

Síntesis de nanocompuestos de plata con almidón

Alejandro Torres-Castro, Virgilio A. González González,
Marco Garza Navarro, Edgar Gauna González
FIME-CIIDIT-UANL
virgilio.gonzalezgnz@uanl.edu.mx , virgonzal@gmail.com

RESUMEN

En los últimos años las nanoestructuras de plata han atraído la atención de muchos investigadores, esto es debido a sus nuevas propiedades ópticas y eléctricas. Así también las nanopartículas de plata muestran propiedades fungicidas. En este trabajo se discute sobre la reducción de la plata in-situ, usando almidón como agente reductor. Las nanopartículas de plata fueron obtenidas por la reducción de AgNO_3 en una dispersión acuosa de almidón a temperatura ambiente, 55 y 85°C. La reducción fue monitoreada usando espectroscopía de UV-Vis. El análisis de la estructura y morfología de los resultados de las nanopartículas de plata fueron estudiadas por METAR y MEB. Las nanopartículas tienen un tamaño promedio de 10 nm y se encuentran en la superficie del almidón.

PALABRAS CLAVES

Nanoestructuras, Nanopartículas de Ag, almidón.

ABSTRACT

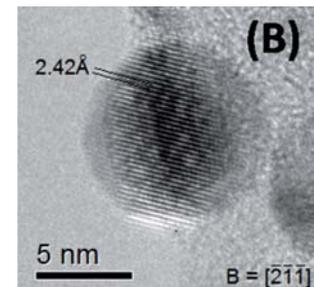
Silver nanostructures have received a lot of attention during the last years due to their novel optical and electric properties. Silver nanoparticles also show bactericide and fungicide properties. In this work we present an alternative method to prepare Ag nanoparticles on starch in order to produce a biocompatible and biodegradable nanocomposite with catalytic properties. In this work is discussed about the reduction of silver in-situ, using starch as a reducing agent. The silver nanoparticles were obtained by reduction AgNO_3 in an aqueous dispersion of starch and at room temperature, 55 and 85°C. The Ag nanoparticles covered the starch particles in the same reaction. The reduction was monitored using UV-Vis spectroscopy. The structural and morphological analysis of the resulting nanoparticles was studied by HRTEM and SEM. The nanoparticles have an average size about 10 nm and they are mainly on the surfaces of starch.

KEYWORDS

Nanostructures, Ag nanoparticles, starch.

INTRODUCCIÓN

La actividad antimicrobial de la plata es sabida desde los primeros registros de la historia. Herodotus describe como el rey de Persia, cuando iba a la guerra,



tomaba agua caliente que almacenaba en garrafas de plata.¹⁻³ La primera descripción moderna de este efecto fue dada por Raulin en 1869, que observó que la bacteria de *Aspergillus niger* no podía crecer en los recipientes de plata.^{4,5} Desde entonces ha crecido el interés de muchos científicos en investigar la función fungicida de la plata. En los últimos años las nanoestructuras de plata han atraído la atención de investigadores en diversas áreas esto es debido a sus nuevas propiedades ópticas y eléctricas, y son las propiedades bactericidas las que más interesan a los científicos.

Considerando que las aplicaciones de plata como agente bactericida han sido reportadas desde el siglo antepasado⁵ y hasta la última década, que incluyen tratamiento de quemaduras,⁶ prevención de infecciones en prótesis,⁷ catéteres,⁸ implantes vasculares,⁹ y dentales,¹⁰ así como la importante actividad citoprotectora hacia células infectadas con VIH,¹¹ en este trabajo nos hemos planteado el desarrollo de nuevos materiales con uso potencial en medicina utilizando nanopartículas (NPs) de plata en una matriz biopolimérica.

La preparación de NPs de plata ha sido exhaustivamente estudiada, por lo general incluyen un agente reductor de iones de plata y un agente estabilizante de las nanopartículas, entre los métodos reportados destacan los siguientes:

M.V. Roldan y colaboradores¹² realizaron tres tipos de síntesis para la reducción de iones de plata, el primero de ellos fue una reducción desde disolución en etanol empleando como reductor N-[3-(trimetoxisilil)-propil]-dietilentriamina (ATS), el segundo fue una precipitación en la oscuridad desde disolución acuosa con etilen glicol y el tercero fue una reducción electroquímica en disolución acuosa con polietilenglicol como estabilizante.

Arnao y col.¹³ efectúan una reducción con un derivado de la polianilina, usado simultáneamente como estabilizador de las NPs de plata. Raffi M. y col.¹⁴ mediante un método de Arriba hacia Abajo (o "Top to Down"), como lo es la condensación de un gas inerte, elaboran NPs de Ag de un tamaño aproximado de 16 nm. Firestone M. y col.¹⁵ realizan la reducción de sales de plata en solución acuosa utilizando borohidruro de sodio, estabilizando las partículas con sulfato de dodecil litio y depositándolas sobre un

sustrato. He S. y col.¹⁶ llevan a cabo una reducción con borohidruro de sodio en emulsiones de soluciones acuosas de nitrato de plata en cloroformo.

Durán N y Shankar^{17,18} biosintetizan las nanopartículas de plata empleando hongos y plantas como agentes reductores, mientras que Tae-G y Rodríguez-Sánchez^{19,20} las obtienen mediante síntesis electroquímica. Li Guoping y col.²¹ realizan síntesis de las NPs empleando el método de reducción con metanol utilizando como estabilizador la (poli-(N-vinil-2-pyrrolidiona)) en solución acuosa. Poovathinthodiyil Raveendran y col.²² llevan a cabo una reducción en disolución acuosa con almidón como estabilizante y β -D-glucosa como agente reductor.

Wojciech Lesniak y col.²³ realizan una reducción con luz ultravioleta de iones plata en una disolución usando dendrímeros como estabilizadores y acomplejantes de las nanopartículas. Li Yuning y col.²⁴ prepararon una reducción con fenilhidracina sin estabilización (deposición de precipitado sobre sustrato). Alés Panáček y col.²⁵ emplean una reducción con sacáridos (glucosa y galactosa) y disacáridos (maltosa y lactosa) de complejos de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, sin estabilizador. Rasika Tankhiwale y col.²⁶ hacen una reducción con citrato de sodio en una interface de papel modificado con acrilamida. Toshihito Miyama y col.²⁷ hacen una reducción de la sal de plata de la carboximetilcelulosa mediante radiación UV-vis.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Materiales utilizados: Almidón National 0572, en forma de polvo blanco, provisto por Aranal, el cual tiene un peso molecular menor que 10,000 g/mol. Sal



inorgánica de nitrato de plata AgNO_3 , provisto por Sigma-Aldrich con pureza de 99% (grado reactivo) y peso molecular de 168.87 g/mol. Borohidruro de sodio NaBH_4 , provisto por Sigma-Aldrich con pureza de 99% (grado reactivo) y peso molecular de 37.83 g/mol.

La elaboración de nanocompuestos de almidón-plata fue realizada por dos métodos diferentes.

Primer método de síntesis

En este método es empleado el hidrobórulo de sodio NaBH_4 como agente reductor; Se preparó una suspensión de 2.5 g de almidón en 100 mL de agua destilada, a la cual se le agregó una solución acuosa de AgNO_3 con concentración de 0.01 M (0.01 mol/L). Posteriormente, se le agregó una solución de 2 mg de NaBH_4 en 10 mL de agua destilada. La reacción de reducción fue en este caso inmediata, cambiando la coloración de la suspensión de almidón a un color café oscuro.

Segundo método de síntesis

En esta ruta de síntesis se solubilizaron 1.5 g de almidón en 100 mL de agua destilada, mediante el calentamiento de la dispersión a una temperatura de 70 °C por un periodo de 15 min. El gel blancuzco resultante fue dejado reposar por 24 hrs. Posteriormente, se observó que una parte del almidón se precipitó al fondo del recipiente empleado, por lo cual se decidió utilizar solo la parte superior de la solución para la síntesis de los materiales compósitos. La concentración real de esta disolución fue obtenida a partir del secado de una alícuota de la solución a 60°C, (concentración de 7.58×10^{-3} g/mL).

Posteriormente la síntesis de los materiales compósitos se realizó a temperaturas de 55°C y 85°C por periodos de 2 y 24 horas, dando como resultado 4 experimentos distintos. Estos experimentos fueron conducidos de la manera siguiente: Se vertieron 55.5 mL de la solución de almidón en un matraz de tres bocas, en donde la solución fue calentada a la temperatura del experimento. Una vez alcanzada la temperatura, se agregaron al matraz 5 mL de una solución acuosa de AgNO_3 con concentración de 0.028 M (0.0280 mol/L). La reacción se mantuvo



en reflujo para evitar la evaporación del agua de la solución en el matraz y fue monitoreada durante el tiempo requerido en cada experimento. Durante la reacción fue evidente el cambio de coloración de la disolución, de un color blancuzco translúcido, a uno amarillento, grisáceo y finalmente violeta, lo cual dependió del tiempo en que se dejó que ocurriera la reacción.

Los materiales resultantes de estas síntesis fueron congelados con hielo seco inmediatamente después de transcurrido el tiempo de la reacción. Lo anterior se hizo con la finalidad de detener la reacción de reducción de la plata. Posteriormente, las muestras congeladas fueron secadas sublimando el agua bajo condiciones de vacío (1×10^{-3} Torr) en una liofilizadora.

Los compósitos de plata y almidón se caracterizaron por técnicas de microscopía electrónica de barrido Nanosem 200 (MEB), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) Tecnai TF30, contraste de fases por número atómico (HAADF, por sus siglas en inglés) y espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-vis).

RESULTADOS Y DISCUSION

Primer método de síntesis

Fue evidente la ocurrencia de una reacción al cambiar la coloración del medio de reacción de blancuzco a café oscuro inmediatamente después de haberle añadido el borohidruro de sodio. Al observar los materiales secos mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (figura 1), se encontraron efectivamente nanopartículas cuyo

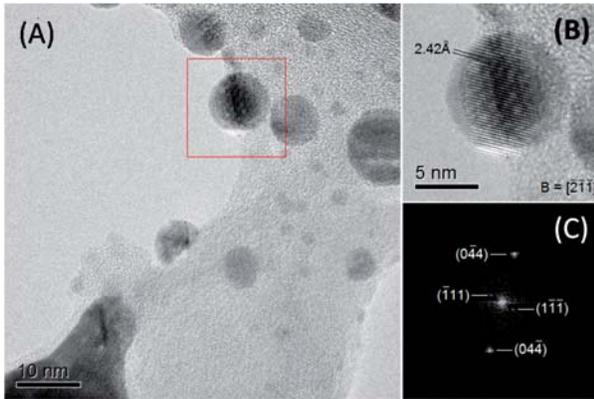


Fig. 1. Imágenes de METAR de NPs de plata reducida con borohidruro de sodio en almidón. a) Imagen principal, b) acercamiento del recuadro indicado en (a), c) difracción de electrones de la partícula.

tamaño osciló entre 10 y 20 nm de diámetro, encontrándose estas embebidas en el almidón. En la figura 1A se aprecia una distribución de tamaños de partícula más o menos uniforme. La figura 1B es una ampliación de la partícula del recuadro de la figura 1A, donde se aprecia que el espaciado interplanar de 2.42 Å corresponde al plano cristalográfico [1,1,1] de la plata, siendo el eje de zona el correspondiente al vector $B = [-2, -1, -1]$ como lo indica la figura. En la figura 1C se muestra la difracción de electrones de la partícula, corroborando que las dimensiones de la celda unidad corresponden a la de la plata elemental, es decir una estructura cúbica centrada en las caras con dirección $[-1, -1, -1]$.

Durante estos experimentos, se presentó siempre un problema, que fue la presencia de aglomerados de partículas de entre 5 y 8 nm (figura 2), indicando una dispersión relativamente pobre.

Segundo Método Reacción a 55 °C

En la figura 3, se reportan los espectros UV-Vis de los nanocompuestos preparados a 55 °C durante 24 horas de reacción y comparados con el espectro UV del nitrato de plata. Se aprecia la banda característica de las NPs de plata a 430 nm, así como un hombro apenas apreciable a 519 nm; la banda del nitrato de plata, cuyo espectro también mostrado en esta figura, resulta muy débil como para interferir en el espectro de los nanocompuestos. Las bandas a 430 y 519 nm pueden ser atribuidas a la absorción de las nanopartículas de plata embebidas en almidón y ocurre debido a la resonancia superficial del plasmón.

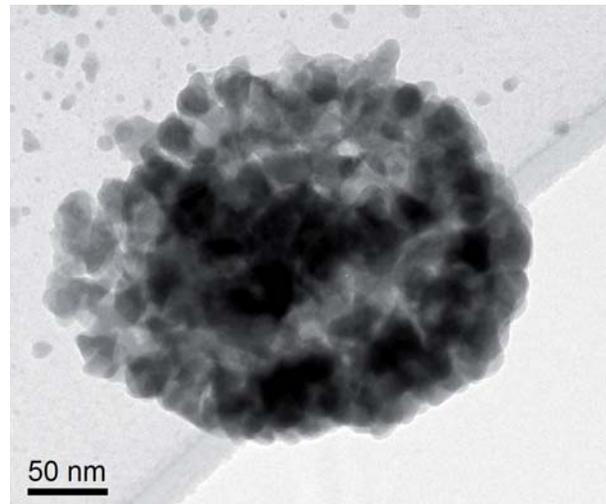


Fig. 2. Micrografía de METAR de un aglomerado de nanopartículas de plata en almidón

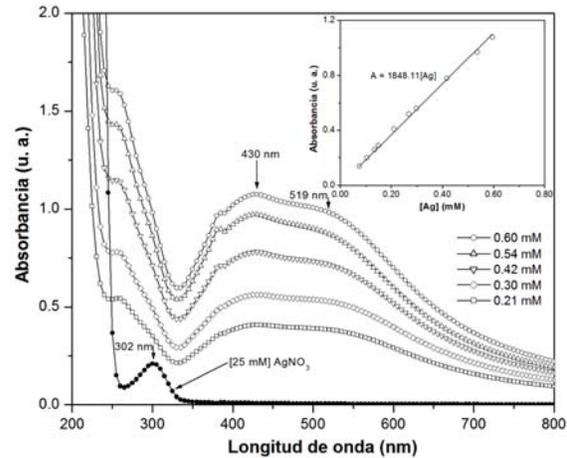


Fig. 3. Espectros UV-vis, de nanocompuestos de plata almidón preparados con la fracción soluble de almidón a 55 °C tiempos de 24 horas y comparados con el espectro del nitrato de plata.

Lo anterior sugiere la formación de nanopartículas de plata vía la reducción de iones de plata por las moléculas de almidón. El inserto muestra un gráfico de absorbancia de la banda observada a 430 nm contra la concentración de NPs de Ag de distintas disoluciones acuosas obtenidas de esta muestra.

Al analizar imágenes de MEB obtenidas a bajo vacío y con el detector de electrones retrodispersados presentados en la figura 4, observamos los nódulos micrométricos de almidón y las nanopartículas de plata cuya cantidad va incrementándose al incrementar el tiempo de reacción de 2 horas (figura 4A) a 24 horas (figura 4B).

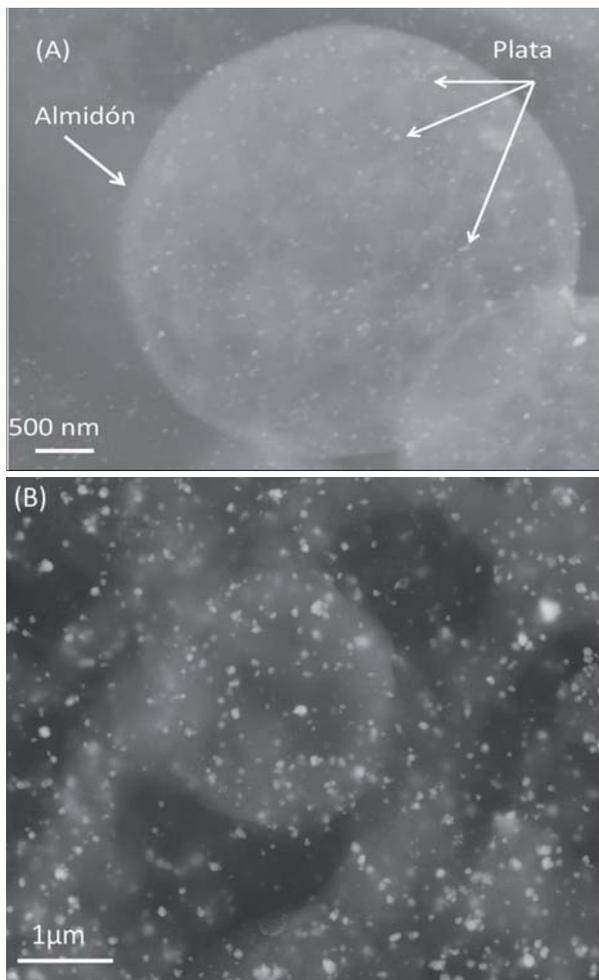


Fig. 4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, mediante la técnica de bajo vacío y electrones retrodispersados: a) 2 horas de reacción y b) 24 horas de reacción a temperatura de 33 °C.

A la vez se observa que en la reacción con duración de 2 horas, las partículas tienen una distribución de tamaños más o menos angosta alrededor de los 50 nm, mientras que en la reacción llevada a cabo durante 24 horas, se encuentra una distribución más ancha, habiendo partículas desde 55 nm hasta un poco más de 100 nm. Estos resultados corroboran lo observado mediante espectroscopía de UV-vis.

Segundo Método de Reacción a 85 °C

Los espectros UV-Vis del nanocompuesto de la reacción a 85 °C después de 24 horas se muestran en la figura 5. Aquí se puede observar que igual que en el caso de la reacción a 55 °C, la banda de absorción del nitrato de plata no influye en forma

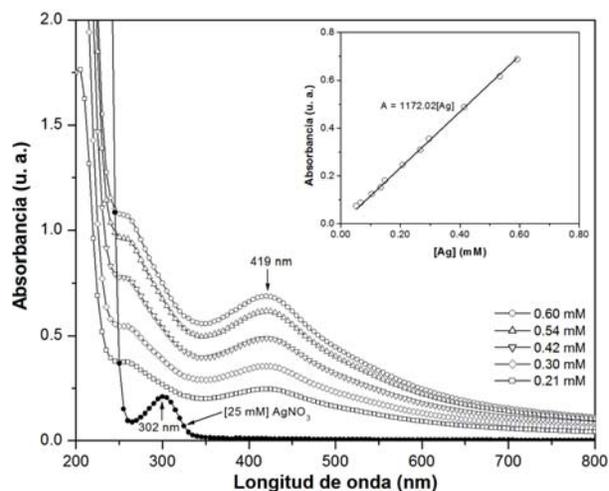


Fig. 5. Espectros UV-vis. de nanocompuestos de plata almidón preparados con la fracción soluble de almidón a 85 °C tiempos de 24 horas y comparados con el espectro del nitrato de plata.

significativa en los espectros del nanocompuesto, pero a diferencia de aquella reacción, solamente se aprecia una banda correspondiente a la absorción de las NPs de plata, indicando que probablemente se tenga una distribución de tamaños de partícula monomodal.

También es conveniente indicar que los cambios en la “altura” de la línea base, en este y todos los espectros que se han presentado, puede explicarse por la presencia de cierta turbidez, no observable a simple vista, pero detectable por el espectrofotómetro. En la figura 5 el inserto muestra un gráfico de absorbancia de la banda a 419 nm, contra la concentración de NPs de Ag de distintas disoluciones acuosas obtenidas de esta muestra.

En las imágenes de MEB de bajo vacío y electrones electrodispersados de la muestra reaccionada por 2 hrs. (figura 6), se aprecian nanopartículas de tamaño en el orden de los 40 a 80 nm, que por su morfología esférica son seguramente de plata. Se aprecian también los glóbulos de almidón de tamaño micrométrico, pero además se encuentran una gran cantidad de cristales que probablemente son de AgNO_3 , indicando que posiblemente la reacción no se ha completado.

Al observar las imágenes de MEB de las muestras reaccionadas durante 24 hrs. (figura 7), encontramos las microesferas correspondientes a los gránulos de almidón, así como nanopartículas con una

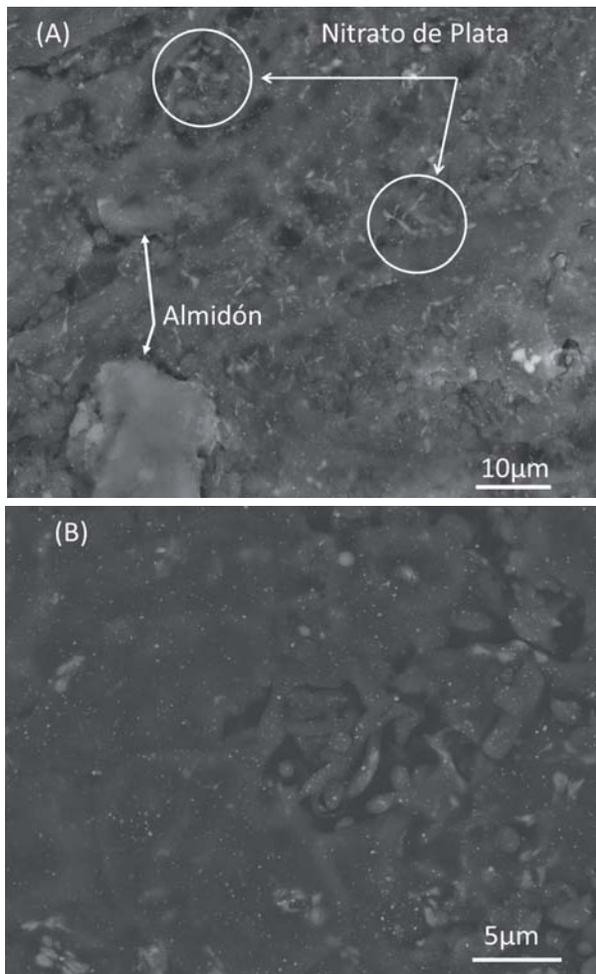


Fig. 6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, mediante la técnica de bajo vacío y electrones retrodispersados de dos regiones en la muestra reaccionada durante 2 horas a 85 °C.

distribución de tamaños bastante homogénea con alrededor de 80 nm, además también apreciamos la ausencia de cristales no cuasi-esféricos (muy probablemente de nitrato de plata), lo que sugiere el término de la reacción de reducción de plata.

CONCLUSIONES

Es posible obtener nanocompuestos de partículas de plata en almidón por cualquiera de las tres vías experimentales, esto es: 1) utilizando como agente reductor y estabilizador el almidón National 0572, 2) almidón National 0572 usando como agente reductor el borohidruro de sodio y 3) usar la fracción soluble del almidón National 0572 y usándolo tanto como agente reductor como estabilizador a temperaturas de entre 55 y 85 °C.

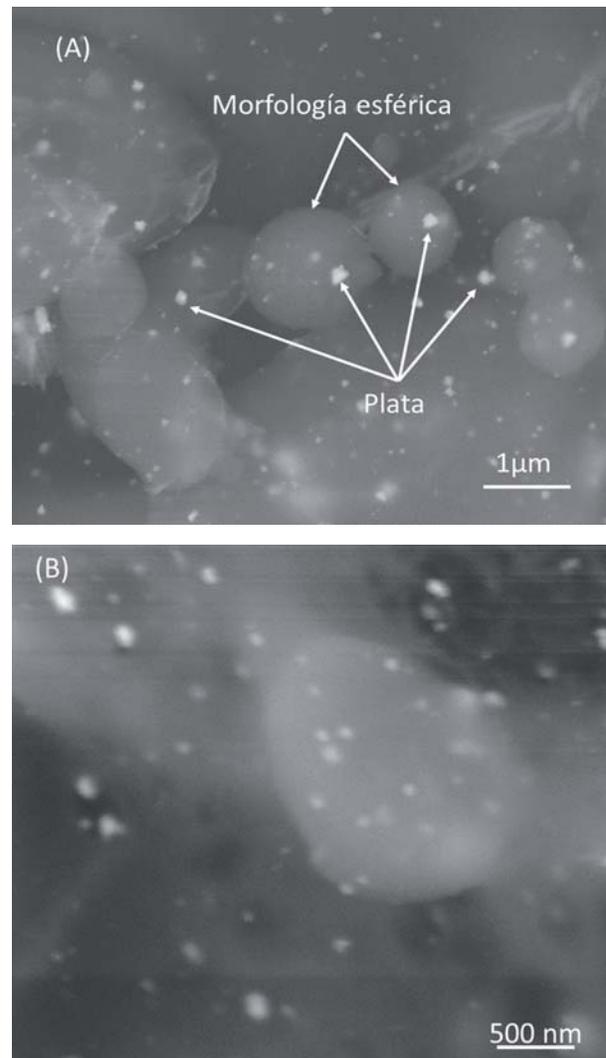


Fig. 7. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, mediante la técnica de bajo vacío y electrones retrodispersados de dos regiones en la muestra reaccionada durante 24 horas a 85 °C.

El primer método ofrece como ventajas la baja temperatura (ambiente) a que se lleva la reacción y el uso del almidón tal y como llega del proveedor, teniendo como desventajas la bimodalidad de la distribución de los tamaños de las nanopartículas y la formación de algunos aglomerados.

El segundo método ofrece además de las ventajas mencionadas en el primer método, la rapidez de la reacción, la formación de nanopartículas de menor tamaño de 10 a 20 nm y la ausencia de aglomerados, pero como desventajas la mayor temperatura de reacción requerida. A 55 °C se observa bimodalidad de la distribución de tamaños. Mientras que a 85 °C se requiere, para completar la reacción un tiempo

de reacción grande (24 horas.) pero se obtiene una distribución monomodal de tamaños de partículas de aproximadamente 80 nm bien dispersas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UANL, Copamex y al CONACYT, por los apoyos económicos recibidos para la realización de este proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

1. Julia L. Clement and P.S. Jarret. Antibacterial Silver. *Advances in Pharmacological Sciences*. (1994), Vol. 1 Nos. 5-6. pp. 467-482.
2. E.H. Blakeney, Book, "The history of Herodotus" translated by G. Rawlinson; Dent London. (ed) 1945.
3. G. Sykes. Book, "Disinfection and Sterilization"; Spon, London.(1958)
4. J. Raulin Abstract of articles on oligodynamic sterilization. Project WS 768 The Engineer Board, Corps of Engineers, U.S. Army, Fort Belvoir, Va. (1947).
5. Von Nageli, K. W. *DenschrSchweizNaturforschGes.* (1893) 33, 174. Berk (3) Abstract 5.
6. Ersin. Ulkur et al. Comparison of silver-coated dressing (Acticoat™), chlorhexidine acetate 0.5% (Bactigrass®), and fusidic acid 2% (Fucidin®) for topical antibacterial effect in methicillin-resistant Staphylococci-contaminated, full-skin thickness rat burn wounds, *Burns*, (2005), Vol. 31, pp. 874-877
7. G. Gosherger et al., Silver coated megaendroprostheses in a rabbit model-an analysis of the infection rate and toxicological side effect, *J. Biomaterials*, (2004), Vol. 25, pp. 5547-5556.
8. M. E. Rupp et al. Effect of silver-coated urinary catheters: Efficacy, cost-effectiveness, and antimicrobial resistance, *Am. J. Infect. Control* (2004), Vol. 32, pp. 445-450.
9. M. Strathmann et al., Use of an oxonol dye in combination with confocal laser scanning microscopy to monitor damage of Staphylococcus aureus cells during colonization of silver-coated vascular grafts *J. Int. J. Antimicrob. Agents* (2004) Vol. 24, pp. 36-42.
10. S. Ohashi et al., Antibacterial Activity of Silver Inorganic Agent YDA Filler, *J. Oral Rehabil.* (2004), Vol. 31, Issue 4, pp. 364-367.
11. R. W. Y. Sun et al., Silver nanoparticles fabricated in Hepes buffer exhibit cytoprotective activities toward HIV-1 infected cells. *Chem. Commun.* (2005). 40, 5059,
12. Roldán M. V, Frattini A. L, Sanctis O. A, Pellegrini N. S, "Nanopartículas Metálicas Con Formas Diversas Metal Nanoparticles With Different Shapes", *Anales AFA*, (2005), V17, 212.
13. Dawn A, Mukherjee P, Nandi A. K, "Preparation of Size-Controlled, Highly Populated, Stable, and Nearly Monodispersed Ag Nanoparticles in an Organic Medium from a Simple Interfacial Redox Process Using a Conducting Polymer", *Langmuir*, (2007), 23, 5231-5237
14. Raffi M, Hussain F, Bhatti T. M, Akhter J. I, Hameed A, Hasan M. M, "Antibacterial Characterization of Silver Nanoparticles against E: Coli ATCC-15224", *J. Mater. Sci. Technol.*, (2008), Vol. 24(2), pp. 192-196.
15. Firestone M. A, Williams D. E, Seifert S, Csencsits R, "Nanoparticle Arrays Formed by Spatial Compartmentalization in a Complex Fluid", *Nano letters*, (2001), Vol. 1(3), pp. 129-135.
16. He S, Yao J, Jiang P, Shi D, Zhang H, Xie S, Pang S, Gao H, Formation of Silver Nanoparticles and Self-Assembled Two-Dimensional Ordered Superlattice", *Langmuir*, (2001), Vol. 17, pp. 1571-1575.
17. Durán N, Marcato P. D, Alves O. L, De Souza G, Esposito E, "Mechanistic Aspects Of Biosynthesis Of Silver Nanoparticles By Several Fusarium Oxysporum Strains", *Journal of Nanobiotechnology*(2005), Vol. 3(8), pp. 1-7.
18. Shankar S. S, Ahmad A, Sastry M, "Geranium Leaf Assisted Biosynthesis of Silver Nanoparticles", *Biotechnol. Prog.*, (2003), Vol. 19, pp. 1627-1631.
19. Kim T-G, Kim Y. W, Kim J. S, Parka B, "Silver-Nanoparticle Dispersion from the Consolidation Of Ag-Attached Silica Colloid", *J. Mater. Res.* (2004), Vol. 19(5), pp. 1400 – 1407.

20. Rodríguez-Sánchez L, Blanco M. C, López-Quintela M. A, “Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. B.* (2004), Vol.104, pp. 9683-9688.
21. Li Guoping , Yunjun L, Weishang Y, Liang Z, Huimin T, “Preparation Of Dendritic Silver Nanoparticles By Direct Chemical Reduction”, *CJI*, (2005), Vol. 7(1), pp. 1-10.
22. Poovathinthodiyil Raveendran, Fu J, Wallen S. L, “Completely “Green” Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles”, *J. Am. Chem. Soc.* (2003), Vol.125, pp.13940-13941.
23. Wojciech Lesniak, Bielinska A. W, Sun K, Janczak K. W, Shi X, Baker Jr. J. R, Balogh L. P, “Silver/Dendrimer Nanocomposites as Biomarkers: Fabrication, Characterization, in Vitro Toxicity, and Intracellular Detection”, *Nano Letters*, (2005), Vol.5(11), pp. 2123-2130.
24. Li Yuning, Wu Y, Ong B. S, “Facile Synthesis of Silver Nanoparticles Useful for Fabrication of High-Conductivity Elements for Printed Electronics”, *J. Am. Chem. Soc.* (2005), Vol. 127, pp. 3266-3267.
25. Alés Panáček, Kvítek L, Pucek R, Kolár M, Vecerová R, da Pizúrová N, Sharma V. K, Nevěcná T, Zboril R, “Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity”, *J. Phys. Chem. B*, (2006), Vol.110, pp. 16248-16253.
26. Rasika Tankhiwale, Bajpai S. K, “Graft Copolymerization onto Cellulose-Based Filter Paper and Its Further Development as Silver Nanoparticles Loaded Antibacterial Food packaging Material”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, (2009), Vol. 69(2), pp.164-168.
27. Toshihito Miyama, Yonezawa Y, “Photoinduced Formation and Aggregation of Silver Nanoparticles at the Surface Of Carboxymethylcellulose Films”, *Journal of Nanoparticle Research*, (2004), Vol. 6(5), pp. 457-465.

Ingenierías
en línea

**A TEXTO COMPLETO
DESDE EL NÚMERO 1**

consulta en:
<http://ingenierias.uanl.mx>