

Efecto de las variables de síntesis en el tamaño de nanopartículas de plataAguilar-Méndez M. A.^{a*}, San Martín-Martínez E.^a, Sánchez-Espíndola M. E.^b^aCentro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Legaría 694, Colonia Irrigación, C.P. 11500, México, D. F.^bEscuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Manuel M. Carpio s/n, Colonia Santo Tomás, C.P. 11340, México, D.F.* maquilarme@ipn.mx**Resumen:**

En la presente investigación se evaluó el efecto de las relaciones gelatina/plata (Gel/Ag) y glucosa/plata (Glu/Ag), así como de la temperatura de síntesis, en el tamaño de nanopartículas de plata. Mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR) se interpretaron los resultados de espectroscopía de UV-vis y microscopía electrónica de transmisión, técnicas empleadas para la caracterización de las nanopartículas. De acuerdo con la MSR, las variables de estudio tuvieron una influencia importante en el tamaño de los materiales sintetizados. De igual manera esta metodología evidenció una concordancia entre los resultados obtenidos por ambas técnicas. Empleando temperaturas de síntesis de 58°C, el tamaño de las nanopartículas de plata tendió a disminuir a medida que la concentración del agente reductor aumentó y la del agente protector disminuyó. Por lo contrario, utilizando temperaturas de síntesis de 92°C, el efecto fue inverso, es decir, el tamaño de las nanopartículas disminuyó cuando la concentración del reductor fue menor y la del agente protector fue mayor.

Palabras clave:

Nanopartículas de plata, Espectroscopía UV-vis, Microscopía Electrónica de Transmisión, Metodología de Superficie de Respuesta.

INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas metálicas han provocado gran atención en las últimas décadas debido a las aplicaciones potenciales en diversos campos [Shao y Yao, 2006; Li y col., 2007]. Específicamente las nanopartículas de plata han sido empleadas de una manera importante, debido a las propiedades fisicoquímicas atractivas de la plata [Elechiguerra y col., 2005]. Estudios han demostrado que algunas propiedades, tales como ópticas, electromagnéticas y catalíticas, de nanocristales de metales nobles, están fuertemente influenciadas por el tamaño y la forma de la partícula [Pal y col., 2007]. A su vez, existen factores que influyen directamente en el tamaño de las partículas a nivel nanométrico, entre los cuales se pueden mencionar el método de síntesis, agente protector, solvente utilizado, concentración del precursor y la temperatura de síntesis [Cho y So, 2006]. El objetivo de la presente investigación fue estudiar la influencia de las variables de síntesis (agente reductor, agente protector y temperatura) en el tamaño de nanopartículas de plata sintetizadas mediante un proceso químico.

METODOLOGÍA

Materiales

Las nanopartículas de plata fueron preparadas utilizando nitrato de plata (Sigma-Aldrich, E. U.), glucosa (J. T. Baker, México) y gelatina comercial (Gardhal, S. A., México D. F.). En todos los experimentos se empleó agua desionizada ($18\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$). Para ajuste de pH se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) de la marca Sigma.

Síntesis de nanopartículas de plata

Las nanopartículas de plata fueron sintetizadas de acuerdo con la siguiente metodología:

Se prepararon soluciones acuosas de gelatina-glucosa de acuerdo con el diseño de experimentos. A estas soluciones se les sometió a un tratamiento térmico bajo agitación constante hasta alcanzar la temperatura adecuada, en este punto se procedió a agregar, gota a gota, 10 mL de una solución 0.1M de AgNO_3 . Mediante pruebas preliminares se observó que la síntesis de nanopartículas de plata se favorece bajo condiciones alcalinas, por lo tanto el pH fue de 10 para todos los experimentos.

Caracterización de nanopartículas de plata

Los espectros de absorción óptica de las soluciones coloidales de nanopartículas fueron obtenidos en un rango de longitud de onda de 300-800nm, empleando un espectrofotómetro (Varian Cary 50, E. U.). El tamaño de las nanopartículas fue examinado empleando un microscopio electrónico de transmisión (JEOL-JEM1010, Japón). Las muestras fueron preparadas colocando una gota de las soluciones coloidales de nanopartículas sobre rejillas de cobre con recubrimiento de carbón de 200 mesh. El voltaje acelerador utilizado fue de 60kV.

Análisis estadístico

Se utilizó un diseño experimental central compuesto conformado de un factorial 2^K (donde $K=3$), una serie de corridas axiales y 5 puntos centrales, teniendo en total 20 experimentos (tabla 1). Todos los tratamientos se realizaron aleatoriamente y los datos fueron analizados a través de la metodología de superficie de respuesta con la ayuda del paquete estadístico Design-Expert 5 (Stat-Ease Inc. Minneapolis, MN). La significancia de los modelos matemáticos fue probada a través del análisis de varianza.

Tabla 1. Diseño experimental

Corrida	Glu/Ag	Gel/Ag	Temperatura (°C)
1	1.5	1.0	65.0
2	2.5	1.0	65.0
3	1.5	2.0	65.0
4	2.5	2.0	65.0
5	1.5	1.0	85.0
6	2.5	1.0	85.0
7	1.5	2.0	85.0
8	2.5	2.0	85.0
9	1.2	1.5	75.0
10	2.8	1.5	75.0
11	2.0	0.6	75.0
12	2.0	2.3	75.0
13	2.0	1.5	58.0
14	2.0	1.5	92.0
15	2.0	1.5	75.0
16	2.0	1.5	75.0
17	2.0	1.5	75.0
18	2.0	1.5	75.0
19	2.0	1.5	75.0
20	2.0	1.5	75.0

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopía de UV-vis

La figura 1 muestra un espectro típico de absorción UV-vis de un sistema coloidal de nanopartículas de plata. Todos los espectros obtenidos en esta investigación presentaron una sola banda de resonancia de plasmón superficial, lo que sugiere que los sistemas coloidales analizados están dominados por nanopartículas de plata de forma esférica [Pal y col., 2007].

Se ha reportado que las resonancias de plasmón superficial de nanopartículas metálicas aparecen a longitudes de onda mayores a medida que el tamaño de partícula aumenta [Mitra y Bhaumik, 2007]. Por tal motivo, en esta investigación se consideraron los datos de longitudes de onda a las cuales se obtuvieron las absorbancias máximas para observar la influencia del proceso de síntesis en el tamaño de nanopartículas de plata (Figura 2). De acuerdo con la Figura 2a (58°C), los picos máximos de absorbancia se ubicarían en longitudes de onda mayores al emplear una relación Gel/Ag alta (2.34) y una relación Glu/Ag baja (1.2). Lo anterior se traduce en nanopartículas de plata con un mayor tamaño. Por otro lado, se podrían obtener nanopartículas con un tamaño menor al utilizar una relación Gel/Ag baja (0.66) y una relación Glu/Ag alta (2.8), ya que en estas condiciones de síntesis, las bandas espectrales se ubicarían en longitudes de onda menores. Al emplear una temperatura de síntesis de 92°C (Figura 2b), los efectos de las concentraciones del reductor y del agente pasivante, en las propiedades ópticas de los sistemas coloidales, fueron distintos a aquellos observados a una temperatura de síntesis de 58°C. Al observar la figura 2b, sería posible obtener valores de longitud de onda mayores al emplear una baja relación

Gel/Ag (0.66) y una alta relación Glu/Ag (2.8), es decir nanopartículas de mayor tamaño. Caso contrario si emplean altas relaciones Gel/Ag (2.34) y bajas relaciones Glu/Ag (1.2), ya que empleando estas condiciones se obtendrían nanopartículas más pequeñas.

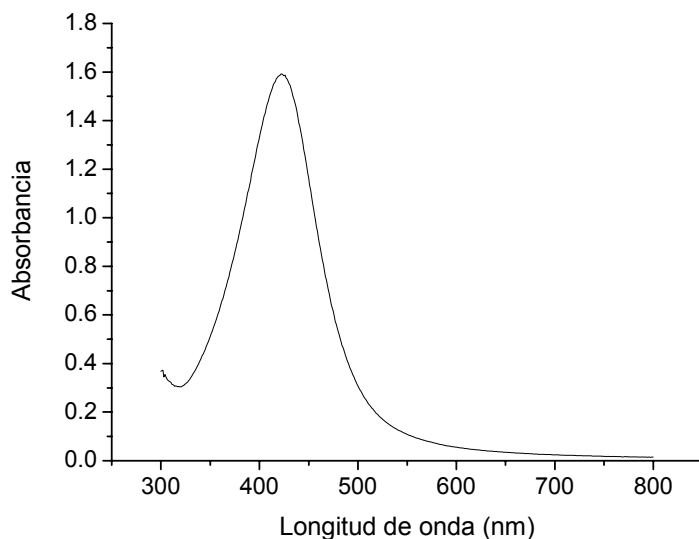


Figura 1. Espectro típico de absorción UV-vis de un sistema coloidal de nanopartículas de plata

La ecuación 1 representa el modelo matemático para la longitud de onda. Este modelo muestra una $P < 0.0001$ y una $R^2 = 0.96$, lo que indica un buen ajuste a los datos experimentales.

$$\begin{aligned} \text{Longitud de onda} = & 491.08 - 23.46 \cdot X_1 + 50.95 \cdot X_2 - 1.85 \cdot X_3 + 3.11 \cdot X_2^2 \\ & + 9.544 \times 10^{-3} \cdot X_3^2 - 8.0 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0.45 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0.55 \cdot X_2 \cdot X_3 \end{aligned} \quad (\text{Ec. 1})$$

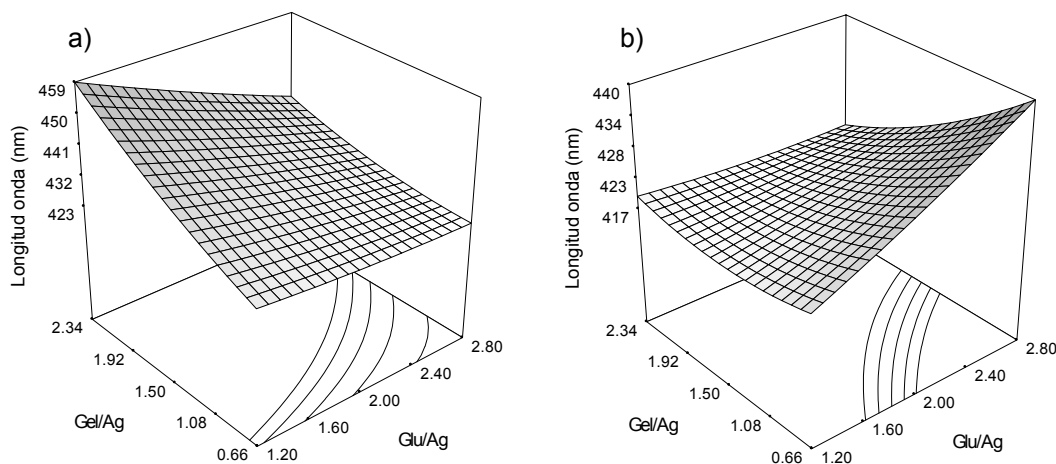


Figura 2. Superficies de respuesta para la caracterización por UV-vis: a) 58°C y b) 92°C.

Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

A través de esta técnica se determinó el tamaño promedio de las nanopartículas de plata. La figura 3 muestra dos imágenes de MET, la figura 3a corresponde a la corrida 6 y la figura 3b corresponde a la figura 10. Las nanopartículas de la corrida 6 tuvieron un diámetro promedio de 5nm, mientras que las de la corrida 10 presentaron un diámetro promedio de 24nm. De la misma manera que en el análisis anterior, los datos de MET fueron analizados mediante la MSR para determinar la influencia de las variables de síntesis en el tamaño de las partículas. Como puede observarse en la Figura 3, las graficas de superficie de respuesta presentan tendencias similares que las superficies obtenidas para espectroscopía UV-vis, lo que nos indica una concordancia entre ambas técnicas. De acuerdo con la figura 3a, nanopartículas con un menor tamaño se obtendrían al disminuir la relación Gel/Ag y aumentar la relación Glu/Ag de manera proporcional y empleando una temperatura de síntesis de 58°C. Caso contrario, la figura 3b indica que las nanopartículas de plata tenderían a ser más pequeñas al aumentar la relación Gel/Ag y disminuir la relación Glu/Ag de manera proporcionada. De acuerdo con Sun y Luo [2005], al aumentar la relación pasivante/plata se puede conseguir una disminución del tamaño de partícula. Sin embargo en esta investigación, este hecho solo aplica al utilizar temperaturas de síntesis de 92°C, ya que a bajas temperaturas (58°C), el aumento en la relación gel/Ag favorece la formación de partículas de mayor tamaño.

La ecuación 2 representa el modelo matemático para este análisis. El modelo mostró un ajuste moderado ($R^2=0.6$) a los datos experimentales.

$$\begin{aligned} \text{Tamaño} = & 53.18 - 14.35 * X_1 + 28.21 * X_2 - 1.63 * X_3 + 3.3 * X_1^2 + 7.19 * X_2^2 \\ & + 0.011 * X_3^2 - 12.27 * X_1 X_2 + 0.29 * X_1 X_3 - 0.36 * X_2 X_3 \end{aligned} \quad (\text{Ec. 2})$$

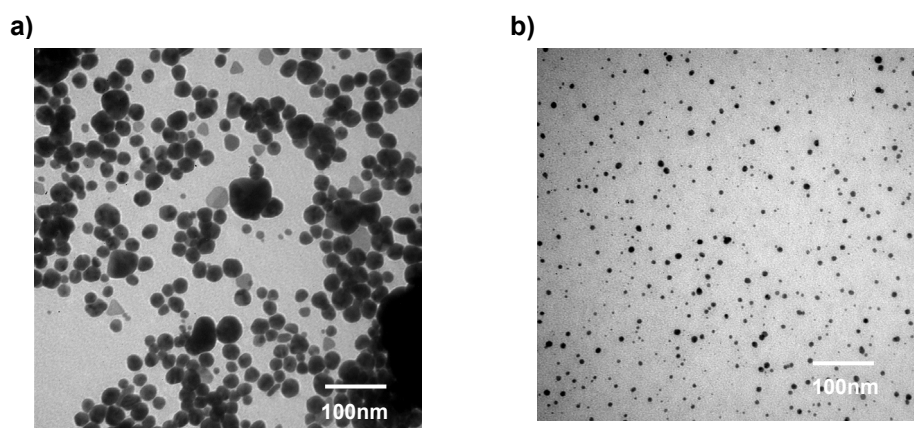


Figura 3. Imágenes obtenidas por MET: a) corrida 6 y b) corrida 10

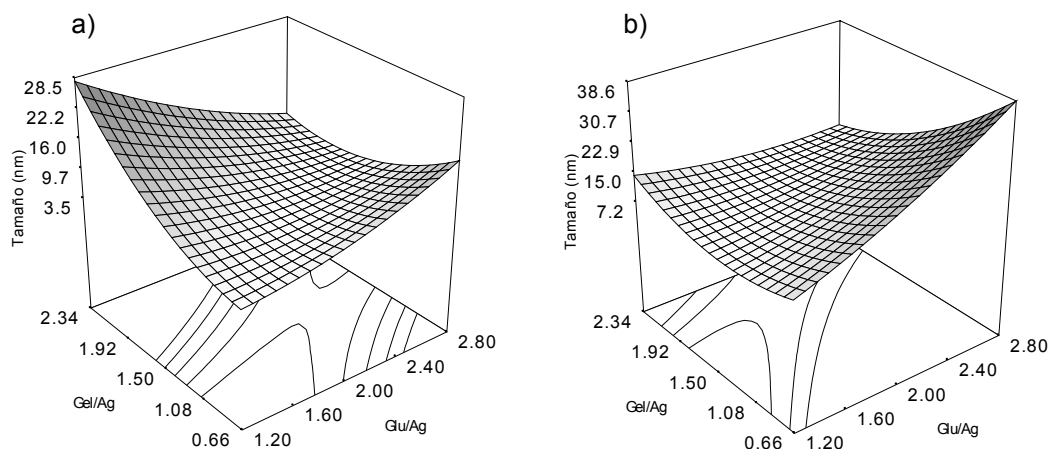


Figura 4. Superficies de respuesta para la caracterización por MET: a) 58°C y b) 92°C.

CONCLUSIONES

Las variables de estudio (Gel/Ag, Glu/Ag y temperatura) tuvieron una influencia importante en el tamaño de nanopartículas de plata. Mediante éste método de síntesis se obtuvieron nanopartículas de un diámetro promedio entre 5-24nm.

A través de la MSR, se evidenció una concordancia entre los resultados obtenidos por Espectroscopía UV-vis y TEM. Lo anterior comprueba el hecho de que las propiedades ópticas están influenciadas por el tamaño de las partículas.

REFERENCIAS

- Cho J.W. and So J.H. (2006). Polyurethane-silver fibers prepared by infiltration and reduction of silver nitrate. *Mater. Lett.* (60) 2653-2656.
- Elechiguerra J.L.; Burt J.L.; Morones J.R.; Camacho-Bragado A.; Gao X.; Lara H.H. and Yacaman M.J. (2005). Interaction of silver nanoparticles with HIV-1. *J. Nanobiotechnol.* (3) 6.
- Li Z.; Tao X.; Cheng Y.; Wu Z.; Zhang Z. and Dang H. (2007). A facile way for preparing tin nanoparticles from bulk tin via ultrasound dispersion. *Ultrason. Sonochem.* (14) 89-92.
- Mitra A. and Bhaumik A. (2007). Nanoscale silver cluster embedded in artificial heterogeneous matrix consisting of protein and sodium polyacrylate. *Mater. Lett.* (61) 659-662.
- Pal S.; Tak Y.K. and Song J.M. (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the Gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microb.* (73) 1712-1720.
- Shao K. and Yao, J. (2006). Preparation of silver nanoparticles via a non-template method. *Mater. Lett.* (60) 3826-3829.
- Sun X. and Luo Y. (2005). Preparation and size control of silver nanoparticles by a thermal method. *Mater. Lett.* (59) 3847-3850.