

MAT-49

SINTESIS ECOLOGICA: EFECTO DE LA GLUCOSA, pH Y TEMPERATURA EN EL TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Ortega Arroyo L. ^{a,*}, San Martín Martínez E. ^a, Aguilar Méndez M.A. ^a,
Cruz Orea A. ^b, Tamayo Meza P.A. ^c, Sánchez-Espindola E. ^d

^a Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Legaríá 694. Colonia Irrigación, C.P. 11500, México D. F.

^b Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Politécnico 2508, Col. San Pedro Zacatenco, C.P. 07360, México, D.F..

^c Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, ESIME-IPN Azcapotzalco, Av. Las Granjas 682, Colonia Santa Catarina, C.P.02550, México, D.F.

^d Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del IPN, Prolongación Manuel M. Carpio, s/n, Esq. Plan de Ayala, Col. Santo Tomás, C.P. 11340, México, D.F.

* jvales_55@yahoo.com.mx

Resumen:

En la presente investigación se estudio el efecto del pH, la concentración de D-glucosa y temperatura en la síntesis ecológica de nanopartículas (NPs) de plata. El efecto de las variables de estudio fue evaluado empleando la metodología de superficie de respuesta. Las técnicas para caracterizar las NPs fueron Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y Espectroscopia de UV-Vis. A través de UV-Vis se acompaño la cinética de síntesis de NPs de plata observando que después de 3h de la reacción no se presentaron variaciones en la absorción de y no hubo cambios significativos en la posición del pico (respecto a la longitud de onda) de UV-Vis. De forma general DRX y AFM indicaron que los factores que más afectaron en la distribución de tamaño de las NPs, fue en primer lugar la concentración del reductor, en segundo lugar el pH y finalmente la temperatura de síntesis. Por este método ecológico de síntesis se logro obtener NPs en un rango de 8.8 a 24 nm.

Palabras clave:

Difracción de Rayos X, Espectroscopia de UV-Vis, Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), Nanopartículas de plata y Síntesis de nanopartículas.

INTRODUCCIÓN

El uso de las NPs de plata tiene un amplio campo de aplicación por su elevada ductilidad, conductividad eléctrica, conductividad térmica y desodorizante [Han y col., 2007]. Al incrementar su área superficial de las NPs de plata han mostrado ser más eficaces como biocida comparada con el material volumétrico [Elechiguerra y col., 2005; Thomas y col., 2007]. Diversos estudios sobre el tamaño y distribución de las NPs de plata se han llevado a cabo con el objeto de mejorar el proceso de síntesis y sus aplicaciones realizando algunos cambios en los parámetros, como el método de reducción, agentes protectores o pasivantes, solventes, pH, concentración del precursor y temperatura del proceso de síntesis [Cho y col., 2006].

Algunos métodos de síntesis de NPs de plata buscan eliminar o disminuir el uso de agentes nocivos o contaminantes, generando desechos que impactan mínimamente al medio ambiente. Raveendran y col., [2003], propone un método ecológico el cual requiere de la utilización de químicos que no son tóxicos, solventes benignos al medio ambiente y materiales biorenovables. En esta investigación se estudia el método de síntesis ecológica de NPs de plata, considerando el efecto de la temperatura de reacción, concentración del reductor y el pH de la solución en el tamaño y distribución de las NPs de plata.

METODOLOGÍA

Materiales

Los materiales utilizados fueron Nitrato de plata. (Pureza >99.9%, SIGMA), D-Glucosa (anhidra, pureza 99.9%, J. T. Baker), Almidón de maíz (SIGMA) y Hidróxido de sodio (pureza mínima 98%, Merck).

Equipos

El Difractómetro de Rayos X fue Siemens D5000 con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) con una diferencia de potencial de 30 kV y una densidad de corriente de 20 mA. Se utilizó un Espectrofotómetro de UV-Vis (Cary 50, Varian). El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) operado en modo: Tapping (Modelo: JSPM-5200; Marca: JEOL). Para el agua fue requerido un desionizador de agua (Modelo: D7031, Marca: Easy Pure RF compact ultrapure water system).

Preparación de Nanopartículas de plata

Se prepara una solución acuosa de almidón al 0.17%, D-Glucosa con diferentes concentraciones (0.13, 0.30, 0.55, 0.80 y 0.97 M), Nitrato de plata a 0.1M e Hidróxido de Sodio al 12%, todas usando agua desionizada. Para la síntesis se utilizó un matraz de bola con 3 salidas (Marca: Pyrex, 300 ml) que se colocó en una parrilla de calentamiento con agitación magnética. Se adiciona 270ml de la suspensión de almidón la cual se calentó a temperatura de 80°C, con agitación constante hasta gelatinizar.

Después de la gelatinización del almidón se agrega AgNO_3 (0.1M) y luego se adiciona D-Glucosa en la concentración según la corrida seleccionada (Tabla 1); después se procede a ajustar el pH de la solución de síntesis con solución de Hidróxido de Sodio (12%) hasta alcanzar el pH requerido.

Diseño experimental y análisis de datos

Para analizar la influencia de las variables independientes sobre el tamaño y distribución de las NPs de plata, se utilizó la Metodología de Superficies de respuesta (RSM) para construir los modelos matemáticos y para interpretar la relación entre las variables independientes y dependientes. El diseño experimental, las variables independientes y sus niveles de variación se muestran en la Tabla 1. Todos los tratamientos fueron hechos aleatoriamente y los datos fueron analizados utilizando el programa estadístico Design-Expert 7.0 (State-Ease, Inc.). La idoneidad de los modelos fue probada mediante el uso del análisis de varianza (la prueba F y el coeficiente de determinación R^2).

Tabla 1. Diseño de experimentos para la síntesis ecológica de NPs de plata.

Corrida	pH	Concentración de D-Glucosa (M)	Temperatura (°C)
1	10	0.55	60
2	10	0.55	60
3	10	0.55	60
4	12	0.30	80
5	10	0.13	60
6	10	0.55	60
7	12	0.80	80
8	10	0.97	60
9	13	0.55	60
10	7	0.55	60
11	8	0.30	80
12	8	0.80	80
13	10	0.55	26
14	10	0.55	94
15	12	0.30	40
16	10	0.55	60
17	8	0.80	40
18	8	0.30	40
19	12	0.80	40
20	10	0.55	60

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados de UV-Vis

La forma geométrica de las nanopartículas de plata juega un papel importante en el cambio o posición del plasmon superficial [Mock y col., 2002] al igual que el tamaño [Elechiguerra y col., 2005]. Se estudio la evolución de la síntesis de las nanopartículas de plata con el tiempo durante 5h, la caracterización fue realizada a cada hora obteniendo un espectro de UV-Vis y fue seleccionado el tiempo de 3h donde no se observo diferencia en el espectro para mayor tiempo de síntesis. En función de lo reportado acerca de las NPs de plata los picos ubicados en la región UV (alrededor de 300 nm) corresponden a partículas de plata (menos de 2 nm) muy pequeñas [Shao et al, 2006]. Magdassi y col., [2003], reporta que un pico a 380 nm puede atribuirse a NPs esféricas pequeñas (<20 nm). Por consiguiente, bajo este criterio se buscaron en los espectros de UV-Vis con la menor longitud de onda y la máxima absorbancia, donde posiblemente se encuentre la mayor concentración las NPs. De los espectros de UV-Vis con 3h de síntesis se reportó el pico máximo de absorción y los resultados fueron evaluados estadísticamente obteniendo el modelo matemático presentado en la ecuación 1, con coeficiente de determinación $R^2 = 0.678$, con una probabilidad de 0.0105 lo que indica que el modelo es adecuado y se ajusta a los datos experimentales.

$$\begin{aligned} \text{Longitud} = & +640.90793 + 0.24963 (T) + 21.59514 (C) - 40.82949 (pH) \\ & - (4.57039 \times 10^{-3})(T^2) - (31.88095)(C^2) + (1.83919)(pH^2) \dots\dots(1) \end{aligned}$$

Las superficies de respuesta de la Figura 1 fueron construidas empleando este modelo, se observa que las condiciones de síntesis en la que se obtienen los menores tamaños de NPs fueron a pH cercano a 11, concentración de 0.97 M de glucosa y cuando la temperatura de síntesis fue de 94°C, los valores de longitud de onda observados fueron de 390 nm (Fig. 1 c). A menores concentraciones del reductor los valores de longitud de onda (λ_{\max}) se ven incrementados, no observándose cambios significativos de λ_{\max} para 0.55M de glucosa con el aumento de la temperatura de síntesis. Cuando la concentración del agente reductor es de 0.13M a pH de 11 se tiene la menor λ_{\max} y disminuye todavía más cuando se incrementa la temperatura a 94°C. Mayores y menores valores de pH 11 durante la síntesis incrementan los valores de λ_{\max} .

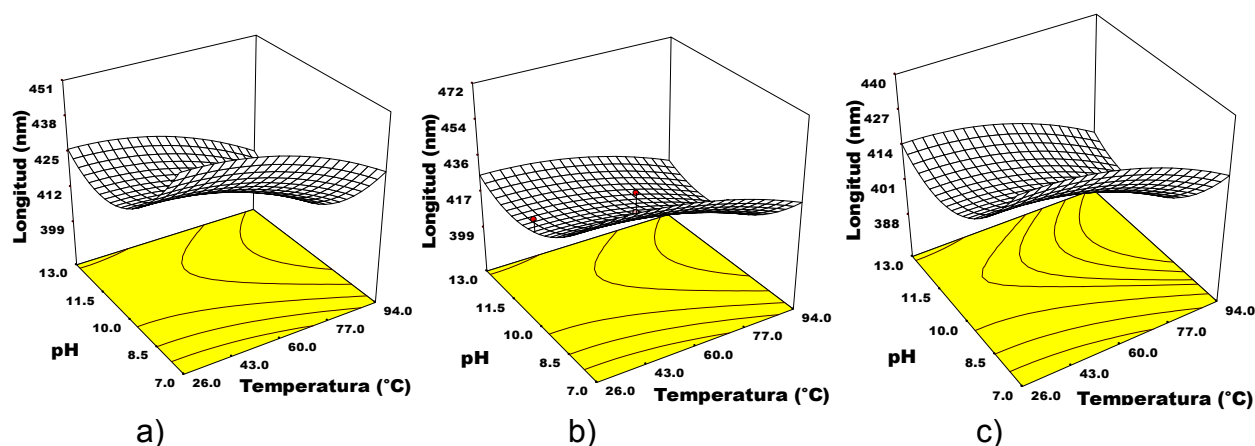


Figura 1. Superficies de respuesta obtenidas a 3hr de síntesis para diferentes concentraciones de glucosa: a)0.13 M, b)0.55 M y c) 0.97 M.

A través de esta técnica se estima un tamaño y distribución de las NPs de plata y como indica D'Urso y col., [2004], el cambio del tamaño de los NPs de plata es muy difícil de estudiar sólo por medidas ópticas. Para corroborar estos resultados de UV-Vis se usaran técnicas como DRX y AFM.

Resultados por DRX

El pico mas intenso de cada difractograma obtenido aproximadamente a 38.8° (en la escala 2θ), correspondió al plano (1 1 1) de la plata, se indexo cada pico para cada una de las muestras. Los picos de difracción son atribuidos a planos correspondientes a la estructura cristalina típica de la plata la cúbica centrada en las caras (FCC).

La fórmula de Scherrer mostrada en la ecuación 2 es usada para estimar el tamaño del cristalito medido a partir del ancho medio de los picos de difracción [Cullity, 2001].

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots (2)$$

La superficie de respuesta presentada en la Figura 2, fueron construidas empleando la ecuación 3, modelo ajustado para los datos experimentales. Que tiene un ajuste de $R^2=0.7907$ y con una probabilidad de 0.0397.

$$\begin{aligned} \text{Tamaño (nm)} = & +188.21537 - 22.49731 \text{ pH} - 4.22412 T - 181.03395 C + 0.38454 \text{ pH}(T) \quad \text{..(3)} \\ & + 34.89617 \text{ pH}(C) + 0.65259 (\text{pH}^2) + 0.035408 (T^2) + 18.75121 (C^2) \\ & - 1.80206 C (\text{pH}^2) - (3.25402 \times 10^{-3}) \text{pH}(T^2) \end{aligned}$$

Las superficies de respuesta tiene la forma de silla, es decir que cambios de pH a partir de 11 para los extremos hacia el neutro se sintetizan nanopartículas con el menor tamaño a 60°C y a pH básico se incrementa el tamaño de nanopartículas. Este comportamiento es opuesto a UV-Vis donde a estos valores de pH y temperatura se observan mayores $\lambda_{\text{máx}}$ y según lo reportado a esas longitudes de onda se tienen mayores tamaños.

Otro factor de importancia es la concentración, se observa que para 0.97M de glucosa, en la Figura 2-c) se obtienen tamaños de nanopartículas que varía en un intervalo de 8 a 22nm comparando con las otras superficies graficadas, a 0.13M de concentración de glucosa el tamaño de NPs varía dentro del intervalo de 18 a 27nm y para 0.55M de 10 a 23nm; evidenciando que hay una tendencia a incrementar el tamaño de nanopartícula cuando se disminuye la concentración de glucosa, efecto similar es observado a través de UV-Vis.

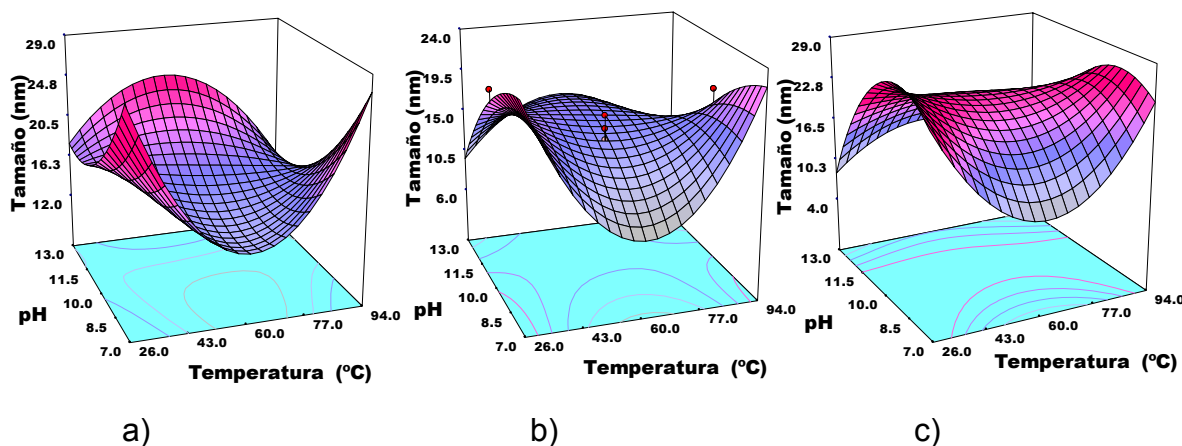


Figura 2. Superficies de respuesta obtenidas a 3hr de síntesis de los polvos obtenidas por DRX para diferentes concentraciones de glucosa: a)0.13 M, b)0.55 M y c) 0.97 M.

Con esta técnica se observa que hay diferencias con respecto a los resultados obtenidos en UV-Vis en relación al efecto del pH y con los demás factores que tiene una correlación de resultados. Esta diferencia posiblemente se deba a la diferencia en cuanto a la técnica de caracterización utilizada una vez que la evaluación de UV-Vis se realiza en forma coloidal y los difractogramas fueron evaluados en polvo. Lo anterior concuerda nuevamente con la afirmación de

D'Urso y col., [2004], que el tamaño de las NPs de plata se debe estudiar además de las técnicas ópticas por otras técnicas como la de difracción de rayos X.

Resultados por AFM

Por esta técnica se ha reportado el tamaño de NPs y forma [Sarkar y col., 2005], aunque se debe tener en consideración el tipo de punta con la que se trabaja ya que esta afecta de manera considerable la evaluación de las propiedades, la resolución y la morfología de las NPs [Howland y col., 2000].

Para la evaluación del tamaño de partícula se realizaron varios barridos sobre los sustratos (micas donde se deposita la muestra) tomando la Rzjis de cada muestra; el valor de Rzjis es calculado por el software del microscopio AFM toma un valor promedio de 10 puntos sobre la imagen capturada y determina el tamaño promedio de las NPs, para ello fueron considerados alrededor de 5 imágenes de cada muestra.

Considerando el promedio de Rzjis, se obtuvieron la superficies de respuesta para el "Tamaño de nanopartícula" empleando la ecuación 4. Esta tiene una $R^2=0.7361$ y una probabilidad de 0.0463.

$$\begin{aligned} \text{Tamaño (nm)} = & -162.60525 + 34.2180 \text{pH} + 4.36613T - 219.49067C - 0.89383 \text{pH}(T) \quad ..(4) \\ & + 49.44349 \text{pH}(C) - 0.16750T(C) - 1.65569(\text{pH}^2) + 0.045698T(\text{pH}^2) \\ & - 2.59792C(\text{pH}^2) \end{aligned}$$

En las superficies obtenidas se mostradas en la figura 3. El factor que mas afecta es la concentración de la glucosa, pH y posteriormente la temperatura. En las superficies de respuesta mostradas en la figura 3 se observa de manera general que a mayor concentración de reductor se obtienen los menores tamaños de NPs. Mientras que pHs neutros y básicos dependiendo de la temperatura se ubican 2 puntos uno de máximo y mínimo, es decir que a temperaturas menores a 60°C, pHs básicos o neutros se tienen menores tamaños de NPs. Por el contrario a temperatura mayor a 60°C cambios de pH a básico y neutro incrementa el tamaño de NPs, siendo mas evidente para las figuras 3 a) y b).

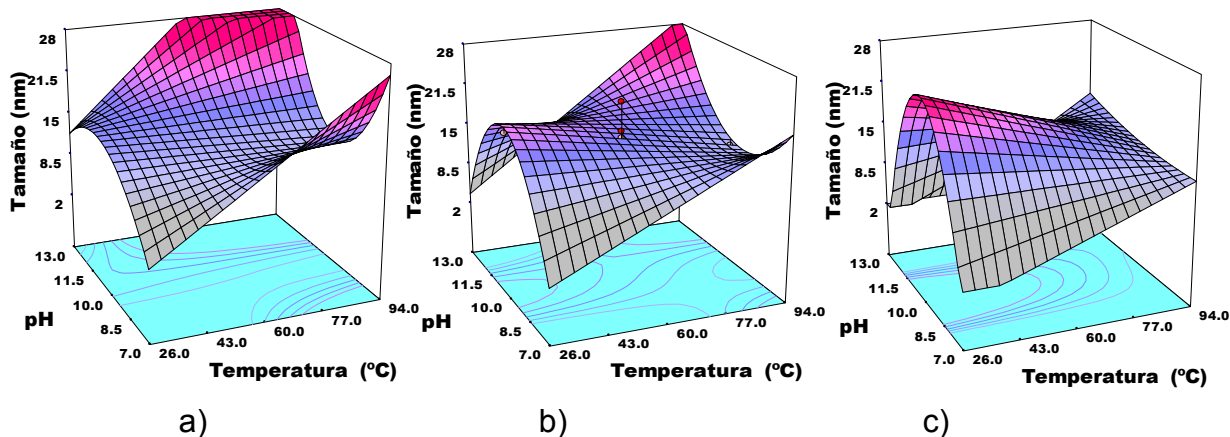


Figura 3. Superficies de respuesta obtenidas a 3hr de síntesis para diferentes concentraciones de glucosa: a) 0.13 M, b) 0.55 M y c) 0.97 M.

Este modelo se ajusta también mas al obtenido por DRX donde los factores que afectan en el control del tamaño de NPs aparecen en el mismo orden de importancia; con ello se puede decir que hay coherencia entre los resultados obtenidos a través de DRX y AFM.

CONCLUSIONES

Se observó que el factor más importante en este método de síntesis sobre el tamaño de las NPs es la concentración de reductor (D-Glucosa). Al aumentar la concentración del reductor se obtienen nanopartículas de plata más pequeñas, esto resultado fue corroborado por las técnicas de UV-Vis, DRX y AFM.

El segundo factor mas importante es el pH en donde a niveles básicos o neutros encontramos tamaños de NPs menores.

El evaluar la temperatura este factor afecta en menor grado el tamaño de las NPs, aunque temperaturas extremas dentro del diseño como 26°C y 94°C, se tienen los menores tamaños de NPs, aunque resultados de DRX indican que a 60°C se tiene también menores tamaños de partícula.

REFERENCIAS

Sarkar Anjana, Kapoor Sudhir and Mukherjee Tulsi. (2005). Synthesis of silver nanoprisms in formamide. *J. Colloid Interface Sci.* (287) 496-500.

Cullity, B. D. (Bernard Dennis). (2001). Elements of x-ray diffraction. 3ª Edición. Prentice Hall. Upper Saddle, New Jersey. 678.

Mock J.J., Barbic M., Smith D.R., Schultz D.A. and Schultz S. (2002). Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *J. Phys. Chem.* (116) 6755-6759.

Cho Jae Whan and So Jung Hyun. (2006). Polyurethane–silver fibers prepared by infiltration and reduction of silver nitrate. *Mater Lett.* (60) 2653-2656.

Jae-Kil Han, Fumio Saito and Byong-Taek Lee. (2007). Synthesis and caracterización of nano-Ag spot-coated polymethylmethacrylate powders by hydrothermal-assisted attachment method. *Mater. Lett.* 1-4.

Elechiguerra José Luis, Buró Justín L., Morones José R., Camacho Bragado Alejandra, Gao Xiaoxia, Lara Humberto H. and Yacaman Miguel José. (2005). Interaction of silver nanoparticles with HIV-I. *J. Nanobiotechnol.* 1-10.

Shao Ke and Yao Jian-nian. (2006). Preparation of silver nanoparticles via a non-template method. *Mater. Lett.* (60) 3826–3829.

D'Urso L., Nicolosi V., Compagnini G. and Puglisi O. (2004). Size distribution of silver nanoclusters induced by ion, electron, laser beams and thermal treatments of an organometallic precursor. *Appl. Surf. Sci.* (226) 131-136.

Poovathinthodiyil Raveendran, Jie Fu and Scott L. Wallen. (2003). Completely "Green" synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* (125) 13940-13941.

Howland Rebecca and Benatar Lisa. (2000). *A practical guide to scanning probe microscopy.* 1-79.

Magdassi Shlomo, Bassa Amal, Vinetsky Yelena and Kamyshny Alexander. (2003). Silver nanoparticles as pigments for Water-Based Ink-Jet Inks. *Chem. Mater.* (15) 2208-2217.

Thomas V., Yallapu Murali Mohan, Sreedhar B. and Bajpai S.K. (2007). A versatile strategy to fabricate hydrogel-silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity. *J. Colloid Interface Sci.* (315) 389-395.

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT, PIFI y al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo económico (becas) que se me brindo durante el periodo en el cual desarrolle todo mi proyecto.