Nota Científica

Método modificado de síntesis por biorreducción para favorecer la obtención de nanopartículas de cromo

Resumen

En este trabajo se presenta la modificación a un método estandarizado de síntesis por biorreducción para la obtención de nanopartículas metálicas; en el cual, se utiliza biomasa de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) como agente reductor. Se considera de manera particular al cromo (Cr) como material a sintetizar por su importancia en la industria de los recubrimientos superficiales. Se realizó una evaluación experimental de la metodología de síntesis; llevando a cabo síntesis de nanopartículas de cromo, utilizando el método estandarizado y el modificado. Posteriormente, mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), se realizó la caracterización de las nanopartículas de Cr resultantes para determinar forma, tamaño y cantidad de nanopartículas obtenidas por cada método. Como resultado de las modificaciones al proceso de síntesis, se obtuvieron nanopartículas de forma esférica definida, distribución de tamaños con mayor homogeneidad, aumento en la cantidad de material sintetizado y composición constante.

Palabras clave: *Síntesis verde de nanopartículas, síntesis por diseño, recubrimientos superficiales nanoestructurados. .*

Introducción

Los avances en los procesos de síntesis han permitido el control preciso sobre los parámetros estructurales que gobiernan la formación de las nanopartículas, lo que ha permitido adaptar las propiedades de estos átomos artificiales (Zanella, 2012). Los métodos de síntesis de nanopartículas se agrupan en dos categorías, las aproximaciones «de arriba hacia abajo» y las «de abajo hacia arriba». Existen diversos métodos que utilizan la aproximación «de abajo hacia arriba» para la síntesis de nanopartículas, los más empleados son los químicos y actualmente los de "química verde" (Das, 2017). El reto es sintetizar moléculas que espontáneamente se autoensamblan sobre el cambio controlado de un disparador químico o físico específico, como un cambio en el pH, la concentración de un soluto específico o la aplicación de un campo eléctrico (Iravani, 2014). El método químico es el más conveniente para obtener nanopartículas uniformes, pequeñas y en alto volumen de producción. La síntesis verde o química verde es una técnica alternativa de bioproducción de material nanoparticulado junto con material metálico, que busca ser amigable con el medio ambiente (Boroumand, 2015). Durante la última década se ha demostrado que muchos sistemas biológicos pueden reemplazar los agentes químicos reductores (Singh, 2016). Tal es el caso de la biomasa en polvo del lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), usado como reductor en un método sustentable de síntesis por química verde (Rosano-Ortega, 2006; 2017).

Aunque los métodos de química verde, se han convertido en una importante rama de la nanotecnología (Makarov, 2014), su desarrollo está sujeto al mismo desafío de los métodos de aproximación «de abajo hacia arriba» (Gómez, 2018). Sumado a lo anterior, la existente necesidad de cantidades suficientes de nanomateriales para el desarrollo de aplicaciones específicas, hace inminente la necesidad de impulsar el desarrollo de métodos de síntesis de química verde de gran escala de producción (Das, 2017), equiparable a la obtenida por métodos químicos de síntesis.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es contribuir al avance de los procesos de química verde para síntesis de nanopartículas metálicas, modificando un método estandarizado de síntesis por biorreducción que utiliza biomasa de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*); proponiendo mejoras que favorezcan el control de la morfología y un incremento en el volumen de producción.

Antecedentes

El método de síntesis considerado fue desarrollado por Rosano-Ortega (2006). El objetivo planteado fue la obtención de nanopartículas metálicas, mediante un proceso experimental autosustentado de síntesis por biorreducción, utilizando como agente reductor biomasa obtenida de la planta lirio acuático (*Eichhornia crassipes*). Nanopartículas metálicas de cobalto (Co), Manganeso (Mn) y Cromo (Cr), fueron sintetizadas usando este método. Posteriormente, Abarca et al (2019) propuso la aplicación del método como alternativa sustentable en la fabricación de recubrimientos superficiales con nanopartículas de cromo; para mejorar las propiedades mecánicas superficiales de las piezas recubiertas. La propuesta consistió en sustituir el baño electrolítico del proceso de cromado convencional, por la solución acuosa con nanopartículas de cromo resultante directamente del proceso de síntesis. Al realizar la síntesis de cromo, el resultado fue una solución acuosa conteniendo nanopartículas de Cr^0 y Cr_2O_3, de forma esférica aparente, tamaño promedio de 5 nm con dispersión de tamaños en el rango de 2.5 – 10 nm y residuos de biomasa. Sin embargo, mediante revisión de literatura referente a recubrimientos superficiales de nanopartículas de cromo, se encontró como especificaciones para las nanopartículas a utilizar, un tamaño promedio de 40 nm, forma esférica preferente y composición de Cr^0 o Cr_2O_3 (Wiecinski, 2011); por ser factores determinantes de las propiedades resultantes en el recubrimiento (Abarca, 2019).

Con base en lo anterior, se identificó la necesidad de modificar el método de síntesis para producir nanopartículas de cromo desarrollado por Rosano-Ortega (2006), con la finalidad de obtener: 1) nanopartículas de forma y tamaño especificado para la aplicación, 2) menor dispersión de tamaño, 3) incremento en la cantidad de material sintetizado y la eliminación de materia orgánica en el producto. Finalmente, evaluar su potencial aplicación en la elaboración de recubrimientos superficiales nanoestructurados.

Desarrollo experimental

Para el desarrollo experimental, en ambos métodos de síntesis, se mantuvieron constantes los parámetros: Solución de sal metálica $CrCl_3$ a concentración de 1 mM, solución reguladora buffer con pH=7 y biomasa de lirio acuático 0.2 g. Se utilizaron 10 tubos de ensayo de capacidad de 10 mL. Para las operaciones de baño ultrasónico y centrifugado, el tiempo de duración y velocidad de giro para el centrifugado están indicados en el diagrama de flujo correspondiente, (ver las Figuras 1 y 2). Posterior a cada operación se dejó reposar las muestras por 5 min antes de continuar con el proceso.

Síntesis por el método estandarizado

La síntesis fue realizada siguiendo la secuencia de pasos mostrada en la Figura 1. Primero, se preparó la solución de biomasa, se agregaron 4 mL de agua desionizada y 0.02 g de biomasa por tubo; posteriormente, se sometieron a baño ultrasónico y centrifugado. Enseguida, a cada tubo se le agregó 0.8 mL de solución buffer pH 7 (relación de 1 mL de solución buffer/5 mL de solución de biomasa); nuevamente, las muestras se sometieron a baño ultrasónico y centrifugado. A continuación, se le adicionó la solución de sal metálica (relación 1 mL de solución $CrCl_3$/1 mL solución de la biomasa). Enseguida, las muestras se sometieron a baño ultrasónico y centrifugado. En un vaso de precipitados se vertió el total de muestras y se tomó una muestra para caracterización.

Síntesis por el método modificado

La síntesis fue realizada utilizando la secuencia mostrada en la Figura 2. Primero, se preparó la solución de biomasa, se vertió 4 mL de agua desionizada y 0.02 g de biomasa de lirio acuático en cada tubo; posteriormente, se sometieron a baño ultrasónico y centrifugado. A continuación, mediante decantación, fue separado el precipitado (biomasa) de la solución coloidal resultante. En tubos de ensayo limpios, se vertieron 4 mL de la solución acuosa (producto de la

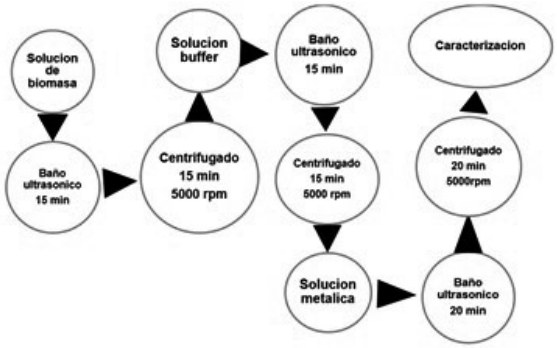

Figura 1. Metodología estandarizada de síntesis por biorreducción de nanopartículas (Rosano-Ortega 2006 y Abarca, 2019)

separación de biomasa y el sobrenadante) y se combinaron con 0.8 mL de solución buffer; se continuo con baño ultrasónico y centrifugado. Una vez finalizado lo anterior, las muestras se dejaron en reposo. Se agregó la solución de la sal metálica a relación 1:1 con respecto a la solución acuosa; después las muestras se sometieron a baño ultrasónico por 20 min; finalizado esto se dejó reposar por 5 min y se continuó con centrifugado de 20 min a 10000 rpm.

Como resultado de las modificaciones realizadas, después de la última etapa de centrifugado, se observó la formación de un precipitado en el fondo del tubo de cada muestra, Figura 3.

En cada muestra, el precipitado fue separado del sobrenadante, extrayendo la parte líquida con una pipeta Pasteur de vidrio; a continuación, se adicionó 1 mL de etanol grado reactivo (Shameli, 2012 y Rodríguez-León, 2013) y se colocó en baño ultrasónico por 5 min para homogenizar. Una vez realizado lo anterior, la solución metanólica de cada tubo se vertió en un vaso de precipitado. Una muestra de esta solución se tomó para su caracterización.

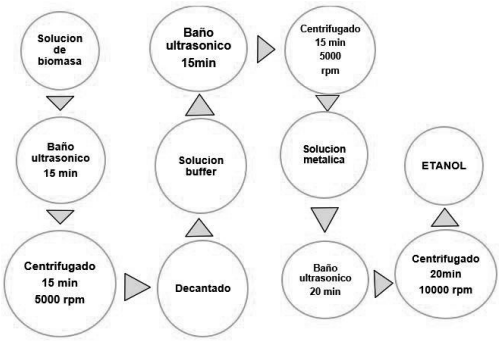

Figura 2. Metodología propuesta para la síntesis de nanopartículas metálicas por el método de biorreducción.

Figura 3. Precipitado resultante del método de síntesis modificado

Con la finalidad de determinar si existió mejora en cuanto a morfología y cantidad de material sintetizado, se procedió a caracterizar las muestras resultantes de cada método de síntesis mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), utilizando un microscopio JEOL JEM1010 (100 kV). Las muestras estudiadas fueron etiquetadas como Muestra C1-*método estandarizado* y Muestra C3-*método modificado*.

Resultados y Discusión

La función principal de un método de síntesis, vía física, química o biológica, es obtener un material sintetizado, cuyas características morfológicas y propiedades físicas cumplan los requerimientos de aplicaciones específicas (Salem, 2020). Por lo anterior, el análisis y la evaluación de resultados se realizó considerando la mejora en cuanto al control de la forma, el tamaño, la cantidad de las nanopartículas sintetizadas por volumen de solución producido y como potencial aplicación se consideró la elaboración de recubrimientos superficiales con nanopartículas de cromo. Los resultados obtenidos de la caracterización se muestran en las micrografías de la Figura 4.

Forma

En la Figura 4(a), Muestra C1-*método estandarizado* (Abarca, 2019), se observa una baja cantidad de nanopartículas, aglomeradas, de aparente forma esférica y rodeada por materia, hipotéticamente materia orgánica residuo de la biomasa. Mientras que en la figura 4(b), Muestra C3-*método modificado*, se observa mayor cantidad de nanopartículas, con forma esférica definida y aparente homogeneidad de tamaño. Asimismo, se observa ausencia de materia rodeando

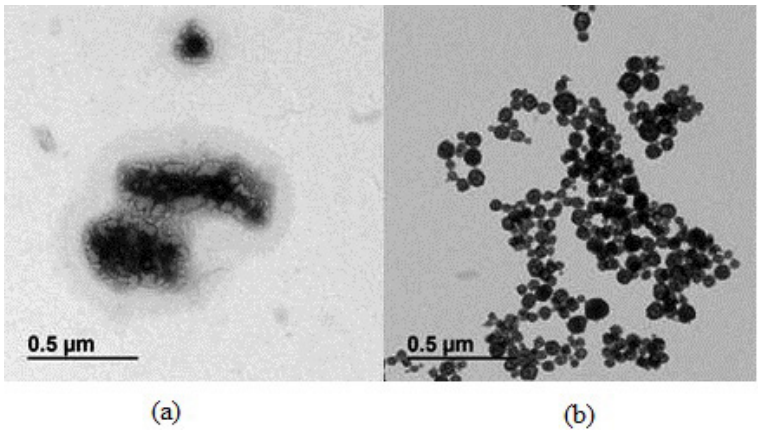

Figura 4. Nanopartículas resultantes. (a) Muestra C1-*método estandarizado*, (b) Muestra C3-*método modificado*

las nanopartículas resultantes en C3; esto se atribuye al efecto del lavado del precipitado resultante utilizando etanol, paso propuesto en el método modificado (Shameli, 2012 y Rodríguez-León, 2013). Se infiere que, las modificaciones realizadas al método estandarizado favorecen el control de la forma y la última acción propuesta, lavado con etanol, permite obtener material sintetizado sin residuos de biomasa.

Tamaño

De las micrografías de las muestras C1 y C3, mediante procesamiento de imagen con software de acceso libre ImageJ; se realizó la medición del tamaño y el conteo de las nanopartículas presentes en cada muestra. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1.

De acuerdo a la clasificación de los nanomateriales, las nanopartículas son preferentemente de forma esférica, formados por átomos cuyo tamaño (diámetro) oscila entre 1 – 100 nm, siendo puntos cuánticos aquellas con tamaños ≤ 10 nm y nanopartículas las de tamaño 10 – 100 nm (Khan, 2019). La muestra C1 contiene partículas de tamaño promedio de 5 nm, tamaño de puntos cuánticos, cuyas aplicaciones principales están relacionadas con sus propiedades ópticas (Segets, 2016). Mientras los resultados de la muestra C3, indican la presencia de partículas con un rango de tamaño de 15 – 50 nm, con un promedio de 38 ±2 nm y tamaño dominante de 40 – 50 nm; por tanto, la síntesis realizada con el método modificado produce partículas consideradas netamente como nanopartículas; las cuales, por su mayor tamaño se precipitan de la solución resultante y forman el acumulado mostrado en la Figura 3.

Cantidad

La cantidad de material producto de una síntesis, puede entenderse como la relación entre la cantidad de material sintetizado (cantidad de nanomaterial) respecto a la cantidad de material a sintetizar (cantidad de sal metálica), (ver la Figura 5). Los resultados para esta evaluación se presentan en la Tabla 2.

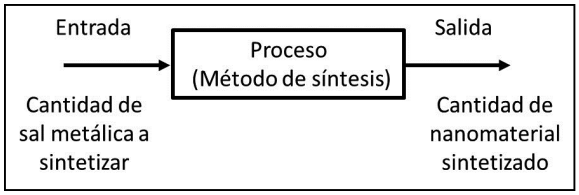

Figura 5. Modelo utilizado para evaluar la cantidad de material obtenido por cada método de síntesis.

Tabla 1. Valores de tamaño para las nanopartículas contenidas en las muestras C1 y C3.

Muestra	Nanopartículas por muestra	Rango de tamaño	Tamaño promedio	Tamaño dominante
C1	330	2.5 – 10 nm	5 nm	4 – 5 nm
C3	227	15 – 50 nm	38 nm	40 – 50 nm

Tabla 2.Conteo de nanopartículas y su tamaño promedio obtenidas por método de síntesis.

Entrada	Proceso	Salida
1 mL de solución de $CrCl_3$/1 mL de solución reductora	Método estandarizado	330 nanopartículas de 5±0.9 nm
	Método modificado	227 nanopartículas de 38±2 nm

Tabla 3.Morfología requerida para la elaboración de recubrimientos superficiales con nanopartículas de cromo.

Características morfológicas	Especificaciones para recubrimientos superficiales	Valores método estandarizado	Valores método modificado
Forma	Esférica (preferente)	Esférica (aparente)	Esférica (definida)
Tamaño	40 nm (preferente)	5±0.9 nm	38±2 nm

Del conteo de nanopartículas, (ver las Tablas 1 y 2), se observa que la muestra C1 presenta un mayor número de nanopartículas, 330 por 227 presentes en la muestra C3. Sin embargo, al calcular el volumen por partícula, con el tamaño promedio, y después el volumen total de material por muestra; el resultado indica que la cantidad obtenida de material sintetizado, utilizando el método modificado, es aproximadamente 180 veces mayor.

Finalmente, para la viabilidad de uso, la Tabla 3 muestra la comparación de valores de forma y tamaño entre las nanopartículas obtenidas y los especificados para un proceso de electrodeposición de un recubrimiento nanoestructurado de cromo. Con base en la Tabla 3, se observa que el método modificado proporciona resultados con mayor aproximación a los requeridos para la aplicación, en relación con los obtenidos con el método estandarizado.

Conclusiones

Las modificaciones realizadas al método estandarizado de síntesis por biorreducción, proporcionan una mejora al proceso de síntesis de nanopartículas de Cr; con resultados consistentes en términos de su forma, tamaño y cantidad de material sintetizado; evidenciado por la formación de las partículas nanométricas de cromo de forma esférica definida y tamaño predominante entre 40 y 50 nm, resultantes de una relación biomasa/agua desionizada de 5mg/mL, una

concentración del ion metálico de 1mM y solución buffer de pH 7. Los valores medidos de forma y tamaño, muestran correspondencia con las especificaciones y posibilitan su uso como material de aporte en el proceso deposición de recubrimientos. Sin embargo, aunque se logran las especificaciones esperadas y se obtuvo un incremento en la cantidad de material sintetizado, queda por mejorar el escalamiento de la producción por este método de química verde.

Agradecimientos

Al Tecnológico Nacional de México por el apoyo financiero, bajo el proyecto ¨*Caracterización de recubrimientos nanoestructurados con nanopartículas de cromo biorreducidas*¨, clave 6643.18-P; de la Convocatoria 2018-2: Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica en los Programas Educativos de los Institutos Tecnológicos Federales, Descentralizados y Centros.

Bibliografía

Abarca, Á., (2019). *Design And Production Of Synthesized Chromium Nanoparticles By Means Of Bioreduction Using Water Hyacinth Eichornnia Crassipes*. Licenciatura. Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla.

Boroumand, A., Namvar, F., Moniri,, M., Tahir, P., Azizi, S., & Mohamad, R. (2015). Nanoparticles Biosynthesized by Fungi and Yeast: A Review of Their Preparation, Properties, and Medical Applications. *Molecules* (*Basel, Switzerland*), 20(9): 16540-16565.

Das, R., Pachapur, V., Lonappan, L., Naghdi, M., Pulicharla, R., & Maiti, S. et al. (2017). Biological synthesis of metallic nanoparticles: plants, animals and microbial aspects. *Nanotechnology For Environmental Engineering*, 2(1). doi: 10.1007/s41204-017-0029-4.

Gómez, M. (2018). Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde. Repertorio de Medicina y Cirugía,27(2): 75-80.

Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S., & Zolfaghari, B. (2014). Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research In Pharmaceutical Sciences,* 9(6): 385-406.

Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal Of Chemistry,* 12(7): 908-931.

Makarov, V., Love, A., Sinitsyna, O., Makarova, S., Yaminsky, I., & Taliansky, M. (2014). "Green" Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. *Acta Nature*, 6(1): 35-44.

Rodríguez-León, E., Iñiguez-Palomares, R., Navarro, R., Herrera-Urbina, R., Tánori, J., Iñiguez-Palomares, C., y Maldonado, A. (2013). Synthesis of silver nanoparticles using reducing agents obtained from natural sources (Rumex hymenosepalus extracts).*Nanoscale Research Letters,* 8(1): 318.

Rosano-Ortega, G., Schabes, P., Zorrilla, C., Liu, H.B., Canizal, G., Avila, P., Ascencio, J. (2006). Synthesis and Characterization of Mn Quantum Dots by Bioreduction with Water Hyacinth. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology,* 6(1): 1-5.

Rosano-Ortega, G., Munive-Olarte, A., Schabes-Retchkiman, P., Martinez-Gallegos, M., Kassis, E., Gonzalez-Perez, M., & Pacheco-Garcia, F. (2017). Assessment of Biomass of Leaves of Water Hyacinth (Eichhornia crassipes) as Reducing Agents for the Synthesis of Nanoparticles of Gold and Silver. *International Journal Of Advanced Engineering, Management And Science*, 3(4): 364-370.

Salem, S., y Fouda, A. (2020). Green Synthesis of Metallic Nanoparticles and Their Prospective Biotechnological Applications: an Overview. *Biological Trace Element Research*.

Segets, D. (2016). Analysis of Particle Size Distributions of Quantum Dots: From Theory to Application. *KONA Powder And Particle Journa*l, 33(0): 48-62.

Shameli, K., Bin Ahmad, M., Jaffar Al-Mulla, E., Ibrahim, N., Shabanzadeh, P., Rustaiyan, A., & Zidan, M. (2012). Green biosynthesis of silver nanoparticles using Callicarpa maingayi stem bark extraction. *Molecules*, 17(7): 8506-8517.

Singh, P., Kim, Y., Zhang, D., & Yang, D. (2016). Biological Synthesis of Nanoparticles from Plants and Microorganisms. *Trends In Biotechnology*, 34(7): 588-599.

Zanella, R., (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. Mundo Nano. *Revista Interdiscip. en Nanociencia y Nanotecnología*, 5(1): pp.69-81.

Wiecinski, P., Smolik, J., Garbacz H. & Kurzydlowski, K. J. (2011). Microstructure and mechanical properties of nanostructure multilayer CrN/Cr coatings on titanium alloy. *Thin Solid Films* 519(1): 4069-4073.

Autores:

Marcos Bedolla Hernández[1]*

Javier Castro Montiel[1]

Genoveva Rosano Ortega[2]

Jorge Bedolla Hernández[1]

[1]Intituto Tecnológico de Apizaco

[2]Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla

Correspondencia:

*mbedollah@hotmail.com

Recibido: 03-07-2020 Aceptado:30-04-2021

(Artículo Arbitrado)

Universidad Tecnológica de la Mixteca
UTM

Infraestructura

104 Ha. de dimensión
113 Edificios
48 Laboratorios
9 Talleres
Parque Tecnológico
Parque Solar Fotovoltaico
Agavetum

9 Institutos de Investigación

Instituto de Agroindustrias
Instituto de Computación
Instituto de Ciencias Sociales y Humanidades
Instituto de Diseño
Instituto de Electrónica y Mecatrónica
Instituto de Física y Matemáticas
Instituto de Hidrología
Instituto de Minería
Instituto de Ingeniería Industrial y Mecánica Automotriz

Oferta Educativa

Licenciaturas

Ingeniería en Electrónica
Ingeniería en Computación
Ingeniería en Diseño
Ingeniería en Alimentos
Ingeniería Industrial
Ingeniería en Mecatrónica
Ingeniería en Física Aplicada
Ingeniería en Mecánica Automotriz
Ingeniería Civil
Licenciatura en Ciencias Empresariales
Licenciatura en Matemáticas Aplicadas
Licenciatura en Estudios Mexicanos (modalidad virtual)

Posgrado

Doctorado en Robótica
Doctorado en Modelación Matemática
Doctorado en Tecnologías de Cómputo Aplicado
Doctorado en Electrónica con especialidad en Sistemas Inteligentes Aplicados
Maestría en Robótica
Maestría en Medios Interactivos
Maestría en Administración de Negocios
Maestría en Tecnologías de Cómputo Aplicado
Maestría en Tecnología Avanzada de Manufactura
Maestría en Ciencias: Productos Naturales y Alimentos
Maestría en Modelación Matemática
Maestría en diseño de Muebles
Maestría en diseño de Modas
Maestría en Ciencias de Materiales
Maestría en Electrónica con opción en Sistemas Inteligentes Aplicados
Maestría en Computación con especialidad en Sistemas Distribuidos (modalidad virtual)

INFORMES
Consulta las bases y requisitos en
www.utm.mx