
Síntesis electroquímica de nanopartículas de plata en presencia de un surfactante neutro

Lucas Blandón^{1*}; Mario V. Vázquez¹; Elisa Boannini²; Bárbara Ballarin³

¹Grupo Interdisciplinario de Estudios Moleculares, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, A.A.1226, Medellín, Colombia ²Departamento de Química "Giacomo Ciamician", Universidad de Bologna, Via Selmi, 2, I-40126 Bologna, Italia ³Departamento de Química Industrial "Toso Montanari", Universidad de Bologna, Viale del Risorgimento, I-40136 Bologna, Italia

Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in presence of non-charge surfactant

Síntesi electroquímica de nanopartícules d'argent en presència d'un agent tensioactiu neutre

Recibido: 17 de febrero de 2014; revisado: 9 de abril de 2014; aceptado: 29 de abril de 2014

RESUMEN

Muchas de las aplicaciones de las nanopartículas de plata se encuentran en el área de la medicina como agentes antimicrobianos. Para evaluar la actividad antimicrobiana de estos materiales, es importante garantizar que se encuentran estables y que los agentes estabilizantes sean biocompatibles. Entre los métodos propuestos para la síntesis de nanopartículas de plata se encuentran los métodos electroquímicos, que han mostrado tener ventajas gracias a la facilidad para controlar las variables de síntesis. En el presente trabajo, se propone la síntesis de nanopartículas de plata mediante un método electroquímico en presencia del polímero Pluronic® F68. El material obtenido fue caracterizado por UV-Vis, dispersión de luz dinámica y microscopía TEM. Se probó que las características morfológicas y de índice de polidispersidad del material mejoran cuando la síntesis se hace en presencia del surfactante.

Palabras clave: Nanopartículas de plata; síntesis electroquímica; estabilización con polímeros.

SUMMARY

Many of applications for silver nanoparticles are useful in microbiology as an antimicrobial agent. For assessing antimicrobial activity it is necessary to ensure that the suspension of material is stable and the stabilizing are biocompatible. Among the methods that have been proposed for synthesis of silver nanoparticles, there are the electrochemical methods such have been showed to have advantages as due to easiness to controlling synthesis variables This communication proposes the synthesis of silver nanoparticles with one electrochemical technique, in presence of polymer Pluronic © F68. The obtained material was characterized by by UV-Vis and TEM microscopy. It was proved morphologic characteristics and polydispersity index are improved when the synthesis is made in presence of surfactant.

Keywords: Silver nanoparticles, electrochemical synthesis, polymer stabilization.

RESUM

Moltes de les aplicacions de les nanopartícules d'argent es troben a l'àrea de la medicina com a agents antimicrobians. Per avaluar l'activitat antimicrobiana d'aquests materials, és important garantir que es troben estables i que els agents estabilitzants són biocompatibles. Entre els mètodes proposats per a la síntesi de nanopartícules d'argent es troben els mètodes electroquímics, que han mostrat tenir avantatges gràcies a la facilitat per controlar les variables de síntesi. En el present treball, es proposa la síntesi de nanopartícules d'argent mitjançant un mètode electroquímic en presència del polímer Pluronic® F68. El material obtingut va ser caracteritzat per UV-Vis, dispersió de llum dinàmica i microscòpia TEM. Es va comprovar que les característiques morfològiques i l'índex de polidispersió del material milloren quan la síntesi es fa en presència de l'agent tensioactiu.

Paraules clau: Nanopartícules d'argent; síntesi electroquímica; estabilització amb polímers.

INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de plata, NP-Ag, han sido ampliamente usadas en las últimas décadas gracias a sus aplicaciones en áreas como la catálisis y la medicina. En catálisis, los principales focos de estudio se basan en la oxidación de compuestos como metanol y etanol, como propuesta para un posible método de obtención de hidrógeno molecular [1]. En cuanto a las aplicaciones médicas, se ha probado que las NP-Ag pueden reducir significativamente varias infecciones bacterianas. Con este tipo de nanopartículas se han realizado estudios de actividad antibacterial

*Autor para la correspondencia: lucasblann@gmail.com

con bacterias como *Streptococcus mutans*, *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* [2, 3]

Teniendo en cuenta el potencial uso de estos materiales para la desinfección de aguas, una variable importante y que debe considerarse a la hora de sintetizar este tipo de materiales, es el impacto ambiental que puedan tener éstos. [3, 4] Entre los métodos considerados amigables ambientalmente que se usan para sintetizar estos materiales se destacan la ablación láser, la descomposición térmica, los métodos biológicos y la síntesis electroquímica [3, 6, 7]. De las anteriores, la síntesis electroquímica presenta algunas ventajas sobre los otros métodos debido a la sencillez en cuanto al control de las variables de síntesis, y la posibilidad de controlar eficientemente fenómenos de nucleación, crecimiento y velocidad de reacción, mediante la modificación de variables experimentales como el potencial eléctrico y la densidad de corriente [7, 8]. La caracterización de estos materiales suele llevarse a cabo usando técnicas como: espectrofotometría UV-Visible, que se usa para identificar la presencia de NP-Ag, y para dispersión de luz dinámica, con la que se calcula la distribución de tamaño de partícula y el radio hidrodinámico de las partículas y microscopía electrónica de transmisión y de barrido, para medir el diámetro y las características morfológicas de las nanopartículas [3].

La síntesis electroquímica de NP-Ag depende significativamente de variables como la densidad de corriente, el material de los electrodos, el electrolito soporte, la temperatura, etc. Algunas variables, como el potencial aplicado, la densidad de corriente y la temperatura, intervienen directamente en la velocidad de reacción modificando principalmente la cinética de los procesos de nucleación que se llevan a cabo [7–10]. La ecuación 1 hace una aproximación teórica al radio crítico de partícula metálica que se obtiene, cuando se realiza una síntesis vía electroquímica. En esta ecuación, se relaciona dicho radio crítico (r_c) con la masa atómica del material (M), la tensión superficial del medio (γ), en número de electrones transferidos en la reacción redox (n), la constante de Faraday (F), el sobre potencial aplicado durante la síntesis (η) y la densidad del cluster metálico que se obtiene (ρ). Teniendo en cuenta que M , n , F y ρ son constantes, se puede promover la disminución de dicho radio disminuyendo la tensión superficial del medio y aumentando el sobre potencial aplicado [9].

$$(1) \quad r_c = \frac{2M\gamma}{nF\eta\rho}$$

La disminución de la tensión superficial del medio, puede lograrse adicionando tensoactivos al medio. Estos tensoactivos, además de disminuir la tensión superficial, tienen también la propiedad de estabilizar las nanopartículas obtenidas. Dentro de las posibilidades que se tienen para la estabilización de NP-Ag y la modificación de la tensión superficial del medio, se encuentran polímeros, quienes actúan dependiendo de propiedades como el peso molecular, morfología, naturaleza, y carácter hidrofílico-lipofílico (HLB) del mismo. También se debe tener en cuenta la interacción polímero-solvente, la concentración crítica micelar (en el caso de los polímeros anfífilicos) y la relación en peso polímero-NP-Ag.

Una alternativa para estabilizar NP-Ag, son los polímeros tipo Pluronic® los cuales son copolímeros tribloque anfífilicos, bio compatibles y de carácter neutro, compuestos de óxido de polietileno (EO) y óxido de propileno (PO) con una arquitectura tipo $EO_x-PO_y-EO_x$; donde las caracte-

rísticas hidrofílicas-lipofílicas están determinadas por la longitud de cada segmento de la cadena [11, 12]. *Abdullin et al* [12] sintetizaron químicamente NP de plata y de oro usando Pluronic® L121, F68, or F127, en donde encontraron que no se alteran la distribución de tamaño de partícula (DTP) y se confiere estabilidad coloidal al sistema. Por otra parte, en trabajos previos realizados en nuestro laboratorio [10], se realizó la síntesis electroquímica de NP-Ag usando Pluronic® F127 como agente estabilizante, en donde obtuvieron NP-Ag de menor tamaño y más estables cuando se utilizó una concentración inferior a la concentración crítica micelar del polímero.

En el presente trabajo se evaluó el efecto de un polímero neutro sobre la morfología de NP-Ag. Para este propósito, las nanopartículas fueron sintetizadas electroquímicamente alternando el signo del potencial aplicado, en presencia y ausencia del polímero Pluronic® F68. La caracterización fue realizada mediante estudios de DTP, potencial, espectroscopía UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión (TEM).z

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis electroquímica

Las nanopartículas de plata fueron sintetizadas utilizando el método propuesto por Khaydarov y colaboradores [7], aplicando una diferencia de potencial alterna de 20V entre dos alambres de plata sumergidos en agua deionizada, separados 1 cm entre sí. El tiempo de inversión de potencial (t) fue de 0,5; 1 y 5 minutos respectivamente, para un tiempo total de síntesis de 50 minutos. La temperatura de síntesis se mantuvo a 60°C. Con un amperímetro conectado en serie con la fuente de potencial constante, se obtuvo la corriente que circulaba por el sistema.

Reactivos

Para los estudios en presencia de un tensoactivo se emplearon soluciones de Pluronic F68®, un copolímero en bloque de polioxietileno-polioxipropileno con un peso molecular aproximado de 8400 g/mol y una concentración crítica micelar de 4×10^{-5} mol/L.

Para la cuantificación de las nanopartículas se obtuvo la curva de calibración empleando un estándar comercial *Ag colloidale Plasma Chom GmbH*, D-12489 Berlin, 0,1 mg/mL aqueous 10 nm, Cat. N PL-Ag-810-10 mg-100 mL a partir del cual se prepararon las distintas diluciones. Las medidas fueron realizadas en el máximo de absorbancia en el rango de 386 nm a 416 nm.

Caracterización de las nanopartículas

Las nanopartículas sintetizadas fueron caracterizadas por TEM, empleando un microscopio Philips CM100 operando a 80kV. Las imágenes fueron obtenidas colocando una gota de la suspensión sobre un porta muestras de cobre permitiendo el secado a temperatura ambiente.

La distribución de tamaño de partícula (DTP) se realizó a partir de las imágenes TEM obtenidas, tomando entre 150 y 200 partículas y midiéndoles el diámetro promedio ponderado de mediante el software ImageJ® 1,45.

Los valores de índice de polidispersidad se calcularon a partir de los datos obtenidos por microscopía TEM, tomando la varianza de los datos de distribución de tamaño de partícula y dividiéndola entre el diámetro promedio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Perfil corriente-tiempo

La variación de la corriente de electrólisis cuando la síntesis se realiza en un medio no conductor, agua pura, o en presencia del polímero, sigue un perfil característico como el mostrado en la figura 1. De acuerdo a lo esperado, inicialmente la corriente es baja debido a la gran resistencia del medio incrementando posteriormente gracias a la presencia de iones, que favorecen la reacción de descarga del solvente.

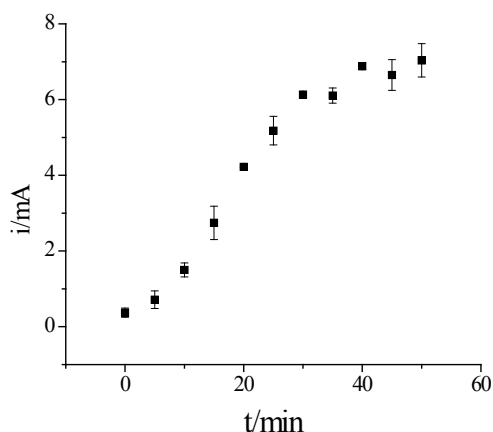


Figura 1. Variación de corriente obtenida en tres síntesis realizadas en las mismas condiciones (t_i 5 min, sin tensoactivo).

Cuando la síntesis se realiza en las mismas condiciones de los experimentos mencionados anteriormente, pero en presencia del tensoactivo, este perfil no se modifica sustancialmente como lo muestra la figura 2, obteniendo una corriente mayor en presencia del polímero. El aumento en la corriente se debe a que, si bien el polímero es neutro, el pH de la solución es ligeramente ácido (alrededor de 5,5) lo que aumenta la concentración de protones en el medio, con el consecuente aumento en la corriente que circula por el sistema.

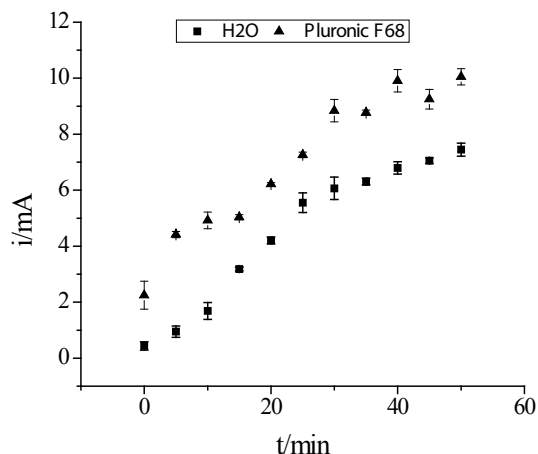


Figura 2. Comparación de la variación de corriente obtenida en dos síntesis realizadas en presencia y ausencia del surfactante (t_i 5 min, sin tensoactivo).

Efecto del intervalo de cambio de polaridad en ausencia de Pluronic® F68

En la figura 3 se muestran imágenes TEM y las DTP de las NP-Ag obtenidas cuando se varió la polaridad cada cinco minutos (fig. 3a) o un minuto (fig. 3b) respectivamente. En ambos

casos se observa que las partículas obtenidas tienen una morfología principalmente esférica con tamaños de partícula inferiores a 50 nm, lo que muestra que la metodología usada para la síntesis es adecuada. Los menores tamaños de partícula se obtuvieron para las NP-Ag sintetizadas variando la polaridad cada 5 minutos. Así mismo, el rendimiento de la reacción aumenta cuando el cambio de polaridad se realiza cada 5 minutos, y esto se manifiesta en una mayor concentración de NP-Ag en esta síntesis. En la tabla 1 se resumen los resultados obtenidos en esta etapa del estudio.

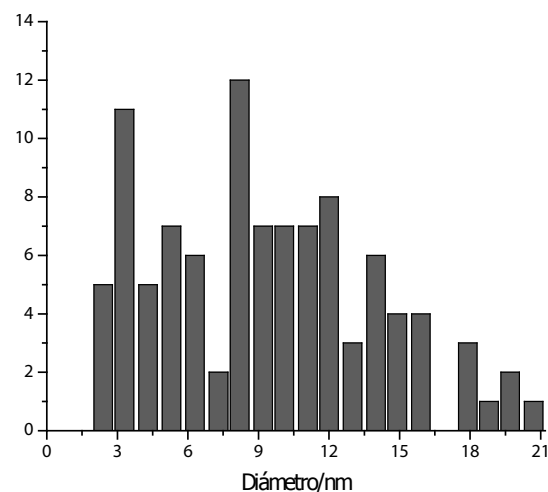
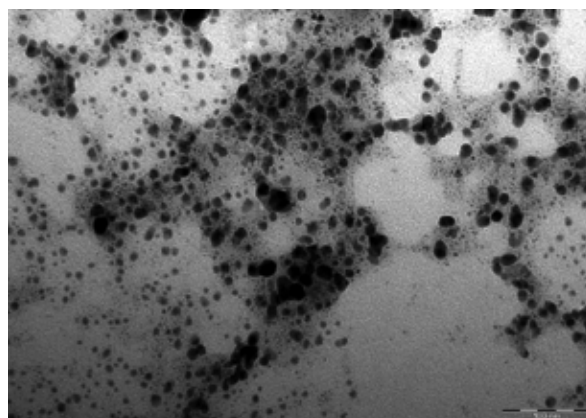
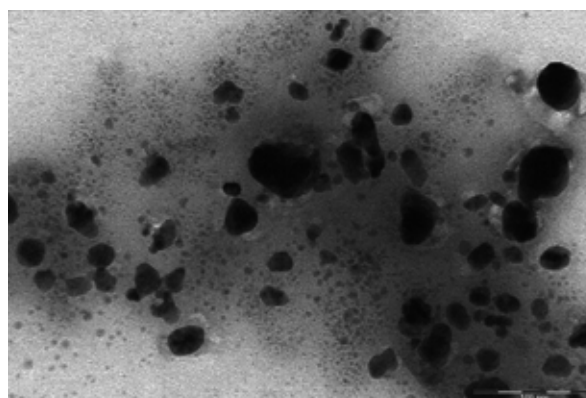


Figura 3.a. Imagen TEM y distribución de tamaño de partícula para NP-Ag sintetizadas en ausencia de surfactante y con $t_i = 5$ min.



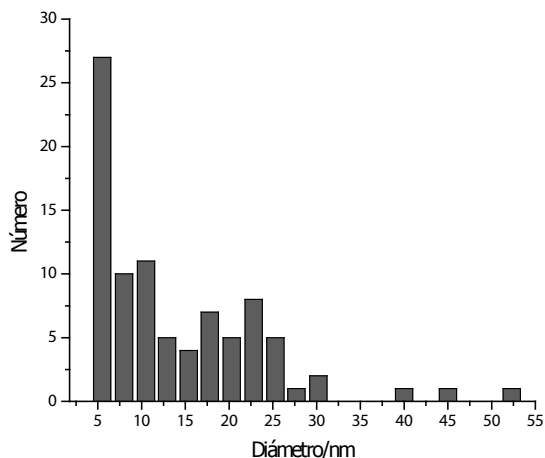


Figura 3.b. Imagen TEM y distribución de tamaño de partícula para NP-Ag sintetizadas en ausencia de surfactante y con $t_i = 1$ min.

t_i (min)	Diámetro de partícula (nm)	Índice de polidispersidad	Concentración (mg/L)
1	17,7	2,3	0,71
5	9,4	1,1	1,06

Tabla 1. Resultados obtenidos para las síntesis realizadas en ausencia de Pluronic® F68.

Efecto del Pluronic® F68 en la síntesis de NP-Ag

Para analizar el efecto del tensoactivo se realizó la síntesis con un $t_i = 1$ min y en presencia de Pluronic en una concentración 1×10^{-4} mol/L, la cual está por encima de la CMC del polímero. Esto con el fin de ver si el estabilizante mejoraba las características del material con peores características de la primera etapa del estudio. En este caso las partículas obtenidas tienen las características y tamaños que se presentan en la figura 4a.

La imagen TEM muestra una distribución más uniforme que la obtenida para este mismo material sintetizado sin surfactante. Alrededor de las partículas se observa una zona oscura que puede ser atribuido al polímero usado, el cual rodea completamente las partículas obtenidas. Teniendo en cuenta que el polímero fue usado a una concentración superior a la crítica micelar, es posible que éste esté formando micelas que recubren las partículas, garantizando así una mejor estabilidad coloidal que las del material sin estabilizante.

En este caso, el diámetro promedio de partícula fue de 16 nm, la polidispersidad fue de 1,03 y la concentración de 0,96 mg/L. De acuerdo con esto, el uso de surfactante mejora las características de las NP-Ag al disminuir su diámetro promedio de partícula, mejorar el índice de polidispersidad y aumentar la concentración de nanopartículas obtenidas.

Con base en lo anterior se realizó la síntesis en las mismas condiciones pero invirtiendo la polaridad del campo eléctrico aplicado cada 30 segundos. En este caso se obtienen partículas con las características mostradas en la figura 4b.

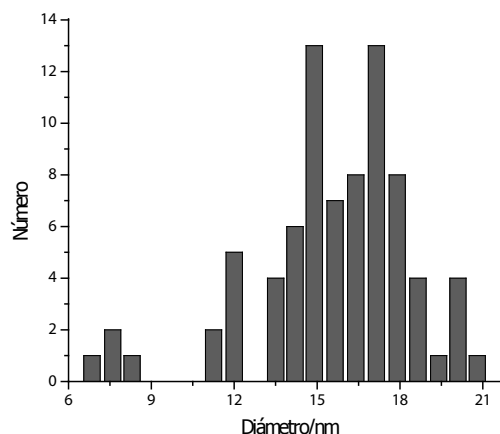
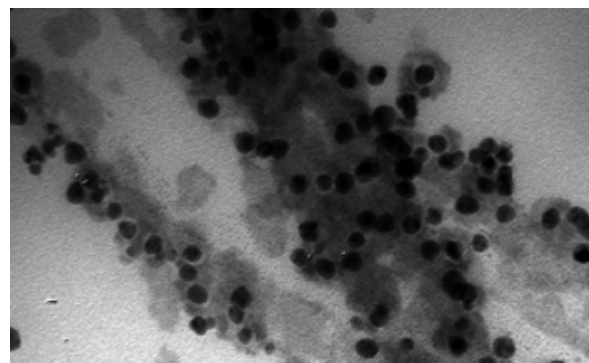


Figura 4.a. Imagen TEM y distribución de tamaño de partícula para NP-Ag sintetizadas en presencia de surfactante y con $t_i = 1$ min.

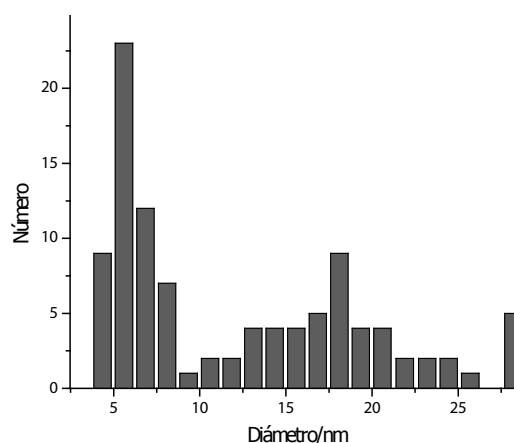
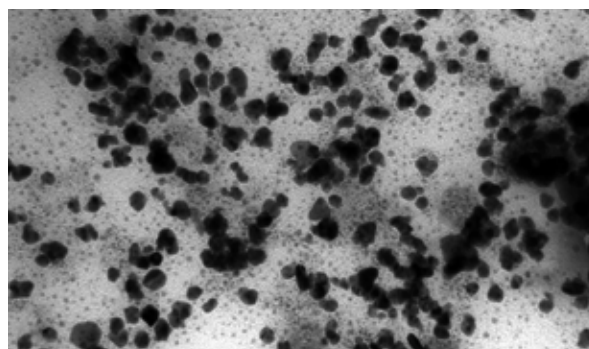


Figura 4.b. Imagen TEM y distribución de tamaño de partícula para NP-Ag sintetizadas en presencia de surfactante y con $t_i = 0,5$ min.

En este caso, el diámetro promedio de partícula fue de 11,9 nm, la polidispersidad fue de 2,3 y la concentración de 0,77 mg/L. Si bien es cierto que el índice de polidispersidad y la concentración aumentaron con respecto a la síntesis realizada con $t_i = 1$ min, el diámetro promedio disminuyó, lo que resalta la importancia de utilizar el estabilizante durante la síntesis de NP-Ag.

Los resultados en este punto muestran que efectivamente el surfactante Pluronic® F68 mejora la estabilidad coloidal de las partículas y aporta tamaños de partícula menores. Así mismo, la polidispersidad del material se mantiene en valores bajos. Teniendo en cuenta lo anterior, el procedimiento de síntesis propuesto en este trabajo se destaca por emplear una metodología de bajo impacto ambiental sin el empleo de electrolitos diferentes al polímero biocompatible..

CONCLUSIONES

El método electroquímico mostró ser eficiente para la síntesis de NP-Ag. Con ésta técnica se logró sintetizar nanopartículas, incluso en ausencia de estabilizante, garantizando tamaños de partícula menores a 50 nm y con índices de polidispersidad aceptables.

El tiempo de inversión de polaridad afecta significativamente las características morfológicas del material obtenido. Los resultados muestran claramente que a menores tiempos se promueve un aumento en el tamaño de partícula.

El uso de surfactantes mostró ser eficiente en la estabilidad de las nanopartículas obtenidas. Cuando se realizó la síntesis de NP-Ag a menor tiempo de inversión de polaridad, pero en presencia de surfactante, la polidispersidad y el diámetro promedio del material obtenido mejoró considerablemente. Esto se debe a que el surfactante estabiliza estéricamente las NP-Ag y evita que éstas sufran procesos de coalescencia que implican un aumento en tamaño promedio de partícula y cambios en la morfología. El uso de surfactantes biocompatibles como el caso de los Pluronic®, alienta la posibilidad de emplear este tipo de sistemas antimicrobianos disminuyendo los posibles efectos laterales de los estabilizantes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Comité para el Desarrollo de la Investigación CODI por la financiación de esta investigación así como al programa de Sostebilidad 2011-2012 de la Universidad de Antioquia. Mario V. Vázquez, agradece al programa Senior Visiting Fellowship Otorgado por Institute of Advanced Studies por la estancia en la Universidad de Bologna. Se agradece también a la red RIARTAS por el apoyo recibido con relación a esta investigación.

BIBLIOGRAFIA

1. Qayyum E, Castillo V a., Warrington K, Barakat M a., Kuhn JN: **Methanol oxidation over silica-supported Pt and Ag nanoparticles: Toward selective production of hydrogen and carbon dioxide.** *Catalysis Communications* 2012, **28**:128–133.

2. Liu W-T: **Nanoparticles and their biological and environmental applications.** *J Biosci Bioeng* 2006, **102**:1–7.
3. Sharma VK, Yngard RA, Lin Y: **Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities.** *Adv Colloid Interface Sci* 2009, **145**:83–96.
4. Pradeep T: **Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review.** *Thin Solid Films* 2009, **517**:6441–6478.
5. Tsai T-H, Thiagarajan S, Chen S-M: **Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Ionic Liquid and Application for the Detection of Dissolved Oxygen.** *Electroanalysis* 2010, **22**:680–687.
6. Evanoff DD, Chumanov G: **Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays.** *Chemphyschem* 2005, **6**:1221–31.
7. Khaydarov R a., Khaydarov RR, Gapurova O, Estrin Y, Scheper T: **Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles.** *J Nanopart Res* 2008, **11**:1193–1200.
8. Rodríguez-Sánchez L, Blanco MC, López-Quintela MA: **Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles.** *J Phys Chem B* 2000, **104**:9683–9688.
9. Reetz MT, Helbig W: **Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters.** *J Am Chem Soc* 1994, **116**:7401–7402.
10. Blandón L, Vázquez M V., Benjumea DM, Ciro G: **Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles and their Potential Use as Antimicrobial Agent: a Case Study on Escherichia Coli.** *Port Electrochim Acta* 2012, **30**:135–144.
11. Chudasama B, Vala AK, Anandhariya N, Mehta R V., Upadhyay R V.: **Highly bacterial resistant silver nanoparticles: synthesis and antibacterial activities.** *J Nanopart Res* 2010, **12**:1677–1685.
12. Abdullin TI, Bondar O V, Shtyrlin YG, Kahraman M, Culha M: **Pluronic block copolymer-mediated interactions of organic compounds with noble metal nanoparticles for SERS analysis.** *Langmuir* 2010, **26**:5153–9.