

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN MATRICES POLIMÉRICAS MEDIANTE RADIACIÓN GAMMA

Julieta Cabrera¹, Alcides López^{1, 2}, Julio Santiago^{2, 3}

¹ Universidad Nacional de Ingeniería

² Instituto Peruano de Energía Nuclear

³ Universidad Nacional Mayor de San Marcos

RESUMEN

Se han obtenido suspensiones coloidales de nanopartículas de plata por radiación gamma, a partir de soluciones acuosas de AgNO₃ en presencia de polivinilpirrolidona (PVP) o alcohol polivinílico (PVA). El tamaño y forma de las nanopartículas analizadas por microscopía electrónica de transmisión son fuertemente influenciadas por el tipo de polímero así como de su concentración. El tamaño de las nanopartículas obtenidas usando PVP oscilan entre 10 y 50 nm, observándose, además, una distribución de tamaño de partículas estrecha para la mayoría de casos. La morfología de las nanopartículas, esféricas o hexagonales, depende de la concentración del PVP. En el caso del PVA, también se observó la dependencia de la concentración con la forma de las nanopartículas. Con PVA al 1%, se observó la formación de estructuras tipo barras de, aproximadamente, 2,5 µm de largo. Los análisis por difracción de electrones muestran que las partículas formadas corresponden a Ag acompañada de óxidos, principalmente Ag₂O. Los espectros UV-Visible muestran bandas de absorción del plasmón superficial entre 406 y 453 nm.

Palabras clave: Nanopartículas de plata, Polivinil pirrolidona, Alcohol polivinílico, Plasmón superficial.

ABSTRACT

Silver nanoparticles have been obtained by gamma radiation from aqueous solutions of AgNO₃ in the presence of polyvinylpyrrolidone (PVP) or poly(vinyl alcohol) (PVA). The size and forms of nanoparticles, analyzed by electronic microscopy of transmission, are strongly influenced by the type of polymer as well as of its concentration. The size of nanoparticles obtained using PVP oscillate around 10 to 50 nm, with a narrow distribution of particles size for the majority of cases. The morphology of these nanoparticles, spherical or hexagonal, depends of PVP concentration. A similar case was observed When PVA was used as stabilizer. Silver nanorods, 2.5 µm long, were observed for PVA 1% aqueous solution. Accordingly to the diffraction analyses of electrons the silver nanorods are contaminated with Ag₂O. The UV-Visible spectra show absorption bands of the superficial plasmon between 406 and 453 nm.

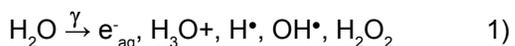
Keywords: Silver nanoparticles, Polyvinylpyrrolidone, Poly(vinyl alcohol), Superficial plasmon.

I. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de plata están siendo muy estudiadas en virtud de sus propiedades fisicoquímicas que permiten su aplicación como catalizadores de reacciones de oxidación^[1-3] en medicina, principalmente como materiales antimicrobianos^[4-6] y como sensores biológicos^[7].

Entre los diferentes métodos de preparación de nanopartículas de plata podemos mencionar los métodos de reducción de nitrato de plata con borohidruro de sodio^[8] o citrato de sodio^[9], reducción de Ag₂O con hidrógeno^[10], síntesis asistida por microondas^[11], electrólisis de sales de plata^[12], microemulsión^[13], fotoreducción de plata(I)^[14] y radiolítica^[15-18]. La síntesis radiolítica es bastante promisoría, debido a que posee algunas importantes ventajas comparada con los métodos químicos y fotoquímicos convencionales como son: (i) El proceso es simple y limpio, (ii) la irradiación con rayos gamma es segura e inofensiva, (iii) la reducción controlada de iones metálicos puede llevarse a cabo sin usar excesivo agente reductor o generar productos de oxidación indeseados, (iv) el método puede proporcionar nanopartículas metálicas completamente reducidas, de alta pureza y estabilidad^[18].

En el método de reducción radiolítica, las soluciones acuosas son expuestas a la radiación gamma y reaccionan de acuerdo a la ecuación 1, creando electrones solvatados, e⁻_{aq}, los cuales reducen los iones metálicos, de acuerdo a la ecuación 2. Los átomos metálicos se unen formando partículas que coalescen para formar aglomerados como se muestra en la ecuación 3^[19].



Las nanopartículas formadas por radiación gamma, o por otros métodos, tienden a coalescer y formar partículas grandes. Para evitar este fenómeno se agregan estabilizadores, generalmente estructuras poliméricas

(PVA, PVP, PAA), con grupos funcionales que coordinan ligeramente a la plata.

El estudio del tamaño y morfología de las nanopartículas de plata se realiza por microscopía electrónica de transmisión (MET), pero los espectros de absorción también nos brindan información sobre el tamaño de las nanopartículas. En efecto, las suspensiones coloidales de plata presentan un color amarillo con una absorbancia intensa alrededor de 400 nm. Este color se debe a la absorción del plasmón superficial, que se genera por las oscilaciones, inducidas por la incidencia de la luz, de los electrones de la banda de conducción presentes en la superficie metálica^[20]. La posición, forma e intensidad de dicha absorción depende de la morfología, de la constante dieléctrica del medio y del acoplamiento entre las partículas.

En este trabajo se presentan los resultados de la obtención de nanopartículas de plata por radiación gamma, a partir de soluciones acuosas de AgNO₃, utilizando PVP y PVA como estabilizadores del coloide. Los resultados obtenidos nos permitirán, en un futuro próximo, preparar hidrogeles dopados con nanopartículas de plata para ser empleados como apósitos para el tratamiento de quemaduras o lesiones graves a la piel^[16].

II. PARTE EXPERIMENTAL

Generalidades

Se utilizó polivinil pirrolidona de 40 kDa (Loba Chemie), PVA de 130 kDa (Sigma Aldrich), y AgNO₃ (Movilab); todos de grado analítico, y usados sin ninguna purificación posterior. Los porcentajes indicados son en peso/volumen.

Preparación de las muestras

Se preparó soluciones de AgNO₃ en PVP acuoso (0,5; 0,8 y 1%) y AgNO₃ en PVA acuoso (0,5; 0,8 y 1%). La concentración del AgNO₃ varió entre 2x10⁻⁴ y 2x10⁻² M. Estas fueron contenidas en envases de plástico, burbujeadas con N₂ e irradiadas a 25 kGy con una tasa de dosis de, aproximadamente, 8 kGy/h.

Caracterización de los coloides

Para el análisis por espectroscopia UV-Vis se utilizó el equipo Biochrom Libra S22. Los coloides fueron diluidos en una proporción 1:40 con agua. Los tamaños, forma y fases de las nanopartículas fueron analizados usando el Microscopio Electrónico de Transmisión Philips EM 400 operando a 80kV, en modo imagen o difracción de electrones de área selecta.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La exposición de las soluciones acuosas de AgNO_3 en PVP y PVA a la radiación gamma permitió la obtención de soluciones coloidales con características diferentes, dependiendo del tipo de polímero utilizado para estabilizar las nanopartículas de plata.

Obtención de nanopartículas de plata con PVP

Se utilizó AgNO_3 $2 \times 10^{-2} \text{M}$ y PVP en diferentes concentraciones (0,5, 0,8 y 1%). Luego de su irradiación se obtuvieron soluciones coloidales de color anaranjado amarillento. Los espectros UV-Visible de estos coloides, presentan sus máximos de la banda de absorción del plasmón superficial en 414 nm. Observándose un pico más ancho y con un ligero corrimiento de λ_{max} a 420 nm para la solución coloidal obtenida con PVP al 0,8% (Figura N.º 1).

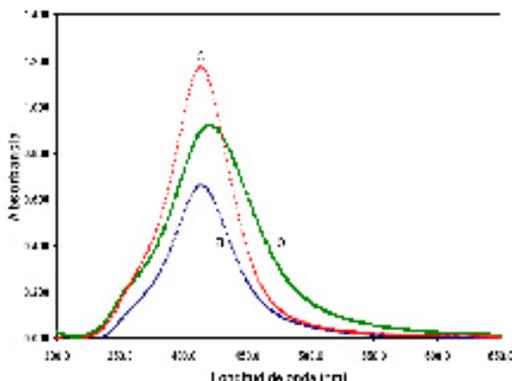


Figura N.º 1. Espectros UV-Visible de coloides de nanopartículas de plata obtenidos a partir de las mezclas AgNO_3 – PVP, con PVP al 0,5% (a), 0,8% (b) y 1% (c).

En las imágenes MET de las mezclas con PVP al 0,5 y 1%, se observaron nanopartículas, mayoritariamente esféricas, de tamaños entre 10 y 50 nm. Por otro lado, el análisis por difracción de electrones revela la presencia de Ag acompañada de algunos óxidos. Mientras que, cuando se utilizó PVP al 0,8%, se obtuvieron nanopartículas de plata, en su mayoría de forma hexagonal (Figura N.º 2). La forma y tamaño de las nanopartículas estarían estrechamente relacionados con el corrimiento de los λ_{max} observados en la Figura N.º 1.

Obtención de nanopartículas de plata con PVA

Las mezclas de AgNO_3 $2 \times 10^{-2} \text{M}$ y PVA al (0,5, 0,8 y 1%) presentaron, después de su irradiación, una coloración marrón rojiza y amarillenta, cuyos máximos de absorción del plasmón superficial obtenidos por espectroscopia UV-visible están entre 426 y 448 nm (Figura N.º 3).

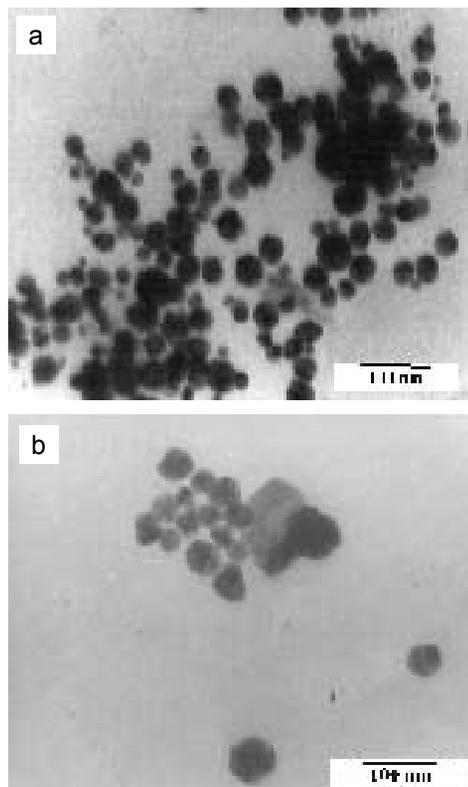


Figura N.º 2. Imagen MET de las nanopartículas obtenidas a partir de la solución acuosa de AgNO_3 y PVP al 0,5%.(a) y 0,8% (b)

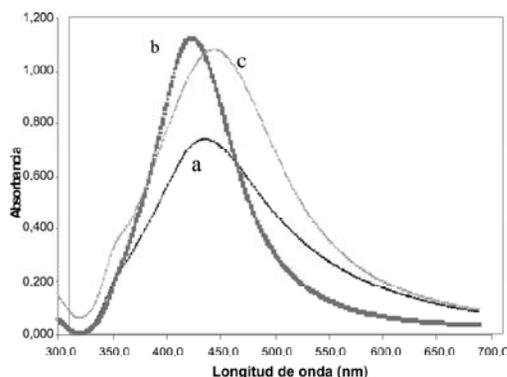


Figura N.º 3. Espectros UV-Visible de coloides de nanopartículas de plata obtenidos a partir de las mezclas AgNO_3 -PVA, con PVA al 0,5 (a), 0,8 (b) y 1% (c)

Las formas de las partículas obtenidas son, mayormente, esféricas y con una amplia distribución de tamaños entre 17 y 100nm. (Figura N.º 4). Sin embargo, para la muestra con PVA al 0,8, se observan partículas más uniformes, y cuya distribución parece centrarse alrededor de los 30nm. Esto se ve reflejado en una banda de absorción del plasmón superficial en menor longitud de onda y, además, de una banda más estrecha como se observa en la Figura N.º 3b. Asimismo, la muestra con PVA al 1% presentó una coloración más rojiza y, a diferencia de las anteriores, se observó la formación de estructuras tipo barras de 100 y 270 nm de ancho y, aproximadamente, 2.5 μm de largo. El análisis por difracción de electrones muestra que las partículas formadas corresponden a plata metálica acompañada de óxidos, principalmente Ag_2O .

Al igual que para el caso de las nanopartículas obtenidas con PVP, los desplazamientos hacia mayor longitud de onda, así como los ensanchamientos de las bandas de absorción del plasmón superficial, estarían relacionados con los tamaños y distribución de partículas, así como, para este caso, a la presencia de estructuras de mayor tamaño como son las nanobarras.

Para evitar la formación de óxidos de plata, generalmente, se agrega isopropanol a la mezcla. En este caso, los grupos OH presentes en el PVA y en el PVP en su forma

tautomérica (Figura N.º 5) parecen no ser suficientes para evitar la reoxidación parcial de la plata metálica.

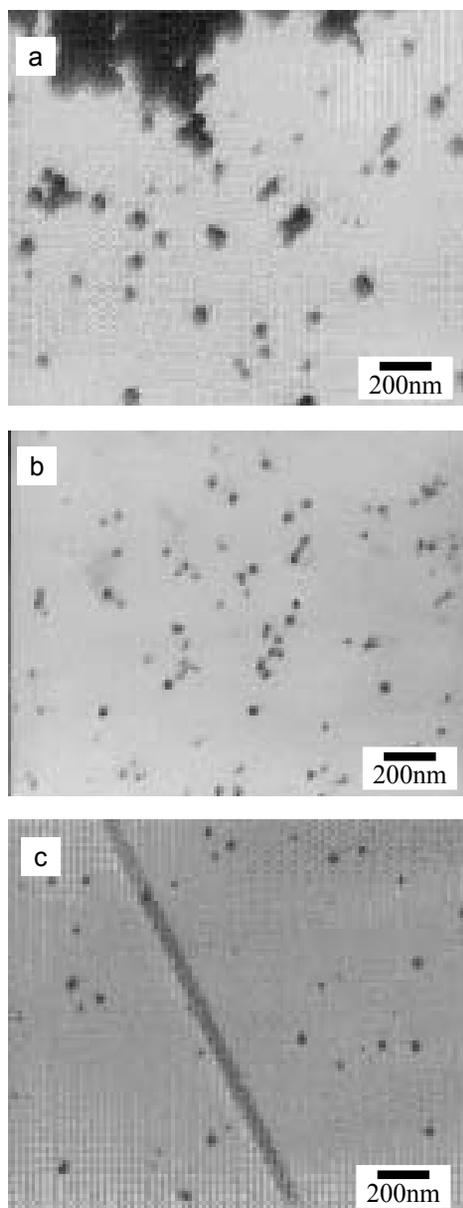


Figura N.º 4. Imagen MET de las nanopartículas obtenidas a partir de la solución acuosa de AgNO_3 con PVA al 0,5 (a), 0.8 (b) y 1 (c).

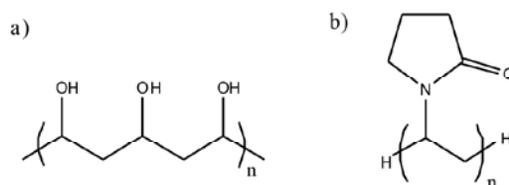


Figura N.º 5. Estructuras de los polímeros utilizados, a) PVA y b) PVP.

IV. CONCLUSIONES

Se han obtenido nanopartículas de plata a partir de soluciones acuosas de AgNO_3 por efecto de la radiación gamma. El tipo de polímero utilizado como estabilizador y su concentración cumplen un rol muy importante en la morfología de las nanopartículas obtenidas: esféricas, hexagonales o en forma de barras.

V. AGRADECIMIENTOS

A los Ings. M. Linares y J. Vargas, por su apoyo con el irradiador gamma; al Ing. J. Gago, por su apoyo en el procesamiento de los imágenes obtenidas de las difracciones electrónicas.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hung-Wen J. *Catalysis Today* 1998; 42:37-44.
- [2] Mitsudome T, Mikami Y, Funai H, Mizugaki T, Jitsukawa K, Kaneda K. *Angew chemie* 2007; 120:144-147.
- [3] Shen J, Shan W, Zhang Y, Du J, Xu H, Fan K, Shen W, Tang Y. *Chem Commun* 2004; 2880 – 2881.
- [4] Ip M, Lui S, Poon V, Luna I, Burd A. *J Med Microb* 2006; 55:59–63.
- [5] Shahverdi S, Fakhimi A, Shahverdi H, Minaian S. *Nanomedicine: Nanotechn, Biol Med* 2007; 3:168–171.
- [6] Soloviev M. *J Nanobiotechnology* 2007; 5:11-13.
- [7] Yan W, Feng X, Chen X, Hou W, Zhu J. *Biosensors and Bioelectronics* 2008; 23:925–931.
- [8] Sergeev B, Lopatina L, Prusov A., Sergeev G. *Colloid J* 2005, 67:72–78.
- [9] Šileikaitė A, Prosycevas I, Puiso J, Juraitis A, Guobiene A. *Materials Science (Medzigotyra)* 2006; 12:287-291.
- [10] Evanoff D, Chumanov G. *J Phys Chem* 2004; 108:13948 -13956.
- [11] Yamamoto T, Wada Y, Sakata T, Mori H, Goto M, Hibino S, Yanagida S. *Chem Letters* 2004; 33:158-159.
- [12] Starowicz M, Stypuła B, Banaś J. *Electrochem Commun* 2006; 8:227-230.
- [13] Xie Y, Ye R, Liu H. *Eng Aspects* 2006; 279:175–178.
- [14] Abid J, Wark A, Brevet P, Girault H. *Chem Commun* 2002; 792-793.
- [15] Krklješ A, Marinović-Cincović M, Kacarevic-Popovic Z, Nedeljković J. *Eur Polym J* 2007; 43:2171-2176.
- [16] Temgire M, Joshi S. *Rad Phys Chem* 2004; 71:1039-1044.
- [17] Oh S, Byun B, Lee S, Choi S. *Macrom Research* 2007; 15:285-290.
- [18] Li T, Park H, Choi S. *Mater Chem Phys* 2005; 105:325-330.
- [19] Doudna C, Bertino M, Pillalamarri S, Blum F, Tokuhira A, Chattopadhyay S, Terry J. *Mat Res Soc Symp Proc* 2003; 740:111.2.
- [20] Yu H, Xu X, Chen X, Ly T, Zhang P, Jing X. *J Applied Polym Sc* 2007; 103:125-133.