, pp. 193-205.
- [7]. D. Mateo, P. Morales, A. Avalos, A. I. Haza: Acta Toxicol Argent, 2013, vol. 21(2), pp. 102-109.
- [8]. M. I. Litter, M. A. Armienta, S. S. Farías: Iberoarsen Metodologías Analíticas para la Determinación y Especiación de Arsénico en Aguas y Suelos, CYTED, Argentina, 2009, pp. 242-246.
- [9]. D. A. Cruz, M. Rodríguez, J. M. López, V. M. Herrera, A.G. Orive1, A. H. Creus: Avances en Ciencias e Ingeniería, 2012, Vol. 3, 67:78.
- [10]. Deyá, N. Bellotti: CIDEPENT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas-CIC-CONICET, Investigación no publicada, pp. 368-375.
- [11]. Hogan M. iNaturalista. Comisión Nacional para el Conocimiento y uso de la Biodiversidad y uBio.conabio.(2012) inaturalist.org/taxa/325546-Cupressus-goveniana-pigmea.
- [12]. L. García Hernández, D. Arenas Islas, M. U. Flores Guerrero, P. A. Ramírez Ortega, L. García Lechuga (2015) TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition, 2015, pp. 1105-1112.