

SÍNTESIS *in-situ* DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN
FIBRAS DE FIQUE Y EFECTO DE LA CATIONIZACIÓN
SUPERFICIAL EN LA DEPOSICIÓN DE LAS
NANOPARTÍCULAS

LAURA JULIANA CASTELLANOS GARCÍA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2011

SÍNTESIS *in-situ* DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN
FIBRAS DE FIQUE Y EFECTO DE LA CATIONIZACIÓN
SUPERFICIAL EN LA DEPOSICIÓN DE LAS
NANOPARTÍCULAS

LAURA JULIANA CASTELLANOS GARCÍA

Trabajo de Tesis para optar el título de Químico

Directora:
Marianny Yajaira Combariza, (Químico PhD)

Codirector:
Cristian Blanco Tirado, (Químico PhD)

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2011

Agradecimientos

Quiero agradecer a la Universidad Industrial de Santander y muy especialmente a la Escuela de Química por su ardua dedicación con sus estudiantes.

Agradezco al Doctor Juan Paulo Hinestroza de la Universidad de Cornell por los análisis SEM, al Doctor Cesar Sierra de la Universidad Nacional por los análisis de Termogravimetría, y a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander por esta misma razón.

Agradezco a MERCK por su apoyo económico al proyecto mediante la donación de los compuestos azufrados indispensables en la última fase de la metodología, y al laboratorio de Cromatografía del Instituto Colombiano del Petróleo ICP especialmente a Maribel y Paula por todo su apoyo en el desarrollo de esta investigación.

A mi familia
mi grupo de Investigación
y mis amigos

Morelliana.

“Si el volumen o el tono de la obra pueden llevar a creer
que el autor intentó una suma, apresurarse a señalarle
que está ante la tentativa contraria, la de una *resta*
implacable”

Julio Cortázar, *Rayuela*

Contenido

Introducción	15
1 Marco Teórico	18
1.1 Marco Conceptual	18
1.1.1 Propiedades de las nanopartículas	18
1.1.2 Nucleación y crecimiento de las nanopartículas	20
1.1.3 Reflectancia Difusa	22
1.1.4 Microscopía Electrónica	22
1.2 Estado del Arte	23
1.2.1 Síntesis de nanopartículas metálicas en solución	23
1.2.2 Síntesis de nanopartículas en fibras naturales	25
1.2.3 Cationización superficial de fibras naturales	26
1.2.4 Procesos de Intercambio de Ligando	28
2 Metodología	30
2.1 Síntesis de nanopartículas de oro en fibras de fique.	30
2.2 Efecto de las condiciones de cationización en la deposición de las Au NPs.	34
2.2.1 Modificación de las relaciones molares	35
2.2.2 Modificación de los tiempos de cationización	35
2.2.3 Modificación de la concentración inicial de CHTAC	36
2.3 Caracterización de las nanopartículas sintetizadas	37
2.4 Ensayos de adsorción de compuestos azufrados	37
3 Análisis de Resultados	39
3.1 Primeros indicios de la síntesis de Au NPs	39
3.2 Caracterización por reflectancia difusa	41

3.2.1	Caracterización de las fibras crudas, cationizadas y con Au NPs .	41
3.2.2	Caracterización de las fibras con Au NPs a diferentes relaciones molares NaOH:CHTAC	42
3.2.3	Caracterización de las fibras con Au NPs a diferentes tiempos de inmersión en EPTAC	46
3.2.4	Caracterización de las fibras con Au NPs a diferente concentración inicial de CHTAC	48
3.3	Análisis de Termogravimetría	49
3.4	Caracterización microscópica de las fibras de fique modificadas con Au NPs	50
3.5	Análisis elemental de las fibras con Au NPs por medio de EDX	52
3.6	Análisis de adsorción de compuestos azufrados en las fibras de fique con Au NPs	57
4	Conclusiones	61
5	Recomendaciones	62
6	Divulgación de resultados	63
	Bibliografía	67

Lista de Figuras

1.1	Fenomeno de resonancia plasmonica superficial	19
1.2	Proceso de nucleacion y crecimiento de nanoparticulas	21
1.3	w-funcionalizacion de nanoparticulas	25
1.4	Interacciones electrostaticas entre la celulosa y diferentes iones metalicos	27
1.5	Reaccion de formacion del intermediario epoxido	27
1.6	Reaccion de cationizacion de la celulosa	28
1.7	Procesos de intercambio de ligando	29
2.1	Esquema general de la metodologia	31
2.2	Etapas metodologicas de la sintesis in situ	32
2.3	Reaccion de cationizacion	33
2.4	Adsorcion de los aniones de tetracloroaurato en las fibras cationizadas .	34
3.1	Diferencia de coloracion entre las fibras crudas y las fibras con Au NPs .	40
3.2	Fotografias opticas de las fibras de fique con Au NPs	40
3.3	Espectros de reflectancia difusa de las fibras crudas, cationizadas y con Au NPs	42
3.4	Cambio de coloracion en las fibras con Au NPs a diferentes condiciones de cationizacion	43
3.5	Espectros de reflectancia difusa de las fibras cationizadas a diferentes relaciones molares NaOH CHTAC	44
3.6	Efecto del aumento de la relacion molar NaOH CHTAC en el proceso de cationizacion	45
3.7	Efecto del aumento de la relacion molar NaOH CHTAC en la etapa de adsorcion de aniones de tetracloroaurato	46

LISTA DE FIGURAS

3.8	Espectros de reflectancia de los diferentes tiempos de cationizacion . . .	47
3.9	Espectros de reflectancia de las diferentes concentraciones iniciales de CHTAC	48
3.10	Micrografias de las fibras de fique crudas	50
3.11	Micrografia de las fibras de fique con Au NPs donde se observa la dispersion de las nanoparticulas	51
3.12	Micrografias de las fibras de fique con Au NPs donde se observan los diametros de las nanoparticulas	53
3.13	Micrografias de las fibras de fique con Au NPs donde se observan los diametros de las nanoparticulas	54
3.14	Micrografia de las fibras de fique con Au NPs donde se aprecia su forma y geometria	55
3.15	Micrografia de las fibras de fique con Au NPs donde se aprecia su forma y geometria	55
3.16	Espectro EDX de las fibras crudas	56
3.17	Espectro EDX de las fibras con Au NPs	56
3.18	Viales con fibras usados en la adsorcion de compuestos azufrados	58
3.19	Cromatograma comparativo de los tres analisis realizados con el tiofeno	59
3.20	Adsorcion de propanotiol y bencilmercaptano en la superficie de las Au NPs	59
3.21	Adsorcion de propanotiol	60
6.1	Articulo del trabajo de investigacion en proceso de publicacion	64
6.2	Poster XXIX Congreso Latinoamericano de quimica CLAQ 2010	65
6.3	Carta de aceptacion de la ponencia oral en el IUPAC world chemistry congress	66

Lista de Tablas

2.1	Modificación de las relaciones molares	35
2.2	Modificación de los tiempos de reacción	36
2.3	Modificación de la concentración inicial de CHTAC	36
3.1	Formulaciones de las diferentes relaciones molares	43
3.2	Modificación de los tiempos de reacción	46
3.3	Tabla de los porcentajes de ceniza de las fibras de fique con Au NPs . .	49
3.4	Ensayos de adsorción de compuestos azufrados	57
3.5	Ensayos de adsorción de propanotiol	60

RESUMEN

TÍTULO

SÍNTESIS *IN SITU* DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN FIBRAS DE FIQUE Y EFECTO DE LA CATIONIZACIÓN SUPERFICIAL EN LA DEPOSICIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS*

AUTOR

LAURA JULIANA CASTELLANOS GARCIA[†]

PALABRAS CLAVE

NANOPARTÍCULAS, ORO, FIQUE

DESCRIPCIÓN

Se sintetizaron nanopartículas de oro en fibras de fique vía síntesis *in-situ*. El fique es una fibra natural que se extrae de las hojas de las plantas nativas *Fucraea spp* de la región andina colombiana. Las fibras de fique son biodegradables, flexibles y altamente resistentes al uso lo cual las convierte en soportes prometedores para diversas aplicaciones. La superficie de las fibras de fique se modificó mediante el uso de cloruro de 2,3-hidroxipropil trimetilamonio CHTAC y NaOH para adherir cargas positivas a la fibra y producir fibras cationizadas. Las fibras cationizadas se impregnaron con aniones complejos de tetracloroaurato de sodio que fueron reducidos para producir nanopartículas de oro. Se modificaron los parámetros de cationización como la relación molar NaOH:CHTAC, el tiempo de inmersión en la solución de cationización y la concentración de CHTAC. Los espectros de reflectancia difusa dieron un indicio de la síntesis de las nanopartículas de oro y su cubrimiento relativo. Las imágenes SEM y FESEM confirmaron la presencia de las nanopartículas y permitieron determinar su tamaño. Los espectros de EDX validaron la presencia de átomos de oro en las fibras. El análisis de TGA arrojó el porcentaje de oro efectivamente adherido a las fibras. Los análisis cromatográficos revelaron que es posible adsorber compuestos azufrados en la superficie de las nanopartículas de oro soportadas en las fibras de fique. Se determinó que las condiciones de cationización afectan la eficiencia de la síntesis de nanopartículas de oro en fibras de fique, y que la adsorción de compuestos azufrados en las fibras con nanopartículas de oro es efectiva y obedece a procesos que son dependientes de la concentración y naturaleza del compuesto azufrado en estudio.

* †

*Trabajo de Grado

[†]Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Marianny Combariza. Codirector: Cristian Blanco

ABSTRACT

TITLE

IN SITU SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES IN FIQUE FIBERS AND THE EFFECT OF SURFACE CATIONIZATION ON NANOPARTICLES DEPOSITION *

AUTHOR

LAURA JULIANA CASTELLANOS †

KEY WORDS

NANOPARTICLES, GOLD, FIQUE

DESCRIPTION

Gold nanoparticles were synthesized on the surface of natural fique fibers extracted from the leaves of *Furcraea* spp, a plant native to the Andean mountains in Colombia. Fique fibers are low density, biodegradable, flexible, highly resistant to wear and exhibit excellent thermal degradation making them promising materials for the textile and packing industries as well as fillers for fiber-reinforced composites. Fique fibers were rendered positive using a cationizing agent (3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride, CHTAC) under strong alkaline conditions. Cationic fique fibers were impregnated with an anionic metal complex that was further reduced to generate gold nanoparticles onto the fibers surface. The influence of CHTAC concentration, NaOH:CHTAC molar ratios, and reaction times were examined. It was found that increasing the NaOH:CHTAC molar ratio had a negligible effect on nanoparticle size while the surface coverage density was positively influenced. We hypothesize that the number of positive charges on the fiber surface appears to be the key factor behind this observation. UV/Vis diffuse reflectance spectroscopy, thermal gravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (FESEM) were used to characterize the modified fibers and the resulting nanoparticles. The proposed method opens a new avenue for the development of functional natural substrates.

* †

*Graduate Work

†Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Marianny Combariza. Codirector: Cristian Blanco

Introducción

La ciencia de materiales se ha interesado en el estudio de estructuras supramoleculares como las nanopartículas debido al amplio espectro de propiedades que estas poseen. De las nanopartículas se destacan sus propiedades magnéticas, catalíticas, de actividad antibacteriana, etc. En este trabajo se propone la modificación superficial de fibras de fique mediante la síntesis de nanopartículas de oro con el objetivo de conferir a las fibras las propiedades inherentes a las nanopartículas de oro (Au NPs) especialmente su capacidad para interactuar selectivamente con compuestos azufrados.

Casi todos los reportes de la modificación superficial de fibras naturales se enfocan en el tratamiento de fibras blandas como el algodón, la falta de investigación en fibras duras no permite anticipar las propiedades de las NPs generadas sobre soportes no convencionales como las fibras de fique. A pesar de que los procesos de cationización ya se encuentran reportados para fibras de algodón y se ha investigado su implicación en la deposición posterior de monocapas poliméricas sobre las fibras, no existe ningún reporte que analice el efecto de la cationización superficial de fibras naturales sobre la deposición de nanopartículas, este análisis es fundamental en el establecimiento de las condiciones óptimas de síntesis del material biocompuesto de fibras de fique y Au NPs.

Las nanopartículas de oro presentan especial aplicación en la extracción de compuestos azufrados como una consecuencia directa de la fuerte atracción entre las Au NPs y los átomos de azufre en sus diferentes formas químicas. La interacción entre estos dos elementos se ha explorado ampliamente en nanopartículas en solución y poco en soportes sólidos, es más, aun no se reporta el uso de biocompositos de fibras naturales y Au NPs para la extracción de compuestos azufrados.

Las fibras de fique modificadas superficialmente con Au NPs son un material ideal para estudiar los procesos de adsorción de compuestos azufrados, ya que la superficie de las NPs se encuentra en estado libre y esto permite realizar procesos de intercambio superficial. Adicional a esto las fibras son hidrofóbicas, poseen alta resistencia mecánica y evitan procesos de manipulación adicional durante la metodología analítica como la centrifugación y filtración de NPs los cuales se requieren en procesos de extracción con NPs en solución.

La aproximación propuesta es interesante ya que permite ampliar el conocimiento general sobre las fibras duras, permite estudiar las características estructurales y funcionales de los biocompositos resultantes de la síntesis de nanopartículas de oro sobre las fibras, posibilita determinar el papel de los procesos de cationización en la síntesis de Au NPs, y además la síntesis de este material es el primer paso en el desarrollo de nuevas metodologías analíticas de extracción de compuestos azufrados basadas el uso de materiales híbridos con aplicaciones específicas.

La modificación superficial de las fibras se realizó tomando como base los procesos de síntesis conocidos como síntesis *in situ* los cuales se usan para la deposición de nanopartículas en soportes sólidos y constan de tres pasos principales que son: la cationización de la superficie celulósica, la adsorción de un anión metálico de tetracloroaurato y la reducción del anión sobre la superficie. Se prestó especial atención en el control del primer paso de síntesis o cationización de la superficie determinándose las mejores condiciones para la obtención del material con mayor cubrimiento superficial de Au NPs.

La caracterización de los materiales obtenidos se realizó por Reflectancia Difusa, Microscopía Electrónica de Barrido SEM y FESEM, Espectroscopía de Dispersión de Electrones EDX y Termogravimetría TGA. Mediante Reflectancia Difusa se determinó la longitud de onda de resonancia plasmónica superficial de las nanopartículas, esto permitió su comparación con las longitudes de onda características para las Au NPs y la comparación de las diferentes condiciones de síntesis. Los análisis de Microscopía Electrónica SEM y FESEM validaron la presencia de las Au NPs y permitieron calcular su diámetro promedio y su forma. Los espectros de Espectroscopía de Dispersión

de Electrones EDX corroboraron la presencia de átomos de oro en la superficie de las fibras. Los análisis de TGA permitieron determinar la efectividad de las diversas formulaciones de síntesis evaluadas.

Los análisis de adsorción de compuestos azufrados sobre las fibras con Au NPs se realizaron usando cromatografía de gases acoplada a un detector de quimioluminiscencia selectivo para azufre. Las determinaciones realizadas mostraron que las nanopartículas soportadas sobre las fibras de fique adsorben efectivamente compuestos azufrados en solución. Se determinó que la adsorción es dependiente de la concentración y el volumen molecular del compuesto azufrado en estudio.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1 Marco Conceptual

1.1.1 Propiedades de las nanopartículas

El uso del término nanopartícula (NP) esta asociado a partículas de tamaño nanométrico, se consideran nanopartículas a las partículas entre 1 y 100nm, sin embargo esta definición puede cambiar de un autor a otro(1, 2). Las NPs tienen una amplia diversidad de propiedades dentro de las que se encuentran propiedades catalíticas(2), ópticas(3, 4), electrónicas(3, 5), antimicrobiales(6), entre otras.

Las NPs son arreglos supramoleculares que aprovechan la alta relación superficie volumen de la que disponen, pues a medida que el diámetro de la nanopartícula disminuye los átomos tienden a ubicarse en su superficie. Se ha determinado que las propiedades de las NPs se rigen por su superficie mas que por su estructura interna(4). Debido a la alta energía superficial que presentan las NPs(7) estas son inestables y susceptibles a la agregación estructural, el acercamiento espacial de NPs libres en solución resulta en conglomerados de NPs que pierden sus propiedades específicas pues existe una alta dependencia de estas con su tamaño y forma, siendo las NPs con un menor diámetro quienes presentan propiedades mas interesantes(8).

Las nanopartículas metálicas se componen de estructuras con estado de oxidación cero. Las bandas de valencia y de conducción en las NPs metálicas se encuentran cuan-

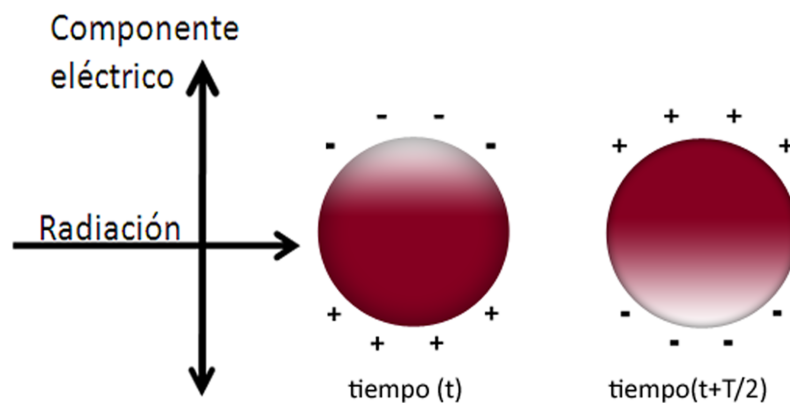


Figura 1.1: Fenomeno de resonancia plasmonica superficial

tizadas en forma de estados discretos a diferencia de los enlaces metálicos donde ambas bandas son continuas. Este fenomeno de cuantización es dependiente del tamaño de las NPs y aumenta a medida que el diámetro de estas disminuye(4). Los electrones superficiales hacen que las NPs expresen el fenómeno de resonancia plasmónica superficial (SPR)(9), durante esta interacción una onda electromagnética incidente de longitud de onda específica induce la polarización de los electrones superficiales de la NP generando zonas de baja y alta densidad electrónica en la superficie que oscilan conforme el componente eléctrico de la onda pasa a través de la NP como se observa en la figura 2.1. Estas oscilaciones colectivas causan dispersión de radiación de la longitud de onda específica que interacciona con la NP(3, 9).

El fenomeno de SPR se presenta solo en nanopartículas metálicas con alta movilidad electrónica como las nanopartículas de oro, plata, cobre y en cierto grado platino(9). La longitud de onda a la cual ocurre la SPR es dependiente del metal componente, de su estructura como tamaño y forma, y de la interacción entre partículas. A nivel macroscópico el fenómeno de SPR hace que las NPs tengan una coloración característica, para el caso de las Au NPs existe interacción a las longitudes de onda de 520nm a 580nm que corresponden en el espectro electromagnético a los colores violeta y morado respectivamente(3, 9).

El diámetro nanométrico característico de las NPs es del mismo orden de magnitud que las ondas de broglie, esto sumado a los efectos de cuantización que se expresan al disminuir su tamaño ha generado que algunas de estas nanopartículas sean llamadas puntos cuanticos (QD) del ingles Quantum Dots. Un mismo conglomerado de átomos se comporta en la práctica como un solo átomo con niveles electrónicos discretos(4, 10). Algunas propiedades características de los QD son(10):

- Poseen ductilidad y maleabilidad nulas a pesar de tener enlaces metálicos.
- Se caracterizan por patrones de estabilidad en tamaños críticos que determinan su geometría.
- Tienen superficies activas que pueden ser saturadas con un número definido de sustancias sin alterar su estructura.

1.1.2 Nucleación y crecimiento de las nanopartículas

Experimentalmente se ha determinado que el crecimiento de las NPs obedece a un proceso de nucleación pasiva(11). El crecimiento de las NPs por esta ruta implica la formación de un pequeño cluster de oro reducido y la agregación posterior de varios clusters de la misma clase(5) como se observa en la figura 2.2. El crecimiento se limita en nanopartículas en solución mediante la escogencia apropiada del agente protector y su naturaleza química, especialmente en términos de la tensión estérica(12). En soportes sólidos el proceso de crecimiento parece estar relacionado con las características morfológicas del soporte(13) ya que es éste quien ejerce el control en los procesos de nucleación. Las evidencias experimentales que estan de acuerdo con la teoría de nucleación pasiva son(11):

- Relaciones molares agente protector:nanopartícula altas inducen a la generación de nanopartículas de menor tamaño.
- La adición rapida del agente reductor genera NPs de menor diámetro.
- La interrupción del proceso de reducción resulta en la formación de NPs de menor diámetro.

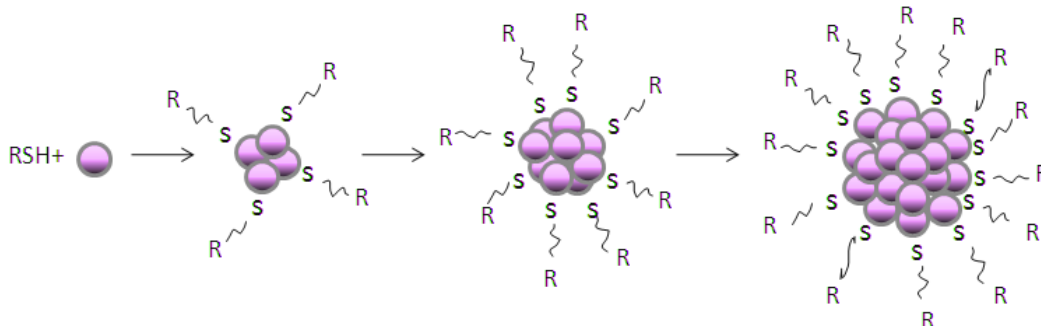


Figura 1.2: Proceso de nucleación y crecimiento de nanopartículas

Los procesos de nucleación dan como resultado nanopartículas de diversos tamaños y formas, incluso para unas mismas condiciones de síntesis(4, 14). Se ha encontrado que el uso de agentes reductores débiles como el bitartrato o los ácidos tánicos requieren de condiciones mas drásticas de reducción pero inducen la generación de NPs con una leve dispersión de tamaños(14); los agentes reductores fuertes como el borohidruro de sodio pueden trabajarse a temperatura ambiente pero generan NPs con una diversidad mas amplia de tamaños(15).

En términos de la estructura cristalina de las Au NPs se ha encontrado que este parámetro es dependiente de muchos factores experimentales que afectan la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas. En algunos reportes se ha determinado que predominan las estructuras icosaedrales en cerca del 70 por ciento de los casos(14).

Mediante patrones de difracción de electrones de las Au NPs se observan formas hexagonales de acuerdo con la geometría icosaédrica incluso en nanopartículas que se observan esféricas en las micrografías(14). En otros reportes de síntesis se encuentra que son favorables las estructuras decahedrales cuando las nanopartículas formadas son pequeñas, y a medida que se aumenta el tamaño se vuelven mas comunes las estructuras octaédricas(16).

1.1.3 Reflectancia Difusa

La técnica de reflectancia difusa (DR) mide la interacción de una muestra con la radiación visible. A diferencia de la espectroscopía ultravioleta que mide la transmitancia la reflectancia difusa permite medir la radiación reflejada. La DR es ideal para muestras opacas y aquellas que no presentan transmitancia pues se encuentran soportadas sobre una matriz que no permite el paso de radiación como sucede con las Au NPs soportadas sobre fibras de fique. En algunos reportes se utiliza reflectancia difusa para la caracterización de Au NPs soportadas en diversos sustratos sólidos como óxido de titanio(17).

La reflectancia difusa permite caracterizar las nanopartículas debido a que estas exhiben el fenómeno de resonancia plasmónica superficial, las NPs interaccionan absorbiendo radiación visible de una longitud de onda determinada que es característica del metal componente de la NP, su forma y tamaño. Mediante la medición del espectro de DR de una muestra de NPs es posible determinar el metal componente y hacerse una idea del tamaño aproximado de la NP.

La técnica de DR se basa en principio en la ley de Beer-Lambert en la cual la absorción de radiación y por lo tanto también su reflexión depende directamente de la cantidad especies absorbentes presentes en la muestra. En el caso de las Au NPs a medida que se aumenta el número de nanopartículas por unidad de área hay una disminución en la reflexión de radiación, ya que se encuentra un mayor número de especies absorbiendo a una longitud de onda determinada. La comparación de una serie de espectros de DR tomados a diversas condiciones de síntesis permite realizar un análisis del cubrimiento relativo de las Au NPs sobre la superficie de las fibras naturales estudiadas.

1.1.4 Microscopía Electrónica

La microscopía electrónica de barrido SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy es una técnica ideal para el análisis de superficies a nivel microscópico. Durante el análisis se hace incidir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra.

Los electrones se generan mediante un cañón de electrones, se aceleran en presencia de un voltaje y se enfocan mediante lentes magnéticos. Los cambios en la dirección y energía de los electrones incididos sobre la muestra se detectan y analizan para producir imágenes con resoluciones nanométricas(18)

Las especies generadas al incidir el haz de electrones sobre la muestra pueden ser: rayos X, electrones retrodispersados, electrones auger y electrones secundarios. Los electrones retrodispersados o Backscattered Electrons (BSE) son electrones acelerados que interactúan con los núcleos de la muestra y son desviados debido al fenómeno de dispersión elástica, éste es directamente proporcional al número atómico Z de las especies presentes en la muestra y es así como los electrones BSE proveen información de la distribución de los elementos en la muestra que puede organizarse en forma de imagen.

La detección de los rayos X emitidos por la muestra es el principio de la técnica de EDX. La energía característica de los rayos X permite realizar un análisis elemental de la muestra puesto que los rayos dispersados tienen energías características propias del tipo de átomo. Los detectores de EDX en un microscopio electrónico de barrido son bastante útiles, con ellos es posible hacer un target e incidir un haz de electrones sobre las zonas más interesantes de las imágenes, detectar los rayos X dispersados en la zona de la imagen, y caracterizar a nivel de análisis elemental.

1.2 Estado del Arte

1.2.1 Síntesis de nanopartículas metálicas en solución

Históricamente la síntesis de nanopartículas metálicas inicio su desarrollo con la síntesis de NPs en solución; el primer reporte de este tipo se dio en 1981 por Schmid et al(1), sin embargo, esta metodología implicaba el uso de ligandos fosfina los cuales eran de difícil manejo por ser susceptibles a la oxidación. La síntesis efectiva de Au NPs en términos prácticos se alcanzó en los inicios de los años 90 por Schiffrin et al(19).

La síntesis de Schiffrin se desarrolla en equilibrio entre dos fases: una fase orgánica que contiene el agente protector y una fase acuosa donde se disuelve la sal metálica usada para generar la nanopartícula y el borohidruro de sodio usado como agente reductor; ambas fases se mantienen en equilibrio mediante un catalizador de transferencia de fase; esta metodología rinde NPs cubiertas con grupos tioles, bastante estables, poco susceptibles a la oxidación, solubles en la fase orgánica y con capacidad de redisolverse en diversos solventes orgánicos. Las fechas de publicación de estos reportes fundamentales en el desarrollo de la síntesis de NPs permiten aseverar que la síntesis de NPs es una ciencia moderna, por lo tanto el desarrollo de las metodologías y el entendimiento de sus propiedades aun se encuentra en constante evolución.

La síntesis de NPs en solución requiere el uso de agentes protectores, los cuales previenen la aglomeración de las NPs, las estabilizan(1) y mejoran su solubilidad en diversos solventes(7, 12). Se ha investigado la síntesis de NPs en solución con diversos agentes protectores como: tioles(1, 19), ditiolos(20), dialquilsulfuros(21), alquilaminas(7), bitartrato (14), fullerenos(22), cisteina(23), etc. Sin embargo durante el desarrollo de la síntesis de Au NPs se ha preferido el uso de tioles debido a la alta afinidad de estos grupos por los átomos de oro y a que las Au NPs cubiertas con estos compuestos poseen una alta estabilidad. La fuerte interacción entre los grupos tioles y las Au NPs permite anticipar algún grado de afinidad de las Au NPs por otras formas químicas de compuestos azufrados.

Los trabajos iniciales en síntesis de NPs proponían la activación de los sitios de cadenas terminales en vez de las nanopartículas *per se*(1, 7), esta clase de síntesis se conoce como *w*-funcionalización de NPs. Mediante estas aproximaciones las nanopartículas actúan como soporte de moléculas con cadenas laterales reactivas donde se realizan diferentes interacciones entre un compuesto y la cadena lateral. En la figura 2.3 se observan diferentes ligandos para una misma NP con diversas cadenas laterales reactivas resultantes de un proceso de *w*-funcionalización donde por ejemplo las cadenas con grupos norbornano se usan como catalizadores en reacciones de polimerización(11).

Las nuevas investigaciones se han desplazado hacia el estudio de la interacción directa entre las Au NPs con moléculas específicas. La superficie de las NPs es bastante

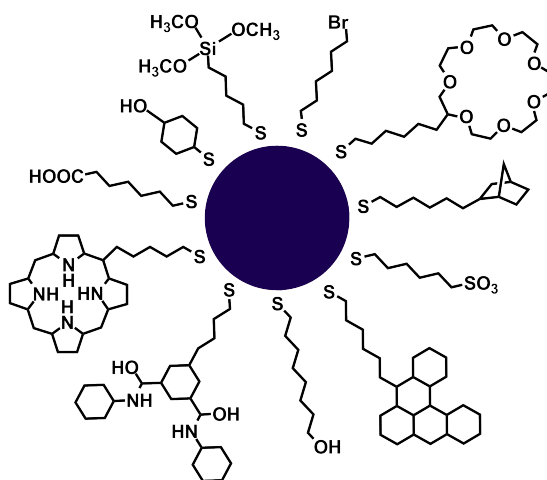


Figura 1.3: w-funcionalizacion de nanoparticulas

interesante debido a su ambiente químico que posee abundantes electrones disponibles lo cual permite realizar interacciones específicas directamente sobre la superficie sin necesidad de procesos de *w*-funcionalización.

1.2.2 Síntesis de nanopartículas en fibras naturales

Las metodologías de síntesis *in situ* de NPs comprenden la síntesis sobre diversos sustratos sólidos que actúan como soporte. Algunos sustratos, especialmente aquellos que son ricos en grupos oxigenados evitan el uso de agentes protectores pues los electrones libres de estos grupos actúan estabilizando las nanopartículas sintetizadas disminuyendo su energía superficial, este fenómeno se conoce como efecto del éter corona(13).

La síntesis de NPs en fibras naturales mediante procesos de síntesis *in situ* comprende dos pasos de síntesis principales que son: la adherencia de los iones metálicos y la reducción de estos(24). La adherencia funciona vía diferencia de polaridad, durante este proceso los iones positivos en solución se adhieren fuertemente a la superficie del material celulósico rico en grupos -OH que tiene carga parcial negativa a través de atracciones electrostáticas simples. Teniendo los iones adheridos sobre la superficie de las fibras es posible realizar la segunda etapa de la síntesis que consiste en la reducción.

En la etapa de reducción los iones adheridos pasan de un estado de oxidación positivo a un estado de oxidación cero, esto conlleva a la formación de las NPs las cuales se depositan inmediatamente en las cavidades de las fibras y se estabilizan con los grupos -OH expuestos en las fibras celulósicas. Las NPs formadas mediante la metodología de síntesis *in situ* son muy estables y se encuentran fuertemente adheridas a la superficie de la fibra a diferencia de otras metodologías como el ensamblaje electrostático, en el cual se forman las NPs protegidas en solución con agentes protectores de cadenas laterales catiónicas y estas se adhieren sobre la superficie negativa de la fibra(24).

1.2.3 Cationización superficial de fibras naturales

Se denomina cationización superficial al proceso mediante el cual se genera una carga electrostática positiva sobre una superficie a partir de diferentes medios. Los procesos de cationización se requieren en algunas metodologías de síntesis *in situ* como en el caso de la síntesis de Au NPs. Las fibras de fique se componen de un 63 por ciento de polímeros de celulosa(25), estos contienen una gran cantidad de grupos -OH en su estructura los cuales poseen cargas parciales negativas. Durante la etapa de adsorción de iones en la síntesis *in situ* es indispensable la atracción electrostática entre la celulosa y el ion metálico del compuesto a formar la nanopartícula.

Usando sales catiónicas como AgNO_3 las cuales generan iones Ag^+ en solución la síntesis de NPs es relativamente sencilla debido a que existe atracción entre los grupos OH^- de la celulosa de carga parcial negativa con el catión metálico como se observa en la figura 2.4(a). Las sales de oro se encuentran generalmente en forma de aniones de tipo AuCl_4^- , a pesar que el átomo de oro tiene un estado de oxidación +3 éste se encuentra formando un anion complejo de carga -1 con los átomos de cloro adyacentes. Debido a que no existen polaridades contrarias en estas dos especies no hay atracción electrostática entre el anion de tetracloroaurato y las fibras de celulosa como se observa en la figura 2.4(b).

En estas circunstancias son pertinentes los procesos de cationización ya que permiten modificar la polaridad del soporte para que los aniones de oro sean adsorbidos en la

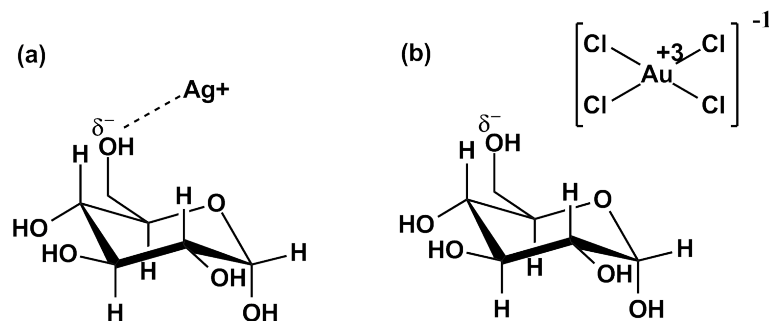


Figura 1.4: Interacciones electrostaticas entre la celulosa y diferentes iones metalicos

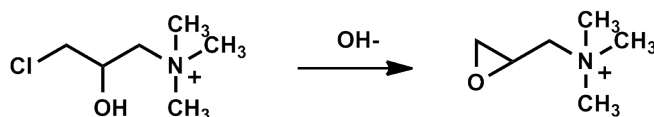


Figura 1.5: Reaccion de formacion del intermediario epoxido

primera etapa metodológica de la síntesis *in situ* de Au NPs. Los procesos de cationización en fibras naturales fueron diseñados por Hashem et al(26). Hashem uso fibras de algodón como sustrato para la generación de fibras cationizadas por la adherencia de una sal orgánica de nitrógeno cuaternario de tipo $-N(CH_3)_3$. La reacción de Hashem inicia con la formación *in-situ* de un intermediario epóxico, en esta primera reacción que se observa en la figura 2.5, el 3-Cloro-2-Hidroxi-propil trimetil amonio o CHTAC reacciona con $NaOH$ para formar el epóxido intermediario cloruro de 2,3-epoxipropil trimetilamonio o EPTAC. La reacción especificada es un reacción de eliminación en donde los grupos OH^- en solución catalizan la eliminación del cloro y la subsecuente formación del epóxido.

Los grupos funcionales epóxido son bastante reactivos debido a la alta tensión angular que presentan. El epóxido formado o EPTAC reacciona con los grupos $-OH$ de la celulosa generando un enlace covalente que permite liberar la tensión del grupo epóxido mediante la formación de grupos celulosicos con una cadena lateral compuesta por una sal de amonio cuaternario como se observa en la figura 2.6, el producto de esta reacción se conoce como celulosa cationizada y el proceso en conjunto se denomina proceso de cationización.

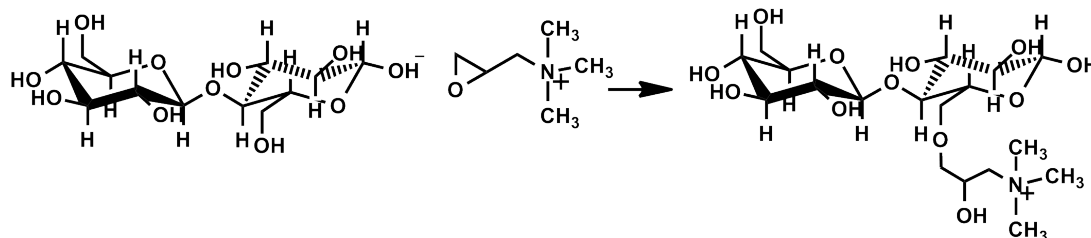


Figura 1.6: Reaccion de cationizacion de la celulosa

Además del desarrollo de los procesos de cationización Hashem(26) determinó cómo las relaciones molares de los reactivos involucrados en la reacción de cationización, es decir la relación molar NaOH:CHTAC, afecta la deposición de grupos amonio superficiales en las fibras y concluyó que un aumento en la relación molar NaOH:CHTAC genera un aumento en la cantidad de grupos de nitrógeno catiónico disponibles en la superficie. Hinestroza(27) determinó al igual que Hashem(26) que las relaciones molares de los reactivos de cationización NaOH:CHTAC afectan la cantidad de grupos de nitrógeno efectivamente adheridos, adicional a esto concluyó que la cationización superficial en las fibras no afecta considerablemente la deposición subsecuente de monocapas poliméricas. A la fecha no se encuentran reportes que expliquen cómo las condiciones de cationización superficial afectan la deposición de nanopartículas de oro.

1.2.4 Procesos de Intercambio de Ligando

Se denomina intercambio de ligando al proceso fisicoquímico por el que ocurre un cambio de especies en la superficie de las NPs, se ha determinado que el intercambio está regido por procesos de afinidad superficial y que es un proceso cinético(28). El estudio sistemático de la fuerza de enlace entre los diversos ligandos y las Au NPs se ha realizado mediante TGA, DSC(7) así como por descomposición de las Au NPs mediada por cianuros(20). El análisis conjunto de esta información ha permitido concluir:

- Los ligandos tiol y amina son quienes poseen mayor fuerza de enlace, entre estos los ligandos tiol suelen unirse más fuertemente a las Au NPs debido a que existe mayor afinidad entre el Au y el azufre.

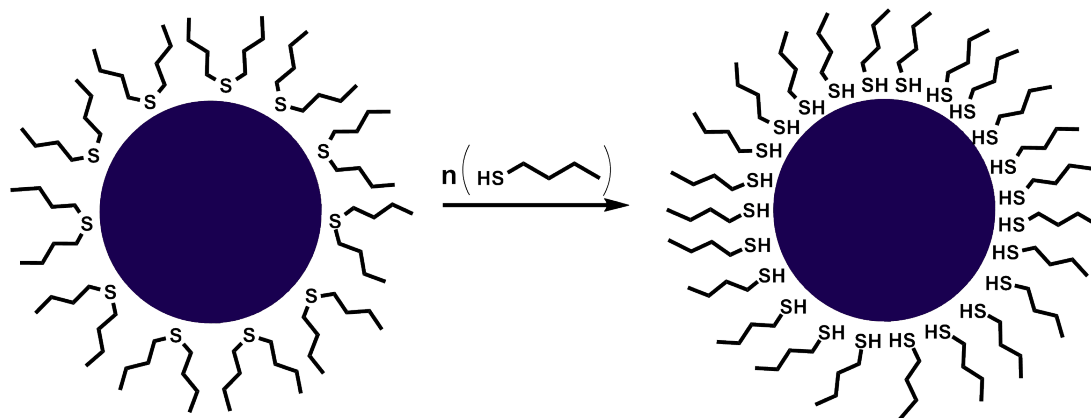


Figura 1.7: Procesos de intercambio de ligando

- Los ligandos dialquilsulfuro de tipo R-S-R donde R son cadenas alqulicas tienen una fuerza de enlace débil en comparación con los ligandos tiol de tipo RSH, esto se observa por mediciones de TGA y por observaciones experimentales que han mostrado que las Au NPs con grupos R-S-R se aglomeran en solución durante el transcurso del tiempo.

Los procesos de intercambio de ligando están desplazados hacia la formación de los enlaces de mayor afinidad según las reglas anteriormente expuestas, es por esta razón que mediante la escogencia adecuada de un ligando de alta afinidad es posible desplazar compuestos adheridos sobre la superficie con el objetivo de ser analizados después de ser desorbidos. Se presenta la reacción de intercambio de ligando en la figura 2.7 donde es posible desplazar ligandos sulfuro R-S-R mediante ligandos tiol R-SH.

Capítulo 2

Metodología

El trabajo de investigación se dividió en cuatro etapas metodológicas principales. La primera etapa consistió en efectuar la síntesis de nanopartículas de oro en fibras de fique usando como base los procedimientos reportados por Hashem et al(26) e Hinestroza et al(27). Durante la segunda etapa se modificaron las condiciones del proceso de cationización como los tiempos de reacción, la concentración inicial del agente cationizante y las relaciones molares de los reactivos involucrados; los experimentos efectuados permitieron evaluar cómo el cambio de condiciones de reacción afecta la deposición de las Au NPs en las fibras. La tercera etapa consistió en la caracterización microscópica y espectroscópica del material sintetizado con las diferentes condiciones de síntesis evaluadas, al final de esta etapa se consiguió sintetizar el material con la mejores características posibles en términos de cubrimiento superficial de Au NPs. Finalmente durante la cuarta etapa se estudio la capacidad de las nanopartículas de oro sintetizadas en las fibras de fique para adsorber compuestos azufrados modelo. La figura 3.1 es un esquema general que representa las etapas metodológicas del proyecto.

2.1 Síntesis de nanopartículas de oro en fibras de fique.

Las fibras de fique son extraídas de la planta nativa de los Andes colombianos *Furcraea spp* mediante un proceso en el cual se eliminan los jugos de la planta y restos del material vegetal que no componen la fibra. Para efectuar correctamente la síntesis de Au NPs sobre las fibras se realizó un pretratamiento a la fibra, ya que a simple

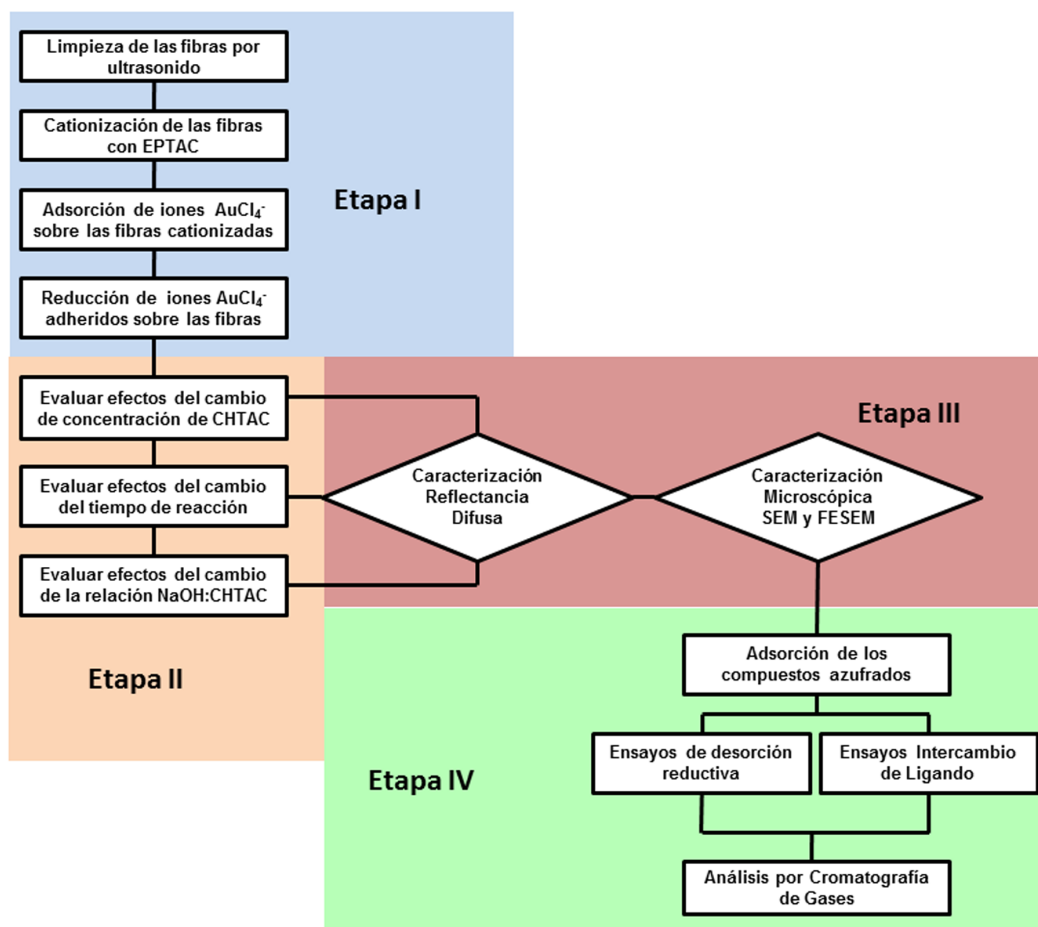


Figura 2.1: Esquema general de la metodología

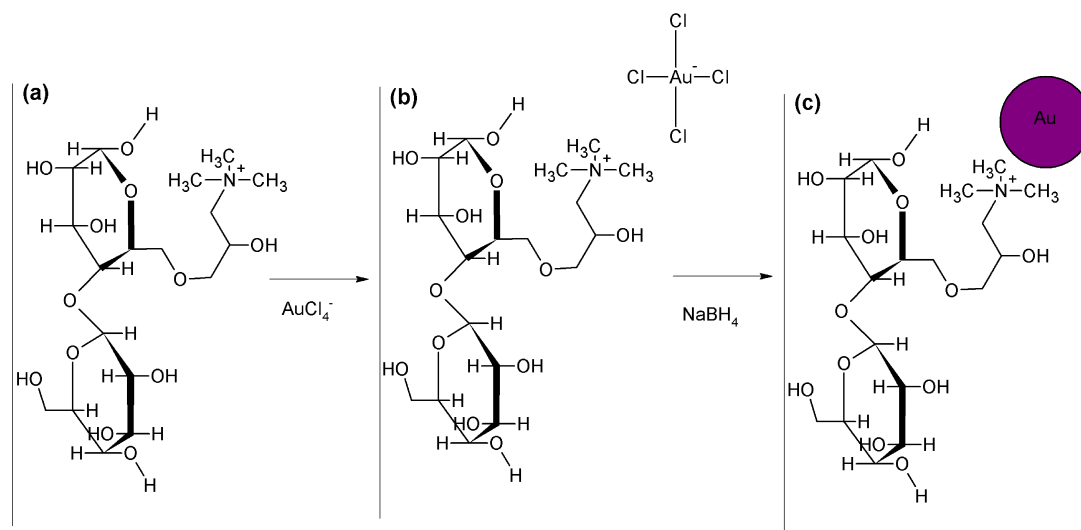


Figura 2.2: Etapas metodológicas de la síntesis in situ

vista se observaron algunos residuos de material vegetal en las fibras suministradas por CPA Mogotes, Santander. Se utilizó un tratamiento mecánico que consistió en peinar las fibras con un cepillo metálico, y posteriormente se sometieron a un tratamiento ultrasonico(29). Se uso un ultrasonido marca Branson modelo Bransonic Ultrasonic 3510.

El tratamiento consistió en sumergir las fibras en el baño ultrasonido con agua destilada a una potencia de 130W, una frecuencia de 40Hz, temperatura de 30°C, durante 1 hora. Posteriormente las fibras se lavaron de nuevo con agua destilada y se secaron en la estufa a 60°C durante 12 horas. Mediante esta técnica es posible eliminar algunos restos de minerales adheridos a las fibras, lignina y algunas impurezas presentes en estas.

La síntesis de Au NPs en fibras de fique se realizó mediante síntesis *in-situ*, esta aproximación metodológica se compone de tres etapas de síntesis básicas que son: cationización, adsorción y reducción. La figura 3.2 muestra los tres pasos principales de síntesis que corresponden a: (a) cationización, (b) adsorción y (c) reducción.

La primera etapa comprende la cationización superficial de las fibras de fique, para llevar a cabo este proceso se utilizó la reacción de cationización reportada por Hashem

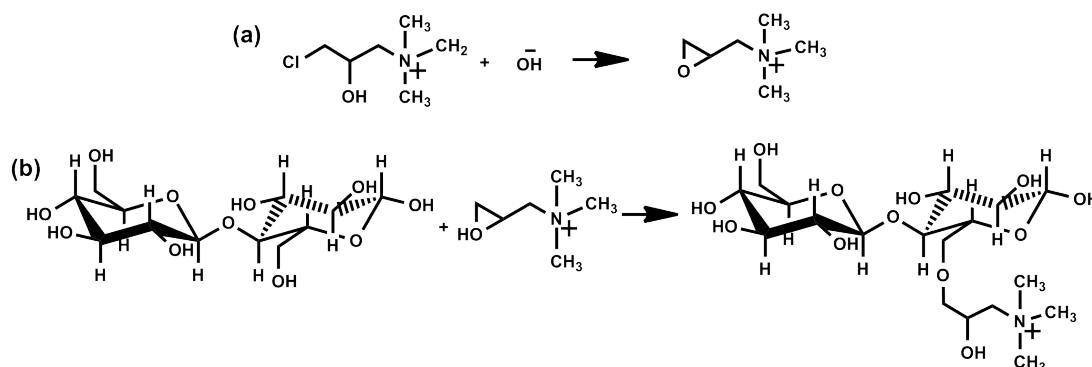


Figura 2.3: Reaccion de cationizacion

et al(26). La reacción de Hashem inicia con la formación *in-situ* de un intermediario epóxico como se observa en la Figura 3.3(a). El 3-cloro-2-Hidroxipropil trimetil amonio o CHTAC reacciona con NaOH para formar el epóxido intermediario cloruro de 2,3-epoxipropil trimetilamonio o EPTAC. El intermediario formado se abre en presencia de los grupos -OH de la celulosa expuesta en las fibras generandose un enlace eter que rinde un grupo amonio cuaternario en el extremo de la fibra, como se observa en la figura 3.3(b).

El EPTAC se forma de la unión de NaOH y CHTAC, como es una especie bastante reactiva su formación debe realizarse rapidamente mediante la mezcla de una solución de NaOH en agua y el reactivo CHTAC. Las soluciones se prepararon en el momento de ser utilizadas, se usaron las condiciones reportadas por Hinestroza(30) para las fibras de algodón las cuales son: concentración inicial de CHTAC de 500g/L y relación molar CHTAC:NaOH de 2.2:1. La mezcla de los reactivos se llevo a cabo en un vortex y se sumergieron las fibras en la solución de cationización durante 10 minutos, pasado este tiempo las fibras se retiraron del medio de reacción y se lavaron con abundante agua desionizada con el objetivo de retirar los restos de reactivo que no reaccionaron con las fibras, finalmente las fibras se secaron a temperatura ambiente durante 12 horas.

Teniendo las fibras cationizadas se procedio a realizar la siguiente etapa de síntesis o etapa de adsorción. Durante esta etapa los aniones de tetracloroaurato se asocian, mediante interacciones electrostáticas, a las fibras de fique cationizadas como se observa en la figura 3.4. La adsorción se realizó por contacto directo sumergiendo las fibras

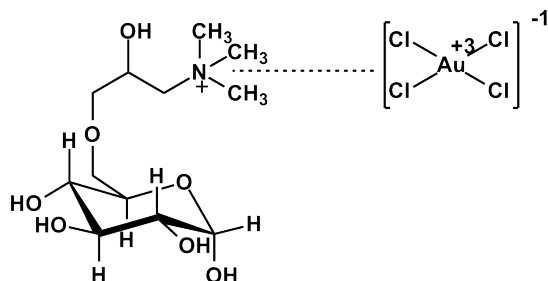


Figura 2.4: Adsorción de los aniones de tetracloroaurato en las fibras cationizadas

de fique cationizadas en una solución 5mM de tetracloroaurato de sodio (NaAuCl_4) durante 24 horas con el objetivo de asegurar la adsorción de la mayor cantidad de especies aniónicas sobre las fibras cationizadas.

La última etapa consistió en la reducción de los aniones de tetracloroaurato adheridos en las fibras mediante el uso de un agente reductor fuerte como lo es el borohidruro de sodio. Durante esta etapa el anión de oro cambia su estado de oxidación de +3 a 0 para generar la nanopartícula metálica. Experimentalmente la reacción de reducción se realizó después del proceso de adsorción. Las fibras se retiraron de la solución de NaAuCl_4 y se lavaron con agua desionizada para eliminar los aniones de oro debilmente adheridos a las fibras cationizadas. Posteriormente las fibras se sumergieron en una solución de borohidruro de sodio 50mM durante 10 minutos lo que llevó a la formación de las nanopartículas por los procesos de crecimiento y nucleación previamente descritos.

2.2 Efecto de las condiciones de cationización en la deposición de las Au NPs.

La segunda etapa del proyecto consistió en evaluar cómo los cambios en las condiciones de cationización afectan la deposición de las nanopartículas, de forma sistemática se evaluaron diferentes condiciones de cationización y se determinaron las características espectroscópicas y microscópicas del material resultante. Con el objetivo de realizar esta evaluación se modificaron tres bloques de condiciones de síntesis que son:

Muestra	Concentración [CHTAC]	Tiempo Reacción	Relación molar NaOH:CHTAC
1	500g/L	10 min	1:1
2	500g/L	10 min	1.5:1
3	500g/L	10 min	2.2:1
4	500g/L	10 min	3:1

Tabla 2.1: Modificación de las relaciones molares

- Relación molar NaOH:CHTAC.
- Tiempo de inmersión en la solución de cationización o EPTAC.
- Concentración inicial de CHTAC.

2.2.1 Modificación de las relaciones molares

Se modificaron las relaciones molares de los reactivos del proceso de cationización. Hashem(26) determinó que la relación molar de los reactivos involucrados en la reacción de cationización del algodón, es decir la relación molar NaOH:CHTAC es determinante en la cantidad de grupos amonio efectivamente adheridos a la superficie, esto se realizó mediante el análisis elemental de nitrógeno en fibras de algodón a diferentes formulaciones. Hinestroza(27) determinó que las diferentes formulaciones de las relaciones molares NaOH:CHTAC no afectan considerablemente la síntesis posterior de monocapas poliméricas mediante polimeración capa por capa. Con el objetivo de determinar si la cationización superficial afecta la deposición de las nanopartículas se modificaron las formulaciones de las relaciones molares NaOH:CHTAC tal como se observa en la tabla 3.1.

2.2.2 Modificación de los tiempos de cationización

Los procesos de cationización reportados con las sales de amonio para las fibras de algodón(26, 27) comprenden tiempos de reacción de menos de un minuto en el agente

Muestra	Concentración [CHTAC]	Tiempo Reacción	Relación molar NaOH:CHTAC
5	500g/L	1min	2.2:1
6	500g/L	4min	2.2:1
7	500g/L	6min	2.2:1
8	500g/L	8min	2.2:1
9	500g/L	10min	2.2:2

Tabla 2.2: Modificación de los tiempos de reacción

Muestra	Concentración [CHTAC]	Tiempo Reacción	Relación molar NaOH:CHTAC
10	69g/L	10min	2.2:1
11	500g/L	10min	2.2:1

Tabla 2.3: Modificación de la concentración inicial de CHTAC

cationizante, esto se debe a que la solución de cationización es bastante agresiva pues es altamente básica y puede afectar las fibras suaves como el algodón. Las fibras de fique por tener una alta resistencia mecánica se consideran fibras duras, estas son más resistentes a los tratamientos básicos usados en la metodología, es por esto que se decidió someter las fibras de fique a mayores tiempos de reacción con el objetivo de observar si la deposición de las NPs aumenta con un aumento de la exposición al agente cationizante. Los tiempos de cationización evaluados se observan en la tabla 3.2.

2.2.3 Modificación de la concentración inicial de CHTAC

Los reportes de Hahem(26) e Hinestroza(27) difieren en la concentración inicial del agente cationizante CHTAC, se decidió probar ambas formulaciones para determinar cual ofrecía un mejor resultado, las formulaciones estudiadas se pueden observar en la tabla 3.3.

2.3 Caracterización de las nanopartículas sintetizadas

Los análisis de reflectancia difusa se realizaron en el equipo UV-VIS Shimadzu UV 2401PC. Se uso sulfato de bario como estandar. Las muestras de las fibras se soportaron en un material adherente con la misma forma del portamuestras del equipo de reflectancia y se realizó un escaneo de cada una de las muestras desde 200nm hasta 800nm.

El porcentaje de inorgánicos en las fibras para las diferentes formulaciones se determinó usando termogravimetría o TGA. Los análisis de TGA se realizaron en la Universidad Nacional. Se uso una microbalanza y se llevaron las muestras de 23°C a 500°C durante 90 minutos con una rampa de temperatura de 5°C/min.

Los análisis de microscopía electrónica tanto de las fibras crudas como de las fibras cationizadas se realizaron en un equipo LEO 1550 FESEM. Se realizó un tratamiento previo a la muestra que consistió en cubrirla con una capa delgada de grafito para dar conductividad a las fibras con Au NPs. Las micrografías que realizan un escaneo superficial basadas en los electrones retrodispersados se tomaron usando un detector *in-lens* y un haz de electrones a una energía de 5kV.

El análisis elemental microscópico se realizó mediante la técnica de espectroscopía de dispersión de rayos X, las mediciones se realizaron en el mismo microscopio, pero con un detector diferente. Para este análisis se uso un detector EDX y la muestra se sometio a un haz de electrones de 20kV.

2.4 Ensayos de adsorción de compuestos azufrados

Una vez se determinaron las mejores condiciones de síntesis de Au NPs en las fibras de fique se procedió a sintetizar un bache de fibras bajo las mismas condiciones para el posterior análisis de adsorción de compuestos azufrados. Las fibras con Au NPs se cortaron en pequeños trozos de aproximadamente 0.3cm, se homogenizó la muestra y

se empacaron una serie de viales de cromatografía con las fibras a un peso constante de 0.01g de fibra en cada vial.

Con las fibras empacadas en los viales se realizaron las pruebas de adsorción de compuestos azufrados. Las pruebas se realizaron a una concentración baja de los compuestos azufrados, se usó 5ppm y 10ppm de los compuestos propanotiol, tiofeno, y bencilmercaptano en isooctano. Estas pruebas consistieron en agregar 1mL del compuesto azufrado en el vial de cromatografía, dejar en contacto durante 30 minutos, cuantificar la concentración de la solución resultante y compararla con la concentración original.

La cuantificación se realizó por cromatografía de gases acoplada a un detector de quimioluminiscencia. Se usó el cromatógrafo Agilent 6890 con detector selectivo de quimioluminiscencia para azufre marca Sievers (SCD-355) con inyección automática del Laboratorio de Cromatografía del Instituto Colombiano del Petróleo ICP.

Capítulo 3

Análisis de Resultados

La caracterización de los biocompositos sintetizados se realizó por medios microscópicos, espectroscópicos, y de análisis elemental. En las siguientes secciones se analizan los resultados obtenidos con la metodología propuesta para la síntesis de Au NPs en fibras de fique y los procesos de adsorción de compuestos azufrados sobre las fibras.

3.1 Primeros indicios de la síntesis de Au NPs

Al finalizar el proceso de síntesis *in situ* se encontró un cambio drástico de coloración en las fibras después de la reacción de reducción. Las fibras de fique crudas poseen una coloración blanca característica e inmediatamente después de la reacción de reducción las fibras toman un color violeta como se aprecia en la figura 4.1. El cambio de coloración observado es el primer indicio de síntesis de las Au NPs, este ocurre debido a que las NPs interaccionan con la radiación visible mediante el fenómeno de resonancia plasmónica superficial SPR como se describió anteriormente. El color de las fibras es violeta y este coincide con el color reportado para las Au NPs soportadas en TiO_2 (17). La figura 4.2 corresponde a dos fotografías ópticas tomadas en la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander, se observa la coloración característica de las fibras y su brillo metálico.



Figura 3.1: Diferencia de coloracion entre las fibras crudas y las fibras con Au NPs

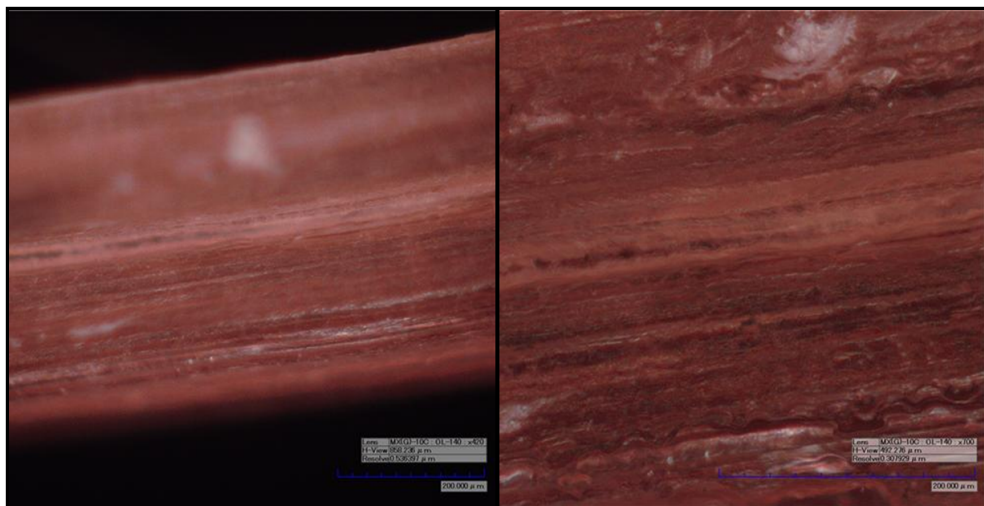


Figura 3.2: Fotografias opticas de las fibras de figue con Au NPs

3.2 Caracterización por reflectancia difusa

3.2.1 Caracterización de las fibras crudas, cationizadas y con Au NPs

Debido a que las nanopartículas presentan una coloración particular es posible caracterizarlas espectroscópicamente. Se tomó el espectro de las fibras con Au NPs y se comparó con el espectro de las fibras crudas y las fibras cationizadas como se observa en la figura 4.3. Las fibras crudas presentan una alta reflectancia que es cerca del 90 por ciento en la región entre 400nm y 800nm lo cual implica que no hay especies absorbentes y las fibras reflejan casi toda la radiación incidente.

Las fibras cationizadas presentan una menor reflectancia debido a la deposición de los grupos amonio en las fibras que conllevan a que presenten una coloración amarilla y su porcentaje de reflectancia disminuye en comparación con las fibras crudas. Comparando las fibras con Au NPs con las fibras crudas y cationizadas se observa que el cambio de coloración es muy drástico, esto se refleja en el espectro de reflectancia difusa pues las fibras pasan de tener una reflectancia del 90 por ciento a tener una reflectancia de cerca del 15 por ciento indicando que las fibras con Au NPs presentan una alta cantidad de especies absorbentes de radiación que en este caso son las nanopartículas de oro.

Las nanopartículas de oro sintetizadas en solución presentan absorbancias reportadas en las longitudes de onda entre 510nm y 580nm(31, 32, 33). Un acercamiento en la figura 4.3 en la zona superior derecha nos permite observar que las fibras de fique con Au NPs presentan un mínimo de reflectancia en esta misma región reportada para las Au NPs en solución. La región de 510nm a 580nm es la región característica del fenómeno de SPR en las nanopartículas de oro.

El fenómeno de SPR es dependiente del tamaño de las NPs. Se ha determinado que las nanopartículas de diámetro cercano a los 10nm tienen absorbancias a 510nm(32, 33), mientras las Au NPs de un mayor diámetro presentan un corrimiento hacia los 580nm(21, 31). En el acercamiento de la gráfica 4.3 observamos que el ancho de banda del mínimo de reflectancia en el espectro de las fibras con Au NPs es amplio pues se encuentra entre 520nm y 590nm. La amplitud del ancho de banda puede

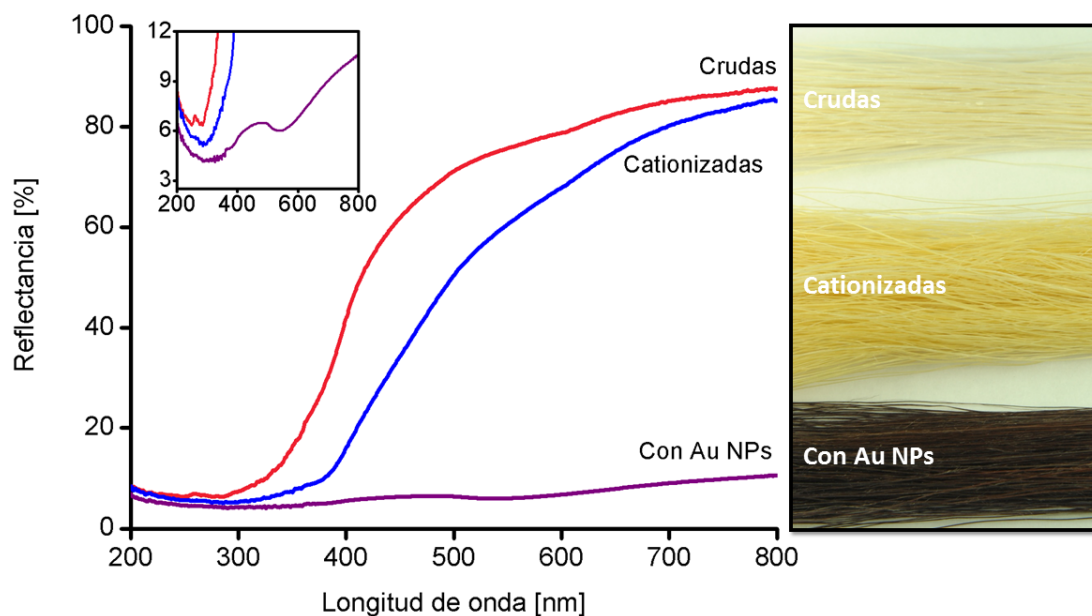


Figura 3.3: Espectros de reflectancia difusa de las fibras crudas, cationizadas y con Au NPs

indicar que las fibras de fique con Au NPs presentan nanopartículas con una amplia dispersión de tamaños. Esta hipótesis se comprobó mediante los análisis de microscopía electrónica que se discutirán mas adelante.

3.2.2 Caracterización de las fibras con Au NPs a diferentes relaciones molares NaOH:CHTAC

Se sintetizaron una serie de fibras a diferentes relaciones molares NaOH:CHTAC según se muestra en la tabla 4.1. Después de terminada la serie de experimentos se compararon las fibras modificadas mediante las diferentes condiciones de síntesis y se observó que todas las fibras poseen la coloración violeta característica de las Au NPs. Además de esto se pudo percibir que la intensidad de la coloración depende de las condiciones de síntesis utilizadas como se observa en la figura 4.4. En esta figura se muestran las fibras crudas, las fibras sintetizadas a una relación molar NaOH:CHTAC 1:1, y las fibras sintetizadas a una relación molar NaOH:CHTAC 2.2:1, en ambas formulaciones se observa a simple vista un cambio considerable en la coloración

Muestra	Concentración [CHTAC]	Tiempo Reacción	Relación molar NaOH:CHTAC
1	500g/L	10 min	1:1
2	500g/L	10 min	1.5:1
3	500g/L	10 min	2.2:1
4	500g/L	10 min	3:1

Tabla 3.1: Formulaciones de las diferentes relaciones molares

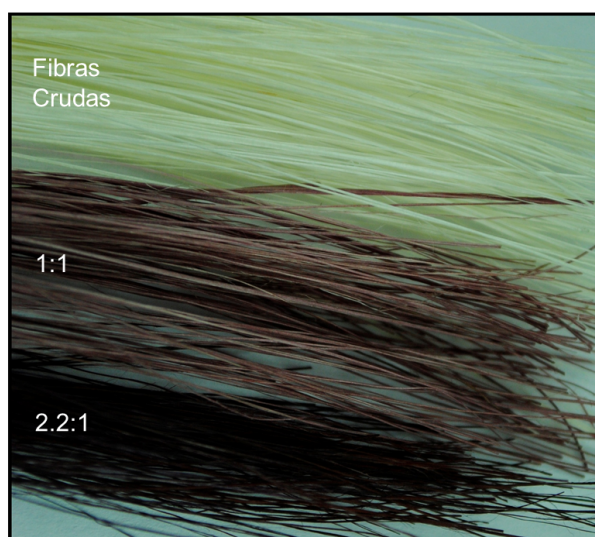


Figura 3.4: Cambio de coloración en las fibras con Au NPs a diferentes condiciones de cationización

La espectroscopía visible obedece a la ley de Beer-Lambert. La relación entre la absorbancia y la concentración es directamente proporcional. A medida que se aumenta la concentración de especies absorbentes en una muestra la respuesta, es decir la absorbancia, aumenta. Con la técnica de reflectancia difusa sucede el mismo fenómeno de absorción pero el comportamiento de la respuesta analítica es contrario ya que se mide la reflectancia de la muestra y no su absorbancia. A medida que aumenta el número de especies absorbentes en la muestra hay mayor absorción y esto se traduce en una disminución en la radiación reflejada, es decir en el porcentaje de reflectancia.

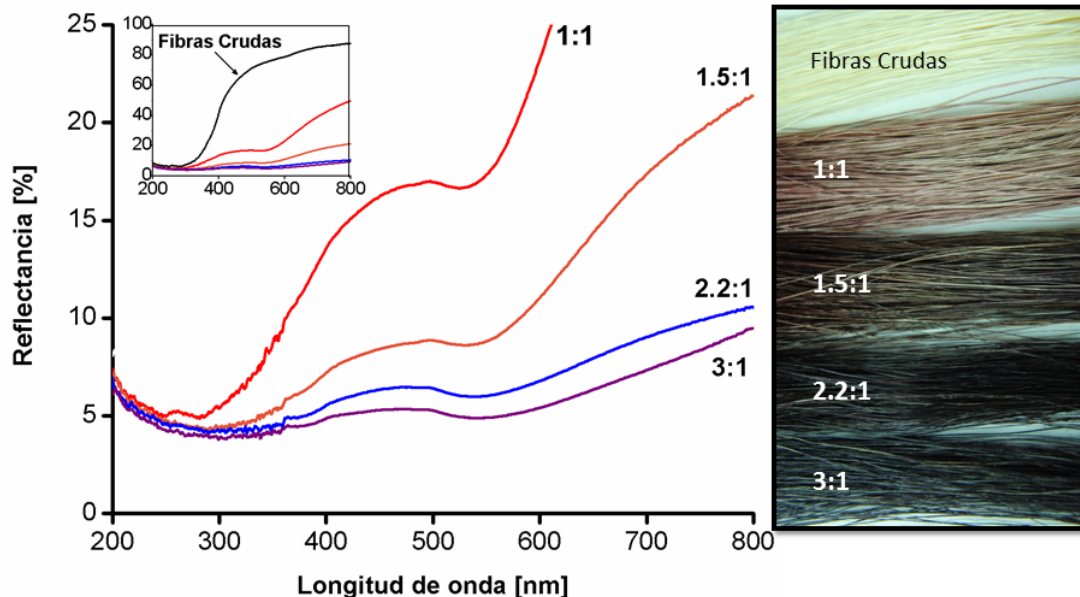


Figura 3.5: Espectros de reflectancia difusa de las fibras cationizadas a diferentes relaciones molares NaOH CHTAC

Se tomaron los espectros de reflectancia difusa para la primera serie de Au NPs sintetizadas sobre las fibras de fique a diferentes condiciones de cationización en términos de la relación molar NaOH:CHTAC, la comparación de los espectros en la región de 520nm a 580nm propia de las Au NPs permite generar conclusiones acerca de la efectividad de la síntesis a estas diversas condiciones de cationización.

La figura 4.5 corresponde al espectro de reflectancia difusa de las fibras con Au NPs sintetizadas a diferentes condiciones de cationización, más exactamente a diferente valor de la relación molar NaOH:CHTAC. En la parte superior derecha de la figura 4.5 se observa la misma gráfica pero en comparación con las fibras crudas, es decir con el blanco. Todas las muestras sintetizadas presentan una reflectancia menor que las fibras crudas lo cual indica que hay deposición de especies absorbentes de radiación.

En la región entre 520nm y 580nm en todos los espectros de la figura 4.5 se observa que la banda de mínima reflectancia no se encuentra desplazada respecto a la longitud de onda, lo que indica que no hay diferencias considerables en el tamaño de las Au NPs entre las diversas formulaciones. El ancho de banda es amplio en todos los espectros y

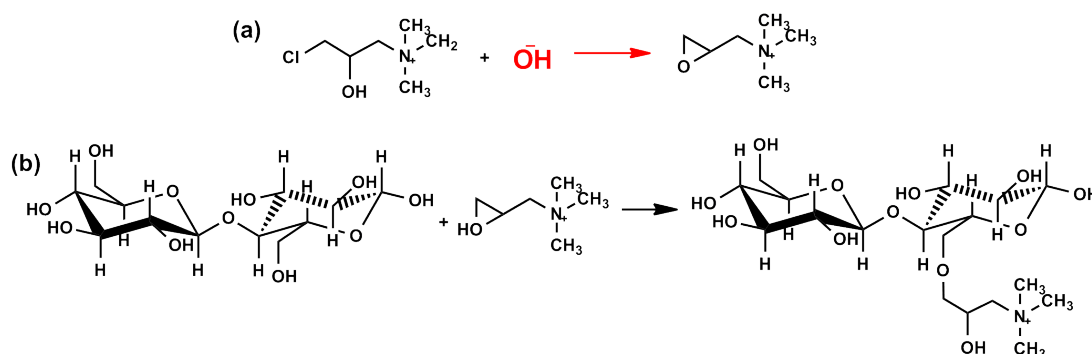


Figura 3.6: Efecto del aumento de la relación molar NaOH:CHTAC en el proceso de cationización

esto indica una amplia distribución de tamaños en las Au NPs sintetizadas. Es bastante marcado el cambio en los porcentajes de reflectancia en los espectros de la figura 4.5. En el caso de la relación molar 1:1 se encuentra el mayor porcentaje de reflectancia de la serie, mientras en la relación molar 3:1 se encuentra el menor porcentaje de reflectancia. Debido a la dependencia de los espectros con la ley de Beer-Lambert se puede concluir que el espectro de las condiciones 3:1 es quien presenta la mayor cantidad de NPs adheridas por unidad de superficie, debido a que es el espectro que tiene menor porcentaje de reflectancia y esto indica una mayor cantidad de Au NPs absorbentes en ese rango de longitud de onda.

Los resultados indican que un aumento en la relación molar NaOH:CHTAC implica un incremento en las Au NPs efectivamente adheridas a la superficie. Se cree que una mayor cantidad de NaOH desplaza la reacción de formación del epóxido intermediario de forma que permite la generación mas grupos epóxido en solución como se observa en la figura 4.6, esto a su vez proporciona mayor cantidad de grupos amonio en la superficie de la fibra.

El aumento de las cargas positivas en la superficie favorece la segunda etapa de la síntesis *in situ* que consiste en un proceso de adsorción, basado principalmente en atracciones electrostáticas como se resalta en la figura 4.7. El favorecimiento del proceso de atracción permite en conclusión la deposición de mayor cantidad de Au NPs en la superficie.

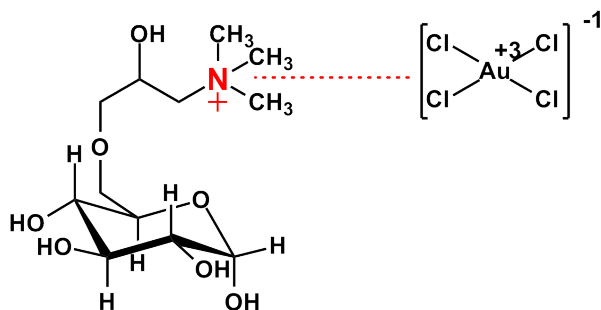


Figura 3.7: Efecto del aumento de la relacion molar NaOH CHTAC en la etapa de adsorción de aniones de tetracloroaurato

Muestra	Concentración [CHTAC]	Tiempo Reacción	Relación molar NaOH:CHTAC
5	500g/L	1min	2.2:1
6	500g/L	4min	2.2:1
7	500g/L	6min	2.2:1
8	500g/L	8min	2.2:1
9	500g/L	10min	2.2:2

Tabla 3.2: Modificación de los tiempos de reaccion

3.2.3 Caracterización de las fibras con Au NPs a diferentes tiempos de inmersión en EPTAC

Los reportes de cationización de fibras naturales existentes se refieren a la síntesis de Au NPs en fibras blandas como el algodón. Las soluciones de cationización usadas son bastante agresivas debido la alta concentración de NaOH, es por esto que los tiempos de inmersión en el agente cationizante, reportados en la literatura, son bastante cortos (menos de 1 minuto para fibras de algodón). Como las fibras de fique se consideran fibras duras debido a su alta resistencia se decidió investigar si las fibras soportaban un aumento en la exposición al agente cationizante y si este aumento permitía una mejora en la metodología de síntesis. Los tiempos usados se muestran en la tabla 4.2.

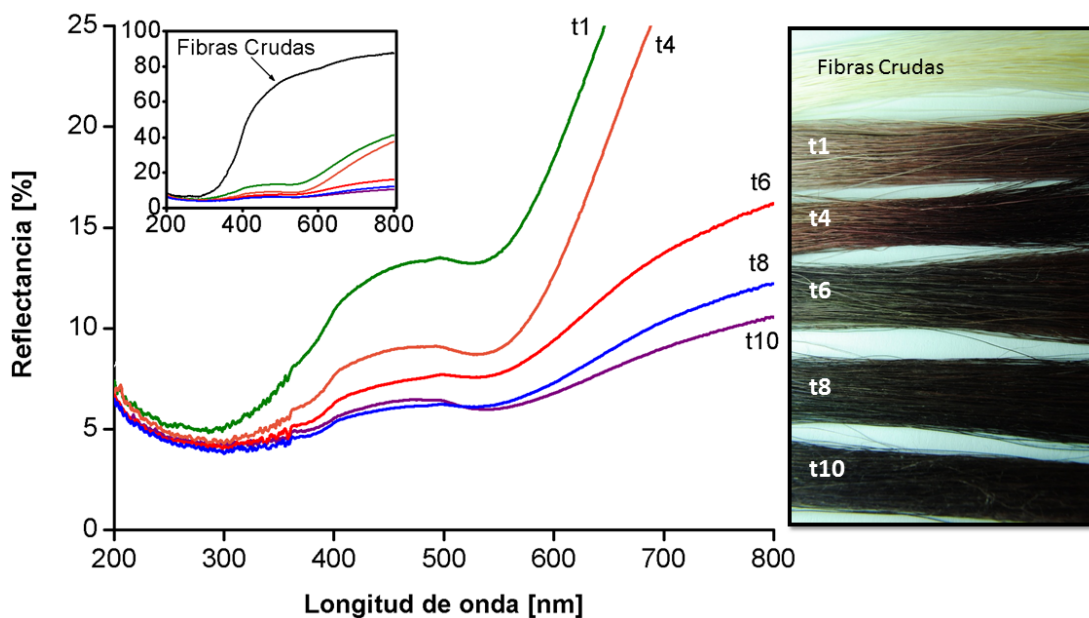


Figura 3.8: Espectros de reflectancia de los diferentes tiempos de cationización

Los espectros de reflectancia difusa obtenidos a los diferentes tiempos de reacción estudiados se encuentran en la figura 4.8. Se observa un mínimo de reflectancia entre 520nm y 580nm lo cual coincide con lo reportado para las Au NPs, además de esto se encuentra que el ancho de banda es amplio al igual que lo determinado anteriormente lo cual denota una alta dispersión de diámetros en las Au NPs.

Las diferencias en el porcentaje de reflectancia de los diferentes tiempos de reacción son notables como se observa en la figura 4.8. Los resultados de reflectancia difusa de los diferentes tiempos de inmersión muestran que a medida que se aumenta el tiempo de inmersión en la solución de EPTAC, se disminuye el porcentaje de reflectancia, y esto a su vez indica un aumento en la cobertura de Au NPs en la superficie de la fibra.

La diferencia en la deposición se explica en base a que un aumento en el tiempo de inmersión en el epóxido intermediario EPTAC favorece la reacción de cationización. Cuando el soporte celulosico permanece más tiempo en contacto con el EPTAC se favorece la síntesis de una mayor cantidad de grupos catiónicos en la superficie. Al igual que en el caso anterior, un aumento en las cargas positivas dispuestas en la superficie

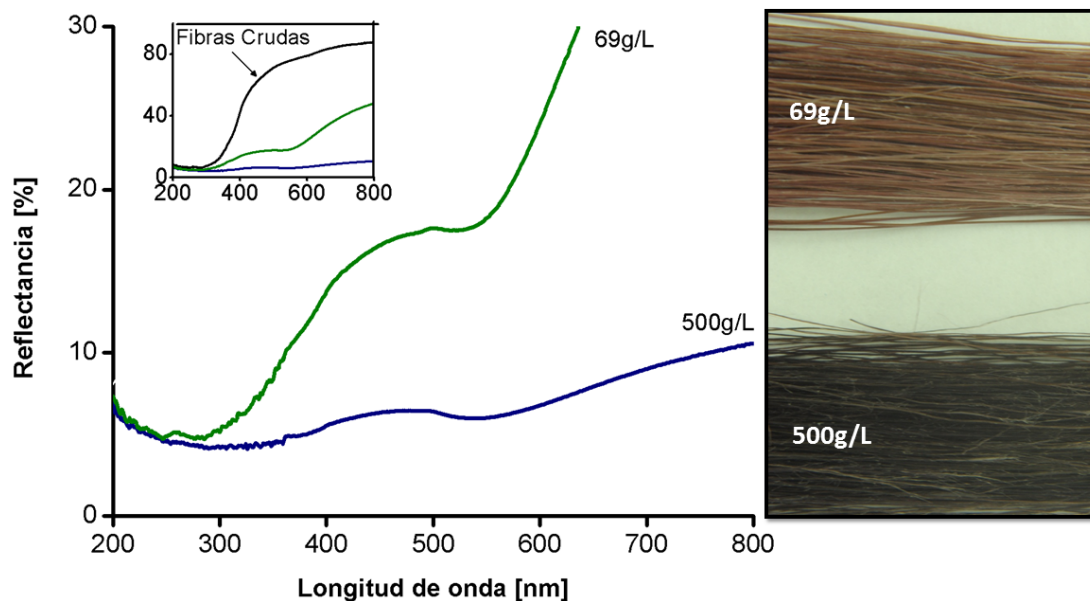


Figura 3.9: Espectros de reflectancia de las diferentes concentraciones iniciales de CHTAC

favorecen la síntesis de Au NPs en la etapa de adsorción de aniones en la síntesis *in situ*, generándose un mayor cubrimiento de Au NPs al aumentar el tiempo de la reacción de cationización.

3.2.4 Caracterización de las fibras con Au NPs a diferente concentración inicial de CHTAC

Se probaron las dos formulaciones de cationización en términos de la concentración inicial de CHTAC reportadas en la síntesis de Au NPs en fibras de algodón. Las concentraciones reportadas son 69g/L reportada por hashem(26) y 500g/L reportada por Hinestroza(27). Los experimentos realizados condujeron a fibras con un cambio considerable en el color. Los espectros de reflectancia difusa se muestra en la figura 4.9.

Los porcentajes de reflectancia una vez mas indican la cantidad relativa de Au NPs efectivamente adheridas a la superficie, se encuentra que la formulación de 500g/L es la que posee mayor cantidad de Au NPs debido a que su porcentaje de reflectancia es bastante menor. Se favorece la síntesis de Au NPs en la concentración de CHTAC de

[CHTAC]	Relacion NaOH:CHTAC	condiciones	% Cenizas
500g/L	1,1:1	10 minutos	0.20%
500g/L	1,5:1	10 minutos	1.70%
500g/L	2,2:1	10 minutos	2.22%
500g/L	2,2:1	10 segundos	0.92%
69g/L	2,2:1	10 minutos	2.0%

Tabla 3.3: Tabla de los porcentajes de ceniza de las fibras de fique con Au NPs

500g/L ya que un aumento en la concentración de CHTAC genera una mayor cantidad de grupos EPTAC en solución, esto incrementa la cantidad de grupos amonio positivos adheridos a las fibras y lleva a favorecer la adsorción de aniones de la síntesis *in situ*.

3.3 Análisis de Termogravimetría

Los análisis de termogravimetría mostraron que las fibras de fique con Au NPs en las diferentes formulaciones evaluadas poseen diferente porcentaje de inorganicos al final de proceso de calcinación como se observa en la tabla 4.3. Se probaron las relaciones molares NaOH:CHTAC de 1:1, 1.5:1 y 2.2:1, las cuales corresponden en la tabla a las tres primeras muestras, de estos tres análisis se concluye que un aumento en la relación molar NaOH:CHTAC conlleva a la deposición de mayor cantidad de Au NPs como lo muestra el porcentaje de inorganicos al final del proceso de calcinación.

Respecto a los tiempos de inmersión se tomó el análisis termogravimétrico de los dos tiempos de cationización 10 segundos (usualmente reportado para las fibras de algodón) y 10 minutos (el mayor tiempo usado en las fibras de fique) encontrándose que el aumento en el tiempo de cationización es decisivo en la deposición de las Au NPs. Al aumentar el tiempo de inmersión en la solución de cationización se favorece la deposición de las Au NPs.

Analizando las dos concentraciones reportadas de 69g/L y la de 500g/L se encuentra que efectivamente la concentración de 500g/L favorece la síntesis de Au NPs debido

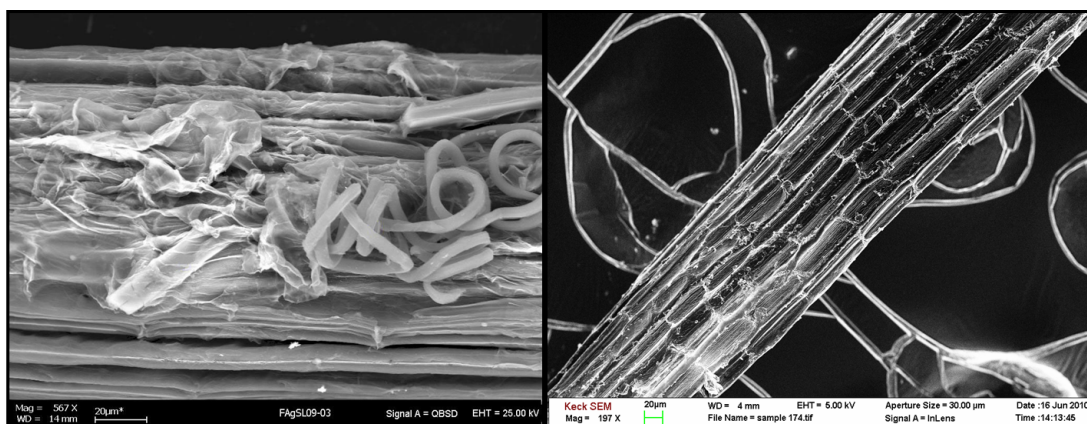


Figura 3.10: Micrografías de las fibras de fique crudas

a la formación de mayor cantidad de epóxido intermediario en la reacción de cationización. La concentración reportada por Hinestroza resulta ser la mas efectiva. Es importante señalar que los análisis de termogravimetría coinciden con los análisis de reflectancia difusa y esto nos permite corroborar las hipótesis planteadas anteriormente.

3.4 Caracterización microscópica de las fibras de fique modificadas con Au NPs

El análisis microscópico inicia con la caracterización de la morfología de las fibras de fique crudas. Las micrografías se observan en la figura 4.10. En esta figura se puede observar que la estructura superficial de la fibra es bastante heterogénea, se encuentran fibras helicoidales y cavidades que brindan una excelente area superficial para la síntesis de Au NPs en las fibras.

Después de la caracterización de las fibras crudas se procedió a caracterizar las fibras de fique con Au NPs mediante microscopía electrónica de barrido SEM. Esta técnica se basa en la dispersión elástica de los electrones retrodispersados en la muestra. En las imágenes es posible observar las Au NPs debido a la diferencia entre los números atómicos de los átomos que componen la matriz y las Au NPs. La matriz celulosa se compone principalmente de C, H y O, los cuales poseen número atómico Z bajo de

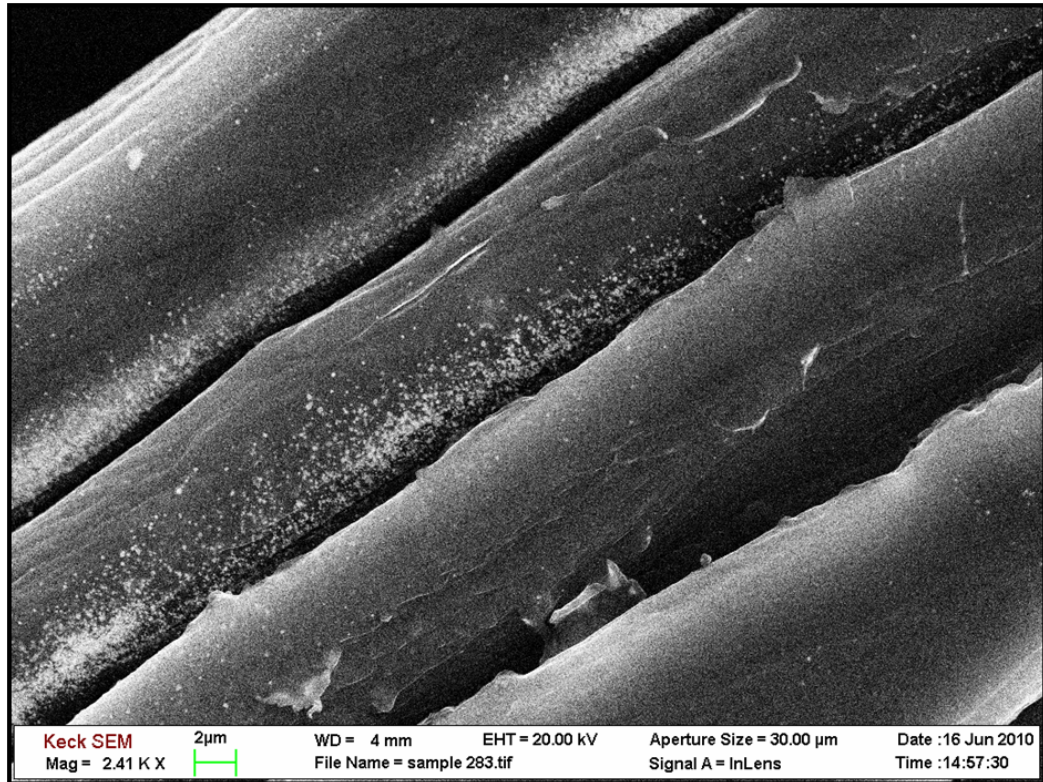


Figura 3.11: Micrografía de las fibras de fije con Au NPs donde se observa la dispersion de las nanoparticulas

6, 1 y 8 respectivamente. Los átomos de oro tienen numero atómico Z alto que es de 79. Como el fenómeno de dispersión elástica es proporcional al número atómico de los átomos en la muestra es posible diferenciar entre estas clases de átomos y generar la fotografía electrónica. De esta forma los átomos de número atómico alto se verán en la fotografía electrónica de color blanco, mientras los átomos de número atómico pequeño aparecerán de color negro.

En la figura 4.11 se observa que las nanopartículas de oro sintetizadas en las fibras de fije poseen una alta dispersión en las fibras como se puede observar por las posiciones de los puntos blancos en la fotografía electrónica, este factor es bastante importante debido a que los procesos de adsorción que se quieren llevar a cabo sobre la superficie se favorecen con la dispersión de las Au NPs en las fibras.

Las figuras 4.12 y 4.13 muestran algunas zonas de las fibras de fique cubiertas con Au NPs a diferente aumento, el cual oscila entre 300nm y 100nm. En las fotografías mostradas se observa una amplia dispersión de tamaños para las Au NPs sintetizadas. El software del equipo permitió la medición de algunos de los diámetros de las Au NPs, estos van desde 18nm hasta 51nm, sin embargo se observan NPs de mayor diámetro que pueden alcanzar los 100nm. Las micrografías permiten confirmar que hay una amplia dispersión de tamaños, situación que se había planteado al analizar el ancho de banda en los espectros de reflectancia difusa discutidos anteriormente.

Las figuras 4.14 y 4.15 permiten apreciar mejor las Au NPs sintetizadas. En la figura 4.14 se observa que las Au NPs son predominantemente esféricas, y al igual que en las micrografías anteriores presentan una dispersión considerable. Se puede concluir de las micrografías que las Au NPs presentan buena adherencia superficial y que gran parte de su superficie se encuentra expuesta lo cual es ideal para llevar a cabo los procesos de adsorción de compuestos azufrados. En la figura 4.15 se observa cómo a medida que se aumenta el tamaño de las Au NPs sintetizadas estas tienden a tomar una geometría octaédrica, la cual se encuentra ampliamente reportada para Au NPs en solución(16).

3.5 Análisis elemental de las fibras con Au NPs por medio de EDX

Los aditamentos EDX de los equipos de microscopía electrónica permiten caracterizar la muestra en términos de análisis elemental ya que los rayos X emitidos de la superficie son característicos de la clase de átomo. En la figura 4.16 se aprecia el espectro de EDX de las fibras crudas, en él se observa que las fibras se componen en su mayoría de carbono, hidrogeno y oxígeno. En la figura 4.17 se muestra el espectro de las fibras con Au NPs, donde se observa que además de los elementos anteriormente mencionados se encuentran átomos de oro en la superficie que emiten rayos X de las energías características del oro.

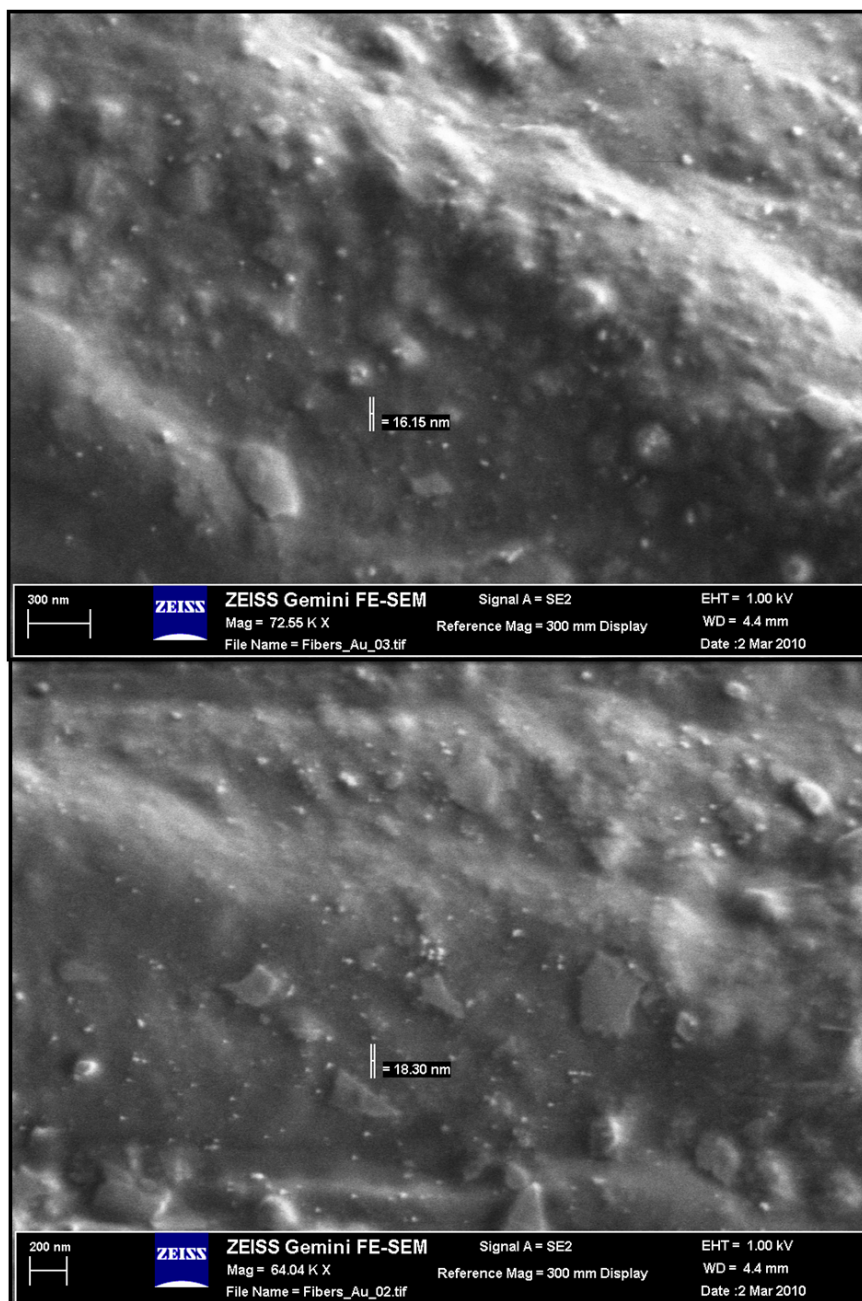


Figura 3.12: Micrografías de las fibras de fique con Au NPs donde se observan los diámetros de las nanopartículas

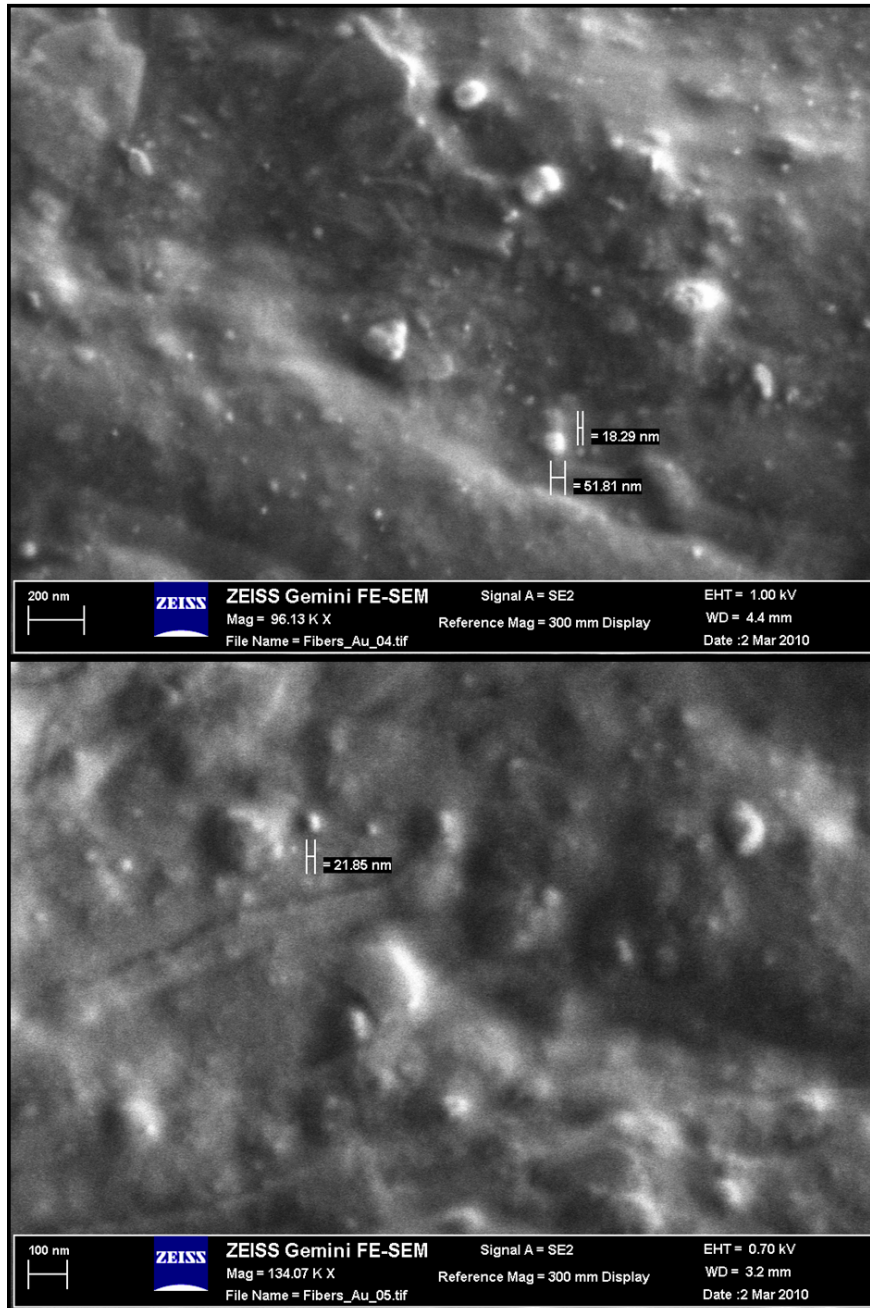


Figura 3.13: Micrografías de las fibras de fique con Au NPs donde se observan los diámetros de las nanopartículas

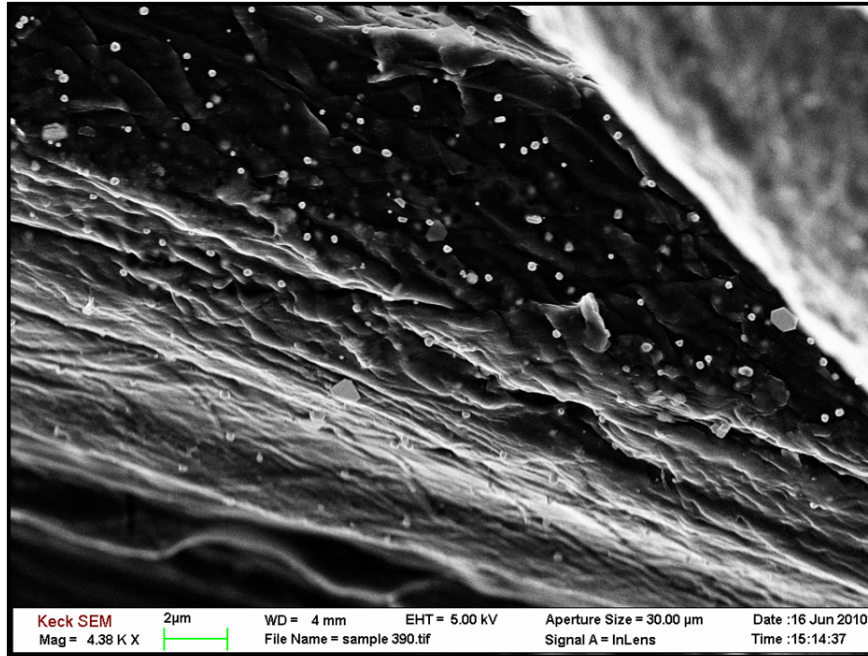


Figura 3.14: Micrografía de las fibras de fique con Au NPs donde se aprecia su forma y geometría

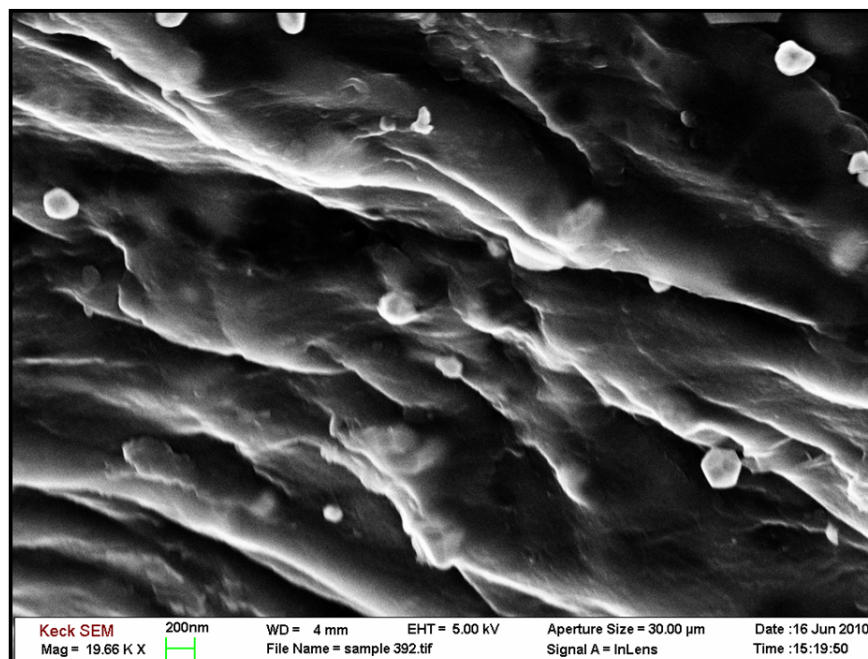


Figura 3.15: Micrografía de las fibras de fique con Au NPs donde se aprecia su forma y geometría

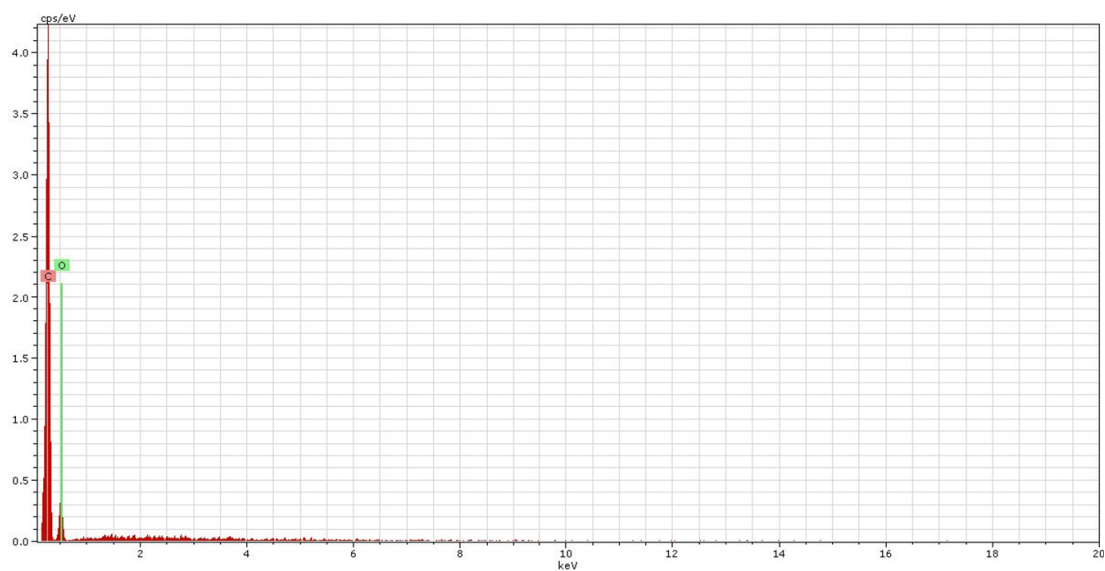


Figura 3.16: Espectro EDX de las fibras crudas

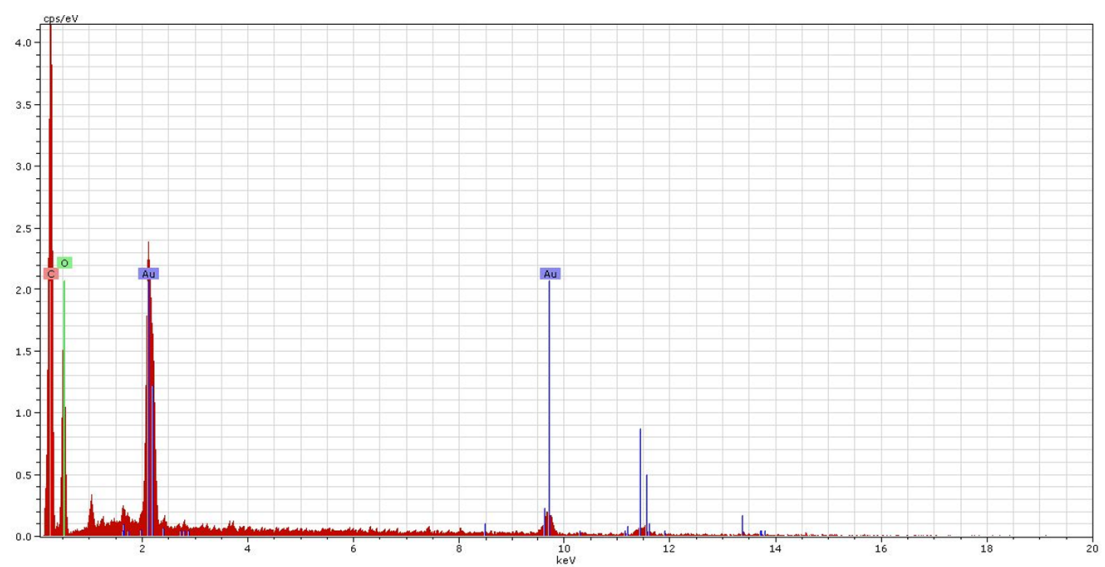


Figura 3.17: Espectro EDX de las fibras con Au NPs

Sustancia	Concentracion final [ppm]	Moles adsorbidos x g de fibra [10^{-6}]	Promedio Moles x g de fibra [10^{-6}]
Propanotiol 10ppm	6.75	3.95	3.59
	7.41	3.27	
	7.04	3.56	
Tiofeno 10ppm	9.32	0.77	1.22
	8.93	1.77	
	8.99	1.14	
Bencilmercaptano 10ppm	8.89	0.41	0.41

Tabla 3.4: Ensayos de adsorción de compuestos azufrados

3.6 Análisis de adsorción de compuestos azufrados en las fibras de fique con Au NPs

El análisis de adsorción de compuestos azufrados se llevo a cabo utilizando cromatografía de gases con detector de quimioluminiscencia el cual es selectivo para azufre. La cuantificación de los compuestos azufrados se realizó por diferencia tomando la solución residual de los procesos de adsorción y comparandola con la solución original. En la figura 4.18 se observan los viales con las fibras usados en los procesos de extracción.

La primera serie de pruebas de adsorción se realizó con los compuestos propanotiol, tiofeno y bencilmercaptano a 10ppm de azufre. Las fibras se pusieron en contacto con los viales con las Au NPs. Los resultados obtenidos se realizaron por triplicado para los compuestos propanotiol y tiofeno, los resultados se pueden observar en la tabla 4.4, el cromatograma correspondiente al tiofeno se puede observar en la figura 4.19.

Mediante las pruebas de adsorción se pudo determinar que las fibras de fique con Au NPs adsorben efectivamente compuestos azufrados en solución, la repetición de los análisis como lo observado en el cromatograma 4.19 y en la tabla 4.4 nos permite concluir que el proceso de extracción es repetible. Se determinó que la adsorción es dependiente de la naturaleza del compuesto azufrado involucrado. Comparando las pruebas a 10ppm en términos de moles del azufrado adsorbido por gramo de fibra del propanotiol, tiofeno y bencilmercaptano encontramos que quien presenta mayor



Figura 3.18: Viales con fibras usados en la adsorción de compuestos azufrados

adsorción sobre la superficie de las Au NPs es el propanotiol, le sigue el tiofeno y finalmente el bencilmercaptano como se observa en la tabla 4.4.

La diferencia en las capacidades de adsorción se puede analizar a partir de procesos de afinidad del compuesto azufrado por las Au NPs y a partir del volumen molecular de los azufrados involucrados. Algunos reportes de la adsorción de compuestos azufrados en solución han postulado que los enlaces tiol-(Au NPs) son bastante estables en comparación con otros enlaces de las Au NPs con grupos funcionales que contienen compuestos azufrados(28), esta es una de las razones por las cuales el proceso de adsorción de propanotiol es el más efectivo de la serie.

Tanto el propanotiol como el bencilmercaptano son tioles, sin embargo su estructura es bastante diferente. El propanotiol es un compuesto de volumen molecular bajo, su estructura de cadena lineal permite que un conjunto de estos compuestos se organice sin ocupar un volumen considerable. Los compuestos como el bencilmercaptano ocupan un volumen mayor debido a la cadena lateral asociada la cual corresponde a un grupo bencilo y posee un anillo aromático que es bastante voluminoso en comparación con la cadena de propano asociada al propanotiol. La figura 4.20 presenta un esquema de la ubicación de los compuestos estudiados en la superficie de la Au NP, en esta figura se ilustra el fenómeno expuesto anteriormente.

Mediante los análisis cromatográficos se determinó que el volumen molecular es un parámetro fundamental en la adsorción de compuestos azufrados en la superficie de las Au NPs en las fibras de fique, esto se evidencia experimentalmente ya que el propanotiol

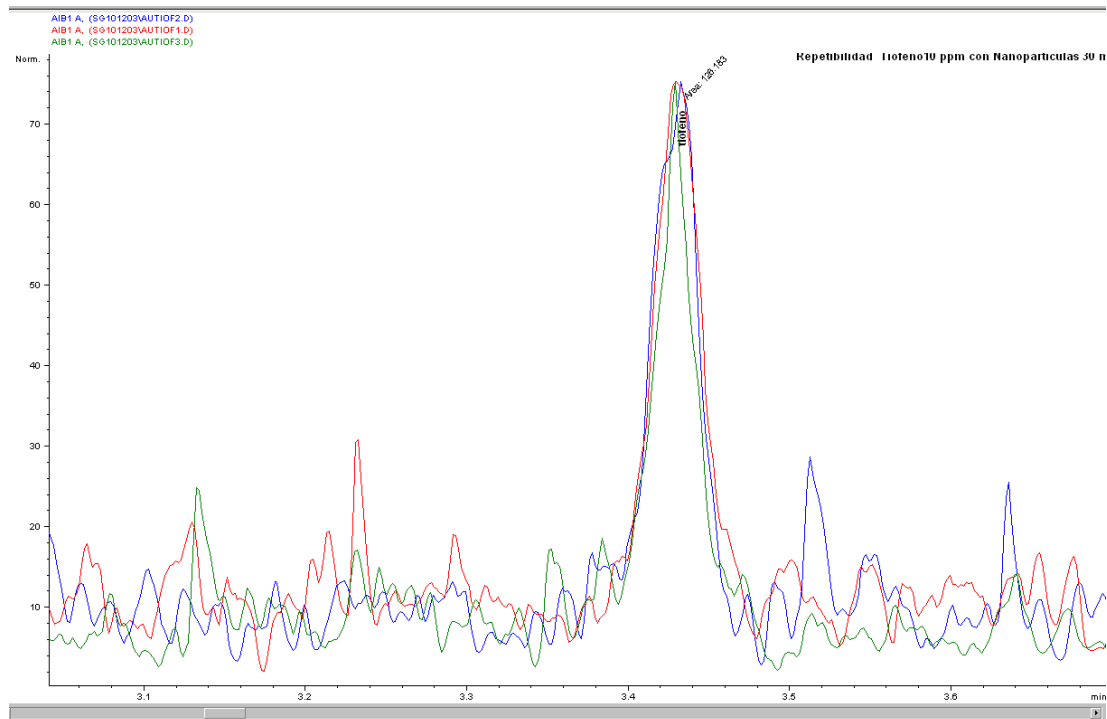


Figura 3.19: Cromatograma comparativo de los tres analisis realizados con el tiofeno

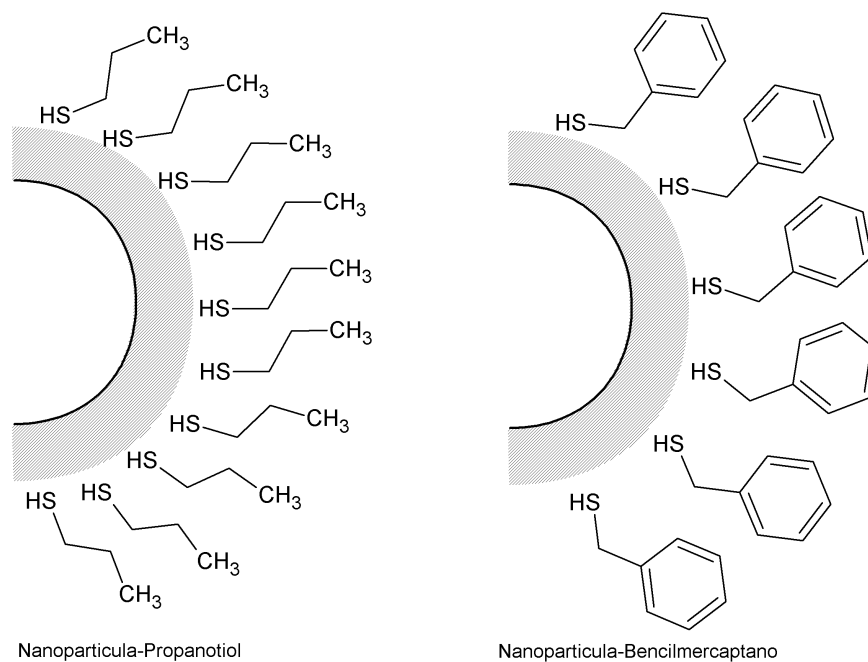


Figura 3.20: Adsorción de propanotiol y bencilmercaptano en la superficie de las Au NPs

Sustancia	Concentracion final [ppm]	Moles adsorbidos x g de fibra [10^{-6}]	Promedio moles x g de fibra [10^{-6}]
Propanotiol 5ppm	2.9	2.73	2.51
	3.05	2.56	
	3.2	2.25	
Propanotiol 10ppm	6.75	3.95	3.59
	7.41	3.27	
	7.04	3.56	

Tabla 3.5: Ensayos de adsorción de propanotiol

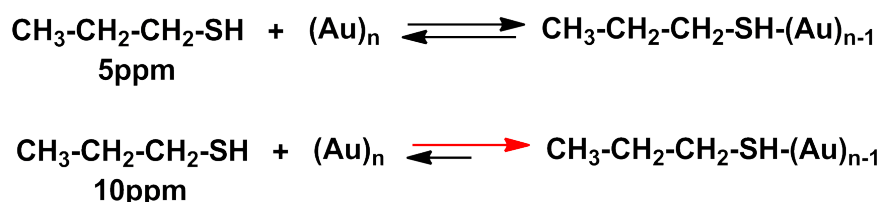


Figura 3.21: Adsorción de propanotiol

presenta una adsorción de 2.51×10^{-6} moles de propanotiol por gramo de fibra, mientras el bencilmercaptano presenta una adsorción de tan solo 0.41×10^{-6} moles de bencilmercaptano por gramo de fibra, teniendo ambos compuestos el mismo grupo funcional tiol. La adsorción de propanotiol es 8 veces mayor que la adsorción de bencilmercaptano.

Las pruebas de adsorción de propanotiol muestran un comportamiento bastante interesante como se observa en la tabla 4.5. Podemos observar que a medida que se aumenta la concentración de propanotiol en la solución modelo se aumenta la adsorción de este compuesto en la superficie de las Au NPs. Las evidencias experimentales llevan a postular que este fenómeno es un proceso de adsorción químico que obedece al principio de Le Châtelier. El esquema de la figura 4.21 muestra como a medida que se aumenta la concentración de propanotiol la reacción de adsorción se desplaza hacia la formación del complejo Au-propanotiol.

Capítulo 4

Conclusiones

- Es posible sintetizar nanopartículas de oro en fibras de fique cationizadas mediante la metodología de síntesis *in situ* reportada para fibras de algodón.
- Las condiciones de cationización afectan considerablemente la deposición de las nanopartículas de oro en las fibras de fique en términos del cubrimiento superficial de NPs, se determinó que la cantidad de cargas superficiales afecta la síntesis de Au NPs en la etapa de adsorción de aniones de tetracloroaurato en la metodología de síntesis *in situ*.
- Las condiciones de cationización no afectan el tamaño y forma de las nanopartículas sintetizadas puesto que este parámetro depende principalmente de las condiciones de reducción y de los procesos de nucleación y crecimiento que corresponden a la tercera etapa de la síntesis *in situ*.
- Las fibras con Au NPs adsorben efectivamente compuestos azufrados modelo en solución y la adsorción de estos depende de la afinidad del compuesto azufrado por la nanopartícula y del volumen molecular del compuesto en estudio.
- Las fibras de fique con Au NPs resultan ser un material muy prometedor para su uso como medio selectivo de extracción de compuestos azufrados en mezclas complejas.

Capítulo 5

Recomendaciones

Se recomienda continuar con el estudio de los procesos de adsorción de compuestos azufrados modelo de diferente estructura química en la superficie de las fibras de fique con Au NPs. Adicional a esto se espera iniciar el estudio de los procesos de desorción de los compuestos azufrados adsorbidos, para de esta forma generar el método de extracción y caracterización de estos compuestos en mezclas complejas. Es fundamental avanzar en el uso de las fibras con Au NPs para la extracción de compuestos azufrados en muestras reales de interés en diversas ramas de la ciencia como la petroquímica.

Capítulo 6

Divulgación de resultados

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación serán divulgados de diversas formas. Se publicará un artículo que ya se encuentra escrito y está en proceso de publicación, el abstract se puede observar en la figura 7.1. Se presentó un poster con los resultados de la síntesis de Au NPs en fibras de fique en el congreso latinoamericano de química CLAQ 2010 en la ciudad de Cartagena en Septiembre de 2010, el poster presentado se puede observar en la figura 7.2. Se presentará una ponencia oral en el Congreso Mundial de Química de la IUPAC a celebrarse en la ciudad de Puerto Rico este mes, la carta de aceptación del trabajo se encuentra en la figura 7.3.

***In-situ* synthesis of Gold nanoparticles using Fique natural fibers as template**

Castellanos, L.J.¹; Blanco C.¹; Hinestroza, J.P.²; Combariza, M.Y.¹

¹ Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, A.A. 678, Bucaramanga, Colombia

² Fiber Science Program, Cornell University, Ithaca, New York, 14850

Abstract

Gold nanoparticles were synthesized on the surface of natural fique fibers extracted from the leaves of *Furcraea spp.*, a plant native to the Andean mountains in Colombia. Fique fibers are low density, biodegradable, flexible, highly resistant to wear and exhibit excellent thermal degradation making them promising materials for the textile and packing industries as well as fillers for fiber-reinforced composites. Fique fibers were rendered positive using a cationizing agent (3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride, CHTAC) under strong alkaline conditions. Cationic fique fibers were impregnated with an anionic metal complex that was further reduced to generate gold nanoparticles onto the fibers surface. The influence of CHTAC concentration, NaOH:CHTAC molar ratios, and reaction times were examined. It was found that increasing the NaOH:CHTAC molar ratio had a negligible effect on nanoparticle size while the surface coverage density was positively influenced. We hypothesize that the number of positive charges on the fiber surface appears to be the key factor behind this observation. UV/Vis diffuse reflectance spectroscopy, thermal gravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (FESEM) were used to characterize the modified fibers and the resulting nanoparticles. The proposed method opens a new avenue for the development of functional natural substrates.

Introduction

A great deal of natural resources was offered by the Americas to the world, fibers among them. From soft cotton to hard fibers such as sisal and henequen, much of the technology in the New World, before Europeans arrival, was based on native textiles^[1]. Nowadays environmental regulations and concerns promote the search for new raw materials that will reduce dependence on fossil fuels. Thus, natural fibers are becoming matter of great interest due to their wide range of applications. Industrially natural fibers are attractive due to their low environmental impact, renewability, biodegradability, low cost, lightness, acoustic and thermal insulation properties and resistance among others^[2].

Fique fibers belong to the hard fiber group and are extracted from the leaves of *Furcraea spp.*, a group of xerophytic monocotyledonous plants native to the Andean regions of Colombia. The most common species on fique grown in Colombia are Eagle talon (*Furcraea macrophylla*), Gold Edge (*Furcraea castilla*) and Ashen (*Furcraea cabuya* Trel). Fique plants are tall, 2 to 7 m, with leaves 1 to 3 m long and a lifespan of 20 to 50 years^[3]. The fibers are composed of cellulose (63.0%w), hemicellulose (17.5%), ligning (14.5%w) and pectins and waxes (5.0%w)^[4]. Typically fiber length varies between 80 and 100 cm with thickness between 0.2 to 1 mm^[4]. Among the many advantageous characteristics of fique fibers, it is important to highlight that mechanical properties such as tensile strength (305 MPa), modulus of elasticity (7.52 GPa) and elongation (4.96%) are superior to the properties of other leaf fibers such as henequen and sisal^[3]. For several Colombian fique fibers have been the material of choice for manufacturing twine, rope and packaging materials for agricultural applications because of their strength, durability, stretching

Figura 6.1: Artículo del trabajo de investigación en proceso de publicación

Modificación superficial de fibras de fique mediante la síntesis de nanopartículas de oro

Castellanos L.J.¹, Blanco C.¹, Hinestroza J.P.², Combariza M.Y.¹
¹Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
²Department of Fiber Science and Apparel Design, Cornell University, Ithaca, New York, 14850
 Laura.castellanos1@correo.uis.edu.co

Resumen

Se sintetizaron nanopartículas de oro en fibras naturales de fique vía síntesis *in-situ*. La superficie de las fibras de fique se modificó mediante la reducción de aniones complejos de tetracloruro de oro previamente adheridos a las fibras.
 Se usó cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio para adherir cargas positivas a la fibra e invertir su polaridad. Los espectros de reflectancia difusa UV-vis permiten corroborar la existencia de las nanopartículas de oro y su dispersión relativa. Las imágenes SEM confirman la presencia de las nanopartículas y permiten determinar su tamaño. Los análisis por EDX validan la presencia de átomos de oro en las fibras.

Introducción

El FIQUE es una fibra que se extrae de las hojas de *Furcraea ssp.*, planta nativa de los Andes Colombianos. Recientemente se ha demostrado que las fibras naturales pueden actuar como soportes para la síntesis de nanopartículas de oro⁽¹⁾. Sin embargo estos procesos están adaptados a fibras blandas como el algodón.

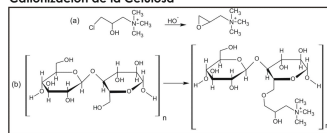
Objetivos

- Realizar la síntesis *in situ* de nanopartículas de oro en fibras de FIQUE.
- Caracterizar microscópicamente y espectroscópicamente el material nanocompuesto.
- Establecer el efecto de la concentración del agente catonizante y el tiempo de inmersión de la fibra en la solución del complejo de oro sobre la síntesis.

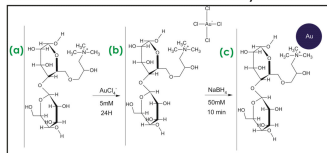
Metodología



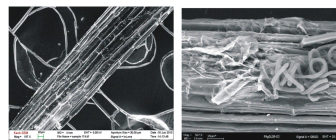
Catonización de la Celulosa⁽³⁾



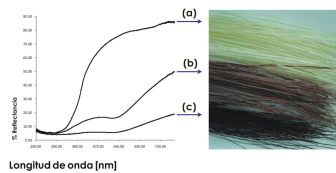
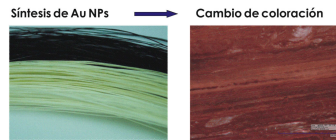
Adsorción de los Iones de Tetracloroaurato y Reducción⁽⁴⁾



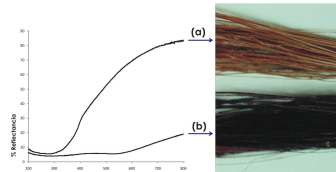
Resultados



La estructura heterogénea de la superficie de la fibra de fique brinda un excelente soporte para la síntesis de nanopartículas.



Espectros de reflectancia difusa de: (a) Fibras crudas de FIQUE, (b) Fibras modificadas con Au NPs (relación molar NaOH:CHTAC, 1:1) y (c) Fibras modificadas con Au NPs (relación molar NaOH:CHTAC, 2:2:1)



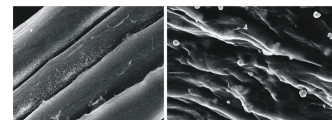
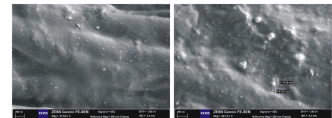
Espectros de reflectancia difusa de: (a) Fibras modificadas con Au NPs (tiempo de inmersión 10 segundos) y (b) Fibras modificadas con Au NPs (tiempo de inmersión 10 minutos)

La coloración de las fibras es producto de las interacciones de la radiación visible con los plasmones superficiales de las Au NPs.

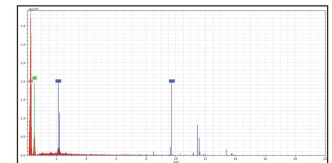
Para Au NPs en solución, con diámetros aproximados de 20 a 100nm, la máxima absorbancia se observa a 580 nm⁽⁵⁾.

Los espectros de reflectancia difusa permitieron establecer que las Au NPs soportadas en fibras de fique presentan mínimos de reflectancia en 580nm.

El tiempo de inmersión en la solución de catonización es decisivo para la eficiencia de la síntesis.



Se observa una distribución uniforme de las nanopartículas sobre la superficie de la fibra con diámetros que oscilan entre los 30nm y 250nm.



Conclusiones

Las fibras de FIQUE son soportes viables para la síntesis de Au NPs.

Los procesos de catonización son efectivos en la síntesis de nanopartículas en fibras duras.

Las NPs que recubren la superficie de las fibras están distribuidas uniformemente y tienen diámetros entre 30-150nm.

A diferencia de los procesos tradicionales de síntesis en solución que requieren de protección de las NPs con monocapas de moléculas orgánicas, las NPs de oro en la superficie de las fibras de fique se encuentran en estado libre.

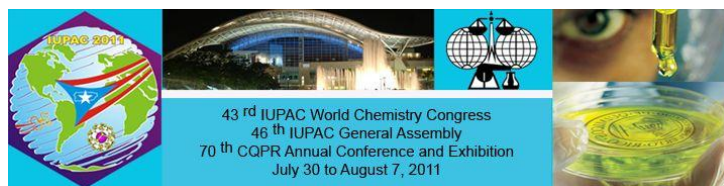
Bibliografía

- Hinestroza, J.P.; Dong, H (2009). Metal Nanoparticles on Natural Cellulose Fibers: Electrostatic Assembly and In Situ Synthesis. *Applied Materials and Interfaces*, 1(4) 797-803.
- Bismarck, A.; Mishra, S.; Lampke, T (2005). Plant Fibers as Reinforcement for Green Composites. En: *Natural Fibers Biopolymers and Biocomposites*. Mohanty, A. Taylor and Francis Eds. U.S.A., 54-68.
- Hashem, M.; Hauser, P (2003). Reaction Efficiency for Cellulose Catonization Using 3-Chloro-2-Hydroxypropyl Trimethyl Ammonium Chloride. *Textile Res. J.* 73(11) 1017-1023
- Sitsombat, I.; Park, J.; Zhang, S (2008). Preparation, Characterization and Chemical Stability of Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 24(15) 7750-7754.

Agradecimientos

- Gobernación de Santander
- Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander
- MERCK
- Department of Fiber Science and Apparel Design, Cornell University, Ithaca, New York
- Carl Zeiss

Figura 6.2: Poster XXIX Congreso Latinoamericano de química CLAQ 2010



Dear Laura Castellanos,

Congratulations! Your abstract, IUPAC1079 titled: “**Functional composite materials based on natural fibers: *In situ* gold nanoparticle synthesis and its application as sulfur-compounds selective sorption material**”, has been accepted for oral presentation at the 43rd IUPAC World Chemistry Congress. The Congress will be held July 31-August 5, 2011 at the:

Puerto Rico Convention Center
100 Convention Blvd.
San Juan, PR 00910

Session Information

Session Title: Materials Science - General Oral Session II Materials Science: General Oral Session

Details regarding the logistics of the session will be communicated in June. nbsp;nbsp;nbsp;

Registration & Housing

In order to make your presentation you must be registered for the congress and display your registration badge in the meeting rooms. Visit <http://www.iupac2011.org/> to register for the congress, make your hotel reservation, for important speaker information and for updated congress information. For the best value congress registration fee, please register by July 22, 2011, the early bird registration date. For registration information please visit [Registration information](#). For hotel information, kindly visit [Housing information](#). Please take advantage of the reduced hotel fees negotiated for IUPAC 2011, available on a first-come first-served basis until July 6, 2011.

Cancellations & Withdrawals

If you are unable to attend the congress to make your presentation, it is important that you inform us as soon as possible at info@iupac2011.org that you must withdraw from the congress. If you have already registered before you find out you cannot attend, you should visit the congress website to read the cancellation policy for registration. For housing cancellations you must contact the hotel directly.

International Presenters and Visa Support

International registrants should click on the U.S. Visa page ([U.S. Visas Information](#)) for information on obtaining visas to the US and for newly enforced rules for visitors from non-visa countries. You may generate a visa letter by logging into the ACS abstract system (PACS) (<http://abstracts.acs.org>) with your ACS ID and clicking on Disposition Letter for your abstract. If you have a special situation regarding your visa, contact info@iupac2011.org.

We enthusiastically look forward to seeing you in San Juan, Puerto Rico this Summer.

Sincerely, 43rd IUPAC World Chemistry Congress

Figura 6.3: Carta de aceptacion de la ponencia oral en el IUPAC world chemistry congress

Bibliografía

- [1] Y.S. SHON. **Monolayer-Protected Metal Nanoparticles: Synthesis.** 2009. 18, 23, 24
- [2] N TOSHIMA. *Metal nanoparticle catalysts*, **6**. CRC Press, 2009. 18
- [3] E. HUTTER AND J.H. FENDLER. **Exploitation of localized surface plasmon resonance.** *Advanced Materials*, **16**(19):1685–1706, 2004. 18, 19
- [4] J.J. DAVIS AND P.D. BEER. **Nanoparticles: Generation, Surface Functionalization, and Ion Sensing.** *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker Inc., New York, pages 2477–2492, 2004. 18, 19, 20, 21
- [5] R. SARDAR, A.M. FUNSTON, P. MULVANEY, AND R.W. MURRAY. **Gold Nanoparticles: Past, Present, and Future.** *Langmuir*, **25**(24):13840–13851, 2009. 18, 20
- [6] C.Y. CHEN AND C.L. CHIANG. **Preparation of cotton fibers with antibacterial silver nanoparticles.** *Materials Letters*, **62**(21-22):3607–3609, 2008. 18
- [7] A. KUMAR, S. MANDAL, PR SELVAKANNAN, R. PASRICHA, AB MANDALE, AND M. SASTRY. **Investigation into the interaction between surface-bound alkylamines and gold nanoparticles.** *Langmuir*, **19**(15):6277–6282, 2003. 18, 24, 28
- [8] M.C. DANIEL AND D. ASTRUC. **Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology.** *Chemical Reviews*, **104**(1):293–346, 2004. 18
- [9] ADAM ZHANG, JIN ; SCHWARTZBERG. *Surface-Enhanced Raman Scattering, Second Edition.* Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2006. 19
- [10] TG SCHAAFF, MN SHAFIGULLIN, JT KHOURY, I. VEZMAR, RL WHETTEN, WG CULLEN, PN FIRST, C. GUTIÉRREZ-WING, J. ASCENSIO, AND MJ JOSE-YACAMAN. **Isolation of smaller nanocrystal Au molecules: robust quantum effects in optical spectra.** *The Journal of Physical Chemistry B*, **101**(40):7885–7891, 1997. 20
- [11] A.C. TEMPLETON, W.P. WUELFING, AND R.W. MURRAY. **Monolayer-protected cluster molecules.** *Accounts of Chemical Research*, **33**(1):27–36, 2000. 20, 24
- [12] A. KUMAR, S. MANDAL, S.P. MATHEW, PR SELVAKANNAN, AB MANDALE, R.V. CHAUDHARI, AND M. SASTRY. **Benzene-and anthracene-mediated assembly of gold nanoparticles at the liquid-liquid interface.** *Langmuir*, **18**(17):6478–6483, 2002. 20, 24
- [13] J. HE, T. KUNITAKE, AND A. NAKAO. **Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers.** *Chemistry of materials*, **15**(23):4401–4406, 2003. 20, 25
- [14] Y. TAN, X. DAI, Y. LI, AND D. ZHU. **Preparation of gold, platinum, palladium and silver nanoparticles by the reduction of their salts with a weak reductant—potassium bitartrate.** *J. Mater. Chem.*, **13**(5):1069–1075, 2003. 21, 24
- [15] N.R. JANA, L. GEARHEART, AND C.J. MURPHY. **Evidence for seed-mediated nucleation in the chemical reduction of gold salts to gold nanoparticles.** *Chemistry of materials*, **13**(7):2313–2322, 2001. 21
- [16] R. ESPARZA, G. ROSAS, M. LÓPEZ FUENTES, JF SÁNCHEZ RAMÍREZ, U. PAL, JA ASCENCIO, AND R. PÉREZ. **Synthesis of gold nanoparticles with different atomistic structural characteristics.** *Materials characterization*, **58**(8-9):694–700, 2007. 21, 52
- [17] X. WANG, D.R.G. MITCHELL, K. PRINCE, A.J. ATANACIO, AND R.A. CARUSO. **Gold nanoparticle incorporation into porous titania networks using an agarose gel templating technique for photocatalytic applications.** *Chemistry of Materials*, **20**(12):3917–3926, 2008. 22, 39
- [18] TAYLOR AND FRANCIS GROUP. *Scanning electron microscopy based techniques.* CRC Press, 2009. 23
- [19] M. BRUST, M. WALKER, D. BETHELL, D.J. SCHIFFRIN, AND R. WHYMAN. **Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system.** *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (7):801–802, 1994. 23, 24
- [20] L. SRISOMBAT, J.S. PARK, S. ZHANG, AND T.R. LEE. **Preparation, characterization, and chemical stability of gold nanoparticles coated with mono-, bis-, and tris-chelating alkanethiols.** *Langmuir*, **24**(15):7750–7754, 2008. 24, 28
- [21] E.J. SHELLEY, D. RYAN, S.R. JOHNSON, M. COUILLARD, D. FITZMAURICE, P.D. NELLIST, Y. CHEN, R.E. PALMER, AND J.A. PREECE. **Dialkyl sulfides: Novel passivating agents for gold nanoparticles.** *Langmuir*, **18**(5):1791–1795, 2002. 24, 41
- [22] K.Y. LEE, G.W. CHEONG, AND S.W. HAN. **C60-mediated self-assembly of gold nanoparticles at the liquid/liquid interface.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **275**(1-3):79–82, 2006. 24
- [23] A. MOCANU, I. CERNICA, G. TOMOAI, L.D. BOBOS, O. HOROVITZ, AND M. TOMOAI-COTISEL. **Self-assembly characteristics of gold nanoparticles in the presence of cysteine.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, **338**(1-3):93–101, 2009. 24
- [24] B.H. DONG AND J.P. HINESTROZA. **Metal nanoparticles on natural cellulose fibers: Electrostatic assembly and in situ synthesis.** *ACS Applied Materials & Interfaces*, **1**(4):797–803, 2009. 25, 26

- [25] L.F. MARTINEZ. *Guía ambiental para el subsector fique*. Ministerio del Medio Ambiente, primera edición edición, 2004. 26
- [26] M. HASHEM, P. HAUSER, AND B. SMITH. **Reaction efficiency for cellulose cationization using 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride**. *Textile research journal*, **73**(11):1017, 2003. 27, 28, 30, 33, 35, 36, 48
- [27] K. HYDE, M. RUSA, AND J. HINESTROZA. **Layer-by-layer deposition of polyelectrolyte nanolayers on natural fibres: cotton**. *Nanotechnology*, **16**:S422, 2005. 28, 30, 35, 36, 48
- [28] M.J. HOSTETLER, A.C. TEMPLETON, AND R.W. MURRAY. **Dynamics of place-exchange reactions on monolayer-protected gold cluster molecules**. *Langmuir*, **15**(11):3782–3789, 1999. 28, 58
- [29] A.K. MOHANTY, M. MISRA, AND L.T. DRZAL. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. CRC, 2005. 32
- [30] K. HYDE, H. DONG, AND J.P. HINESTROZA. **Effect of surface cationization on the conformal deposition of polyelectrolytes over cotton fibers**. *Cellulose*, **14**(6):615–623, 2007. 33
- [31] Y. JOSEPH, I. BESNARD, M. ROSENBERGER, B. GUSE, H.G. NOTHOFFER, J.M. WESSELS, U. WILD, A. KNOP-GERICKE, D. SU, ET AL. **Self-assembled gold nanoparticle/alkanedithiol films: Preparation, electron microscopy, XPS-analysis, charge transport, and vapor-sensing properties**. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**(30):7406–7413, 2003. 41
- [32] D. PHILIP. **Synthesis and spectroscopic characterization of gold nanoparticles**. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **71**(1):80–85, 2008. 41
- [33] H. CHEN, J. LEE, N.L. KANG, K. KOH, AND J. LEE. **A surface plasmon resonance study on the optical properties of gold nanoparticles on thin gold films**. *Microchimica Acta*, pages 1–6, 2011. 41