

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA PARA SU POSTERIOR INMOVILIZACIÓN SOBRE ZEOLITA FUNCIONALIZADA

Constabel, Natalia¹

¹Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (FIQ-UNL)

Director/a: Cristina, Lucila Josefina

Codirector/a: Tarditi, Ana

Área: Ciencias exactas

Palabras claves: Síntesis, Nanopartículas, Plata.

INTRODUCCIÓN

Las estructuras pequeñas de un diámetro de 1 a 100nm se pueden definir como nanopartículas (NPs). El estudio y preparación de nanopartículas de metales ha atraído la atención por parte de la comunidad científica debido a sus extraordinarias propiedades y diversidad de aplicaciones. Manipular la composición química de los materiales a nanoescala, permite controlar con precisión sus propiedades eléctricas, químicas, ópticas, etc.

En áreas científicas vinculadas como la Biocatálisis y la Nanotecnología (Nanociencia), la inmovilización de NPs metálicas en superficies de materiales híbridos (moléculas-zeolita) es una estrategia para anclar enzimas (catalizador) a la superficie de soportes de zeolitas, ya que tienen una afinidad especial tanto con las enzimas como con los portadores funcionalizados.

La síntesis optimizada de nanopartículas de plata (AgNPs), mediante el control preciso de las condiciones experimentales, permite obtener nanopartículas esféricas y uniformes. Estas características morfológicas son ventajosas tanto en términos de sus propiedades catalíticas, al mejorar la distribución y accesibilidad de los sitios activos, como en sus propiedades ópticas y plasmónicas, las cuales son bien definidas y altamente reproducibles. Estas propiedades hacen que las AgNPs sean particularmente adecuadas para aplicaciones en biosensores, donde la sensibilidad y la especificidad son esenciales.

Por lo tanto, el desarrollo de metodologías de síntesis que optimicen la obtención de AgNPs con estas características es fundamental para mejorar el rendimiento y la eficiencia de estos sistemas en diversas aplicaciones científicas y tecnológicas.

OBJETIVOS

- Optimizar las condiciones de síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs) utilizando el método coloidal de reducción química de una sal metálica.
- Caracterizar mediante espectroscopia UV-visible (UV-vis), dispersión dinámica de la luz (DLS), y microscopía electrónica de transmisión (TEM), las AgNPs formadas.
- Evaluar la estabilidad de las NPs en el tiempo en condiciones ambientales (RT) y la reproducibilidad del método de síntesis.

Título del proyecto: DISEÑO RACIONAL DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS CON APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES Y EN ENERGÍAS RENOVABLES.

Instrumento: PICT

Año convocatoria: 2020

Organismo financiador: ANPCyT

Director/a: Dra. Ana María Tarditi

METODOLOGÍA

En este trabajo, se empleó el método de reducción química (método coloidal) a alta temperatura, el cual consiste en disolver un precursor metálico en forma de sal junto a un agente reductor y en presencia de un estabilizador (ligando) en fase líquida, para obtener una suspensión coloidal homogénea de NPs metálicas y evitar aglomeraciones al favorecer la dispersión de las mismas.

Las velocidades relativas de los procesos de nucleación y crecimiento de los coloides metálicos se pueden controlar modificando los parámetros de la reacción. Para encontrar las condiciones adecuadas que permiten formar NPs con un control de tamaño, estructura y forma deseada, se modificaron sistemáticamente las variables más importantes de la síntesis: concentración del precursor metálico, reductor y estabilizante, relación precursor/reductor, temperatura, pH, orden de adición de los reactivos y tiempo de reacción. En la Tabla 1, se presentan los reactivos y parámetros usados en las diferentes síntesis realizadas.

Utilizando un equipo de reflujo con baño de glicerina, la mezcla se dejó reaccionar a temperatura controlada y bajo agitación constante, cubriendo el sistema con papel de aluminio para aislarlo de la luz ambiente y evitar la fotoreducción de la plata. Después de un tiempo de reacción determinado, todas las suspensiones se almacenaron en frascos de vidrio ámbar, debidamente etiquetados, hasta su medición.

Tabla 1. Condiciones de síntesis de las nanopartículas sintetizadas

	Concentración de AgNO ₃	Reductor y concentración	Estabilizante	Relación precursor /reductor	Orden de reactivos	Temperatura de reacción	pH de solución reductora
AgNPs 1	2,0mmol/L	Citrato de sodio 4,0mmol/L	-	0,5	1-Precursor 2- Reductor	1- 100°C 2- 85°C	6
AgNPs 2	2,4mmol/L	Ácido ascórbico 1,2mmol/L	Citrato de sodio 4,0mmol/L	2,0	1-Precursor 2- Reductor	1- 100°C 2- 85°C	6
AgNPs 3	1,7mmol/L	Ácido ascórbico 0,6mmol/L	Citrato de sodio 2,0mmol/L	2,8	1-Precursor 2- Reductor	1- 100°C 2- 85°C	6
AgNPs 4	1,7mmol/L	Ácido ascórbico 0,6mmol/L	Citrato de sodio 2,0mmol/L	2,8	1-Reductor 2-Precursor	1- 100°C 2- 85°C	6
AgNPs 5	1,5mmol/L	Ácido ascórbico 0,37mmol/L	Citrato de sodio 2,0mmol/L	4	1-Reductor 2- Precursor	1- 100°C 2- 85°C	10
AgNPs 6	1,5mmol/L	Ácido ascórbico 0,37mmol/L	Citrato de sodio 2,0mmol/L	4	1-Reductor 2- Precursor	60°C	10
AgNPs 7	0,75mmol/L	Ácido ascórbico 0,37mmol/L	Citrato de sodio 2,0mmol/L	2	1-Reductor 2- Precursor	60°C	10

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las propiedades ópticas, más precisamente, las propiedades plasmónicas de las NPs dependen en gran medida de su tamaño, morfología y densidad (Li y col. 2013). Por lo tanto, la variación sistemática de los parámetros permitió sintonizar su respuesta plasmónica en el espectro visible. En primer lugar, el cambio de color de las soluciones coloidales confirmó la formación de AgNPs. La espectrofotometría UV-Visible permitió evaluar la forma, posición e

intensidad de la banda típica de absorción de resonancia del plasmón superficial (SPR) de las nanopartículas de plata en el rango de 400-450nm. En la Figura 1 se muestran los espectros obtenidos. La presencia del pico de SPR indicó la formación de partículas de Ag. Los datos alcanzados se detallan en la Tabla 2. Se comenzó utilizando solo citrato de sodio como agente reductor y estabilizante. El espectro obtenido para las AgNPs 1 (Figura 1) sugirió que el poder reductor del citrato de sodio no fue suficiente para lograr una reacción completa e inmediata. La reducción progresiva se evidenció por una intensificación gradual del color de la suspensión. Como resultado, se formaron NPs de distintos tamaños debido al crecimiento diferencial de los núcleos reducidos en diferentes momentos durante la síntesis. La banda de absorción amplia observada en el espectro es indicativa de esta polidispersidad generada.

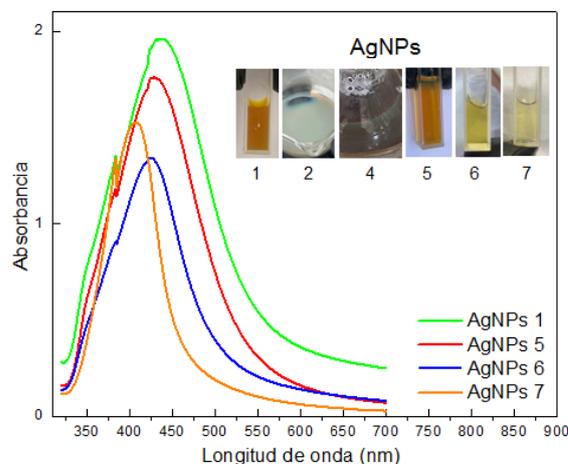


Figura 1. Espectros UV-Vis para las AgNPs 1, 5, 6 y 7 e imágenes de los colores de la suspensión generada.

Tabla 2. Resultados de las caracterizaciones mediante espectroscopia UV-Vis.

	λ_{\max} (nm)	Intensidad	Ancho a mitad de banda (nm)	Intensidad de color con el tiempo
AgNPs 1	437	2,0 (Sin dilución)	~143	Creciente
AgNPs 5	429	1,8 (Dilución 1/6)	~125	Creciente
AgNPs 6	425	1,3 (Dilución 1/6)	~106	Estable
AgNPs 7	407	1,5 (Dilución 1/6)	~73	Estable

Para abordar el problema, se empleó ácido ascórbico como reactivo con mayor poder reductor, manteniendo el citrato de sodio como estabilizante para evitar la aglomeración de las NPs (Socrates y col. 2020). Sin embargo, los primeros resultados no fueron satisfactorios, ya que se obtuvieron soluciones opacas de color blanco-verde (AgNPs 2 y 3). Esto puede atribuirse a un orden de adición de reactivos inadecuado. Al añadir la solución reductora gota a gota sobre la solución precursora, puede ocurrir que sólo unos pocos iones de Ag se reducen inicialmente, mientras que el exceso de iones disponibles favorece la agregación rápida y la formación de partículas con formas irregulares, resultando en suspensiones altamente polidispersas y, por lo tanto, en bandas de absorción anchas en el espectro UV-Vis.

En consecuencia, se decidió invertir el orden de adición en la síntesis, observando que el color obtenido se asemejó más al esperado, aunque fue más intenso y no translúcido (AgNPs 4). Para la síntesis de AgNPs 5 se evaluó el efecto del pH, considerando que un medio alcalino facilita la reducción de los iones al desplazar el equilibrio hacia la formación de plata metálica, mejorando la eficiencia de la síntesis (M.K. Alqadi y col. 2014). Además, las condiciones básicas del medio son cruciales para la acción estabilizante del citrato de sodio, favoreciendo la ionización completa de sus grupos carboxilatos. Esto proporciona una mayor carga negativa en la superficie de las nanopartículas, aumentando la repulsión electrostática y, por ende, la estabilidad de la suspensión.

Aunque una mayor reducción de los iones Ag^+ puede mejorar la eficiencia de la síntesis de AgNPs, condiciones excesivamente reductoras pueden resultar en nucleación rápida y descontrolada, lo cual ensancha la banda de absorción en el espectro UV-Vis. De manera similar, un exceso de precursor puede tener efectos adversos. Por este motivo, en las síntesis 6 y 7 se modificó la temperatura de reacción y la concentración inicial de $AgNO_3$ hasta obtener

un espectro con una banda de absorción estrecha y a una longitud de onda menor, y en concordancia a lo reportado en la literatura.

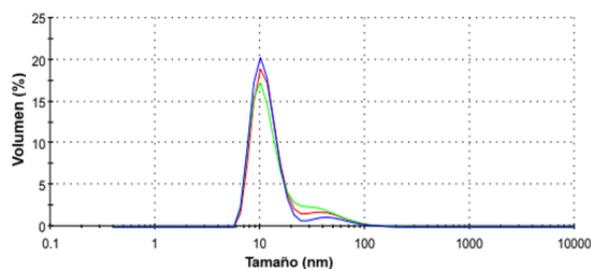


Figura 2. Distribución de tamaño de la suspensión AgNPs 7 obtenida mediante DLS y por triplicado.

Una vez alcanzadas las condiciones óptimas, se utilizó DLS para determinar la distribución de tamaño de las AgNPs 7 en suspensión (Figura 2). Los resultados indicaron un tamaño promedio aproximado de 12nm. Siguiendo la absorbancia de los plasmones de Ag, se demostró que las AgNPs 7 son estables en el tiempo, al almacenarlos en recipientes de vidrio color ambar a RT por al menos 21 días.

Asimismo, se midió el potencial Zeta de la solución de AgNPs 7.

Generalmente, un potencial superior a $\pm 30\text{mV}$ indica una fuerte repulsión electrostática entre las partículas, indicando mayor estabilidad de la suspensión coloidal. El potencial Zeta obtenido fue de $\approx -40\text{mV}$, sugiriendo una buena estabilidad de la suspensión.

La microestructura (forma) de las NPs se exploró mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). En la Figura 3, se muestran imágenes que sugieren la generación de nanopartículas de forma esférica.

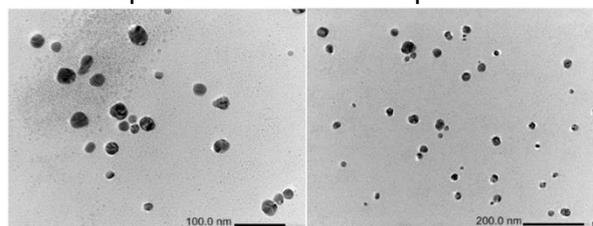


Figura 3. Imágenes TEM de AgNPs 7

Finalmente, se repitió la síntesis de las AgNPs 7 corroborando con UV-Vis y DLS la reproducibilidad de los resultados.

CONCLUSIONES

Empleando las técnicas de caracterización UV-Vis, DLS y TEM, se determinó que las condiciones de síntesis, reactivos y proporción de estos, más adecuadas para generar AgNPs en solución acuosa de 12nm de diámetro y forma esférica, son las utilizadas en la síntesis de AgNPs 7.

Por otra parte, se evidenció la reproducibilidad del método, y se encontró que las nanopartículas son estables en el tiempo a RT.

Por consiguiente, las AgNPs formadas se inmovilizarán en las superficies de polvos de zeolitas usando moléculas de organosilanos como material puente capaz de unir nanopartículas de metales por interacción covalente o electrostática. La preparación de estas superficies es de gran relevancia tanto en áreas que exploran la inmovilización de enzimas en soportes sólidos inorgánicos para reacciones biocatalíticas, como en el ámbito nanotecnológico, en la factibilidad de la construcción de biosensores electroquímicos.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Alqadi, M. K., Abo Noqtah, O. A., Alzoubi, F. Y., Alzouby, J., & Aljarrah, K. 2014. pH effect on the aggregation of silver nanoparticles synthesized by chemical reduction. *Materials Science-Poland*, 32(1), 107–111.

Li H, Xia H, Wang D, and Tao X. 2013. Simple Synthesis of Monodisperse, Quasi-spherical, Citrate-Stabilized Silver Nanocrystals in Water. *Langmuir*, 29(16), 5074–5079.

Socrates, L.D.G., Tang, M.J.O., Tionko, S.W.C., Bautista, M.L., Padernal, M.P.M. 2020. Optimization of reaction parameters for the synthesis of silver nanoparticles using ascorbic acid and trisodium citrate. *Publiscience*, 3(1), 111-116.