

Síntesis radiolítica de nanopartículas de plata estabilizadas con polivinil pirrolidona

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

¹ Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú

² Dirección de Investigación y desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

³ Departamento de Química Orgánica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela S/N, Lima 1, Perú

Resumen

Se ha obtenido coloides de nanopartículas de plata por reducción inducida por radiación gamma a partir de soluciones acuosas de AgNO_3 , usando isopropanol como captor de radicales y polivinil pirrolidona (PVP) como estabilizador del coloide. La influencia de cada componente en la formación de las nanopartículas, fueron evaluadas por espectroscopia UV-Visible y Microscopia Electrónica de Transmisión, observándose formaciones dendríticas para la solución acuosa de AgNO_3 , partículas aglomeradas para las mezclas AgNO_3 -isopropanol y nanopartículas para las mezclas de AgNO_3 -PVP y AgNO_3 -PVP-isopropanol. El tamaño de las nanopartículas está alrededor de 25nm, observándose además una distribución de tamaño de partículas estrecha para la mayoría de casos. Los espectros UV-Visible de los coloides obtenidos confirman la presencia de nanopartículas de plata al observarse los máximos de la banda de absorción del plasmón superficial alrededor de 410nm.

Abstract

Colloidal silver nanoparticles were obtained using gamma irradiation induced reduction of their aqueous solution of AgNO_3 using isopropanol as radical scavenger and polyvinyl pyrrolidone as colloidal stabilizer. The role of these reagents in the nanoparticles formation was evaluated by UV-Visible spectroscopy and transmission electron microscopy. Dendritic formation for aqueous solution of AgNO_3 was observed, while microscopic silver particles were obtained from the AgNO_3 -isopropanol mixture. Silver nanoparticles were obtained only from AgNO_3 -PVP y AgNO_3 -PVP-isopropanol solutions. The size of nanoparticles are around 25nm, with a narrow size distribution for most cases. The UV-Visible spectra confirm the presence of silver nanoparticles showing the maximum of surface plasmon absorption bands around 410nm.

1. Introducción

El estudio y preparación de partículas metálicas con dimensiones nanométricas son de gran interés en investigación y tecnología de los materiales debido a que poseen interesantes propiedades ópticas, magnéticas y electrónicas. Las propiedades intrínsecas de las nanopartículas metálicas están determinadas por su tamaño, forma, composición y cristalinidad. [1,2]. En tal sentido, las nanopartículas pueden ser ventajosamente utilizadas en el desarrollo y fabricación de nuevos dispositivos tales como biosensores, dispositivos electro ópticos, materiales con alta capacidad de almacenamiento de datos o catalizadores [3-6].

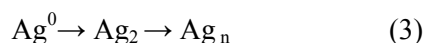
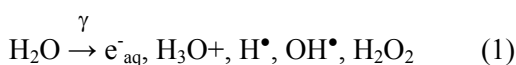
Las nanopartículas de plata son muy importantes en muchos campos, tales como

substratos optimizados para espectroscopia Raman (SERS) [7,8], biosensores ópticos [9], sondas ópticas de campo cercano [10] y como catalizador [11]. Se han reportado numerosas técnicas para la preparación de nanopartículas, tales como reducción química [12-14], fotoquímica [15,16], electroquímica [17,18], sonoquímica [19] y radiolítica [20-23]. De éstas, la síntesis radiolítica es la mas promisorias debido a que posee algunas importantes ventajas comparado 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)

* Correspondencia autor: jsantiago@ipen.gob.pe

el método puede proporcionar nanopartículas metálicas completamente reducidas y de alta pureza y estabilidad [23].

En el método de reducción radiolítica, las soluciones acuosas son expuestas a la radiación gamma y reaccionan de acuerdo con la ecuación 1, creando electrones solvatados, e^-_{aq} , los cuales reducen los iones metálicos, de acuerdo con la ecuación 2. Los átomos metálicos se unen formando partículas que coalescen para formar aglomerados como se muestra en la ecuación 3 [24].



Aprovechando las ventajas únicas de ésta técnica, en este trabajo se presentan los resultados de la obtención de nanopartículas de plata por radiación gamma, a partir de soluciones acuosas de $AgNO_3$, utilizando isopropanol y PVP como neutralizador de radicales OH^\bullet y estabilizador del coloide, respectivamente. Los resultados obtenidos nos permitirán, en un futuro próximo, preparar películas de PVP dopadas con nanopartículas de plata para ser empleados como apósitos para el tratamiento de quemaduras o lesiones graves a la piel [25].

2. Experimental

2.1 Materiales

Se utilizó polivinil pirrolidona de 40kDa (Loba Chemie), isopropanol (Fermont) y $AgNO_3$ (Movilab). Todos de grados analíticos y usados sin ninguna purificación posterior.

2.2 Preparación de las muestras

Se prepararon soluciones acuosas de $AgNO_3$ (2×10^{-4} hasta $2 \times 10^{-2}M$), $AgNO_3$ en PVP (0,5; 0,8 y 1% wt/V), $AgNO_3$ en isopropanol (2, 4 y 6M). La concentración final del $AgNO_3$ en estas dos últimas soluciones fue de $2 \times 10^{-2}M$. Estas fueron contenidas en envases de plástico, burbujeadas con N_2 e irradiadas a 25 kGy con una tasa de dosis de aproximadamente 7,8 kGy/h.

Igualmente se prepararon mezclas ternarias de $AgNO_3$, PVP e isopropanol, en las concentraciones indicadas en la Tabla 1, y se irradiaron en las condiciones ya descritas.

2.3 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 (MET) Philips EM 400 operando a 80kV.

3. Resultados y Discusión

La exposición de las soluciones acuosas de $AgNO_3$, $AgNO_3$ -PVP y $AgNO_3$ -iPrOH a la radiación gamma permitió la obtención de soluciones coloidales con características diferentes.

La irradiación de las soluciones de $AgNO_3$ y $AgNO_3$ -isopropanol no produce nanopartículas de plata. En las soluciones acuosas de $AgNO_3$, solo se observaron pequeños precipitados oscuros en una solución transparente. La observación por MET de dichos sólidos revela formaciones dendríticas, Figura 1a. El patrón de difracción de electrones correspondiente indica que se trata del $AgNO_3$ que no ha reaccionado. En cambio, para la muestra de $AgNO_3$ -isopropanol 4M se ha observado la coalescencia de partículas de óxidos de plata principalmente, Figura 1b.

Para las mezclas $AgNO_3$ -PVP se obtuvieron soluciones coloidales de color anaranjado amarillento, excepto para el caso de la muestra con PVP al 0,8% wt/V que presenta una tonalidad más oscura. Los espectros UV-Visible de los coloides, obtenidos a partir de las mezclas $AgNO_3$ -PVP a diferentes concentraciones de PVP (0,5 y 1% wt/V), presentan sus máximos de la banda de absorción del plasmón superficial en 414nm. En cambio, la solución coloidal obtenida con PVP al 0,8% presenta un pico más ancho y con un ligero corrimiento del λ_{max} a 420nm, Figura 2.

En las imágenes MET de las mezclas $AgNO_3$ -PVP 0,5 y 1% wt/V se observaron nanopartículas mayoritariamente esféricas de tamaños entre 10 y 50nm, Figura 3. Por otro lado, el análisis por difracción de electrones revela la presencia de Ag acompañada de algunos óxidos así como de $AgNO_3$. En

cambio, cuando se utilizó PVP al 0,8% se obtuvieron nanopartículas de plata de forma hexagonal. La forma y tamaño de las nanopartículas observadas por MET podría explicar el corrimiento de los λ_{max} observados en la Figura 2.

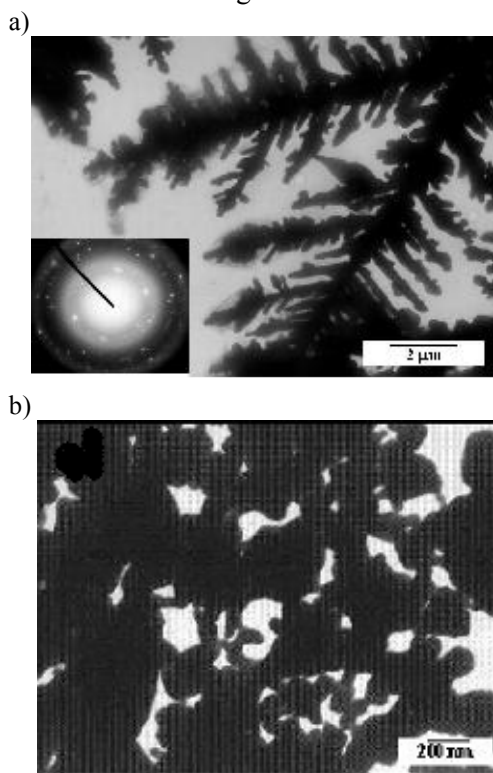


Figura 1: Imágenes MET de las muestras obtenida al irradiar las soluciones acuosas de a) AgNO_3 y b) AgNO_3 -iPrOH.

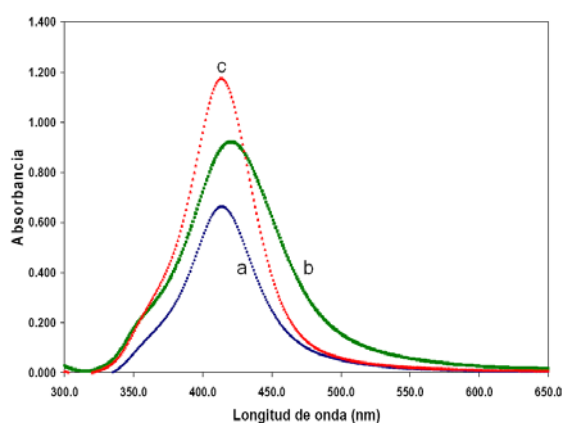


Figura 2: Espectros UV-Visible de coloides de nanopartículas de plata obtenidos a partir de las mezclas AgNO_3 2×10^{-2} M – PVP, con PVP al 0,5% (a), 0,8% (b) y 1% wt/V (c) en agua.

En las mezclas AgNO_3 -PVP-isopropanol, Tabla 1, la absorbancia disminuye al incrementarse la concentración de PVP mientras que la ubicación del pico se mantiene constante en 410nm. Por otro lado, se observa que la absorbancia no es

proporcional a la concentración de isopropanol; sin embargo, es notorio un ligero desplazamiento de la banda de absorción a 415nm acompañado de un ensanchamiento para la muestra con menor concentración de isopropanol. Con respecto a la concentración de AgNO_3 en la mezcla, la absorbancia se incrementa al aumentar la concentración de AgNO_3 . Por otro lado, en las condiciones evaluadas se han obtenido nanopartículas de plata solo para mezclas con concentraciones de AgNO_3 mayores a 2×10^{-4} M.

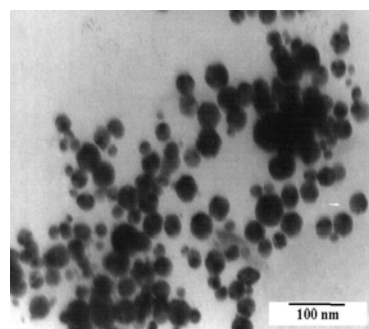


Figura 3: Imagen MET de la solución acuosa de AgNO_3 -PVP 0,5%.

Tabla 1: Propiedades físicas de nanopartículas de plata preparadas a diferentes concentraciones de AgNO_3 , PVP e isopropanol.

AgNO_3 2×10^{-2} M – PVP 0,5 % wt/V				
iPrOH (M)	λ (nm)	Absorbancia	Ancho medio de pico (nm)	Tamaño de partícula (nm)
2	415	1.56	87	15-40
4	410	2.70	65	~25
6	410	2.14	68	~25
AgNO_3 2×10^{-2} M – isopropanol 4 M				
PVP (%)				
0,5	410	2.70	65	~25
0,8	410	2.70	60	~25
1	410	0.67	80	10-50
PVP 0,5 % wt/V – isopropanol 4 M				
AgNO_3				
2×10^{-4} M	-	-	-	40-100
2×10^{-3} M	410	1.17	138	20-100
2×10^{-2} M	410	2.70	65	~25

En las imágenes obtenidas por MET de las mezclas AgNO_3 -PVP-isopropanol se observa que los tamaños de las nanopartículas obtenidas son más homogéneos. Al evaluar el efecto de la concentración de isopropanol en la mezcla las imágenes por MET revelan la presencia de aglomerados y partículas con distribución de tamaños amplios entre 15 y 40nm, esto también se ve representado por el ensanchamiento de las bandas de absorción

observados por espectroscopia UV-Visible. Para las muestras con mayor concentración de alcohol vemos que mejora la homogeneidad en el tamaño de partículas, observándose una distribución estrecha alrededor de 25nm, Figura 4.

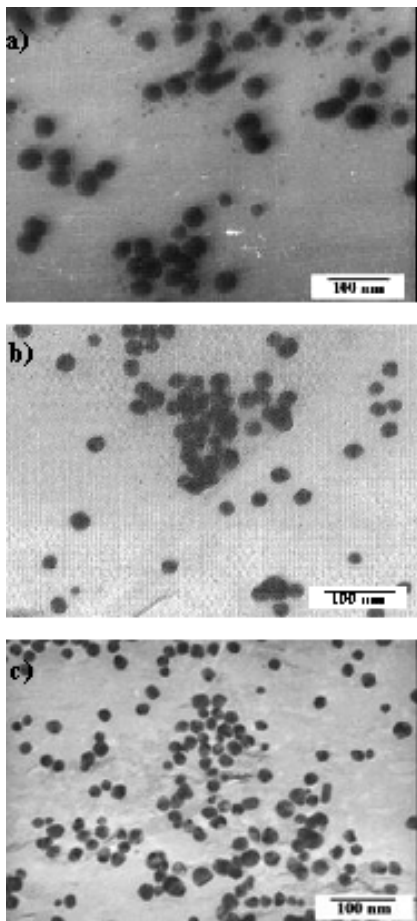


Figura 4: Imágenes MET de las nanopartículas obtenidas con las mezclas AgNO_3 $2 \times 10^{-2} \text{M}$, PVP 0,5 %wt/V e isopropanol a) 2M, b) 4M y c) 6M.

Con respecto a la concentración de PVP en las mezclas se observan nanopartículas más o menos esféricas y tamaños muy homogéneos, alrededor de 25nm para el caso de las muestras con 0,5 y 0,8% wt/V de PVP y en su mayoría pequeños aglomerados para la muestra con PVP al 1% wt/V, Figura 5. Por otro lado, a partir de los análisis por difracción de electrones se determinó la presencia de plata mayoritariamente.

La formación de nanopartículas de plata se favorece con la concentración de AgNO_3 inicial. Para concentraciones menores a $2 \times 10^{-3} \text{M}$ ya no se obtienen coloides, observándose por MET partículas que en su mayoría coalescen de forma similar a lo

observado en las mezclas AgNO_3 -isopropanol, Figura 6.

En general, se ha podido comprobar que el ensanchamiento de las bandas de absorción está relacionado con el tamaño y distribución de las nanopartículas.

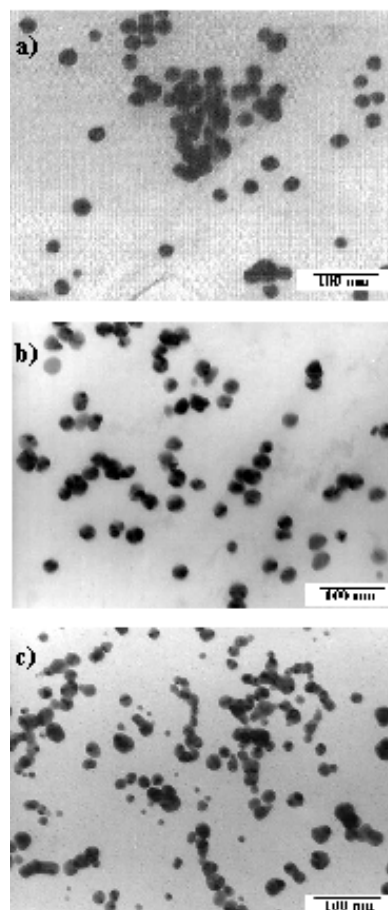


Figura 5: Imágenes MET de las nanopartículas obtenidas al irradiar mezclas de AgNO_3 $2 \times 10^{-2} \text{M}$ - isopropanol 4M y PVP al a) 0,5%, b) 0,8% y c) 1%.

4. Conclusiones

Se han obtenido nanopartículas de plata a partir de mezclas de AgNO_3 -PVP-isopropanol en agua por efecto de la radiación gamma. En este proceso, el PVP juega un rol muy importante en la estabilización de las nanopartículas. En ausencia de PVP se obtienen solamente AgNO_3 o Ag_2O . En cambio, la presencia del isopropanol en las mezclas ternarias permite obtener materiales homogéneos, con una dispersión más estrecha de los tamaños de partículas así como la disminución de formaciones dendríticas.

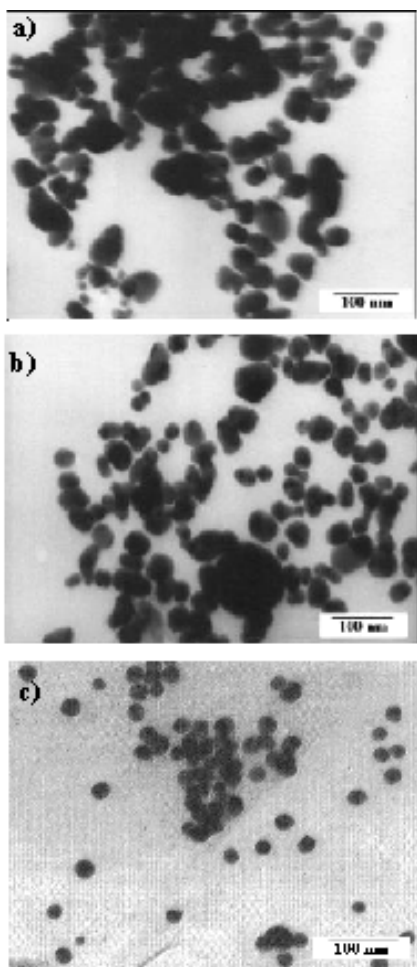


Figura 6: Imágenes MET de las nanopartículas en la mezcla PVP 0.5% wt/V-isopropanol 4M - AgNO₃ a) 2×10^{-4} M, b) 2×10^{-3} M y c) 2×10^{-2} M.

5. Agradecimientos

A W. Carhuapoma por su apoyo en la espectroscopia UV-Visible. A los Ingenieros M. Linares y J. Vargas por su apoyo en las actividades de irradiación gamma. Al Ing. J. Gago por su apoyo en el procesamiento de las difracciones electrónicas.

6. Bibliografía

- [1] Corriu R, Mehdi A, Reyé C. Molecular chemistry and nanosciences: on the way to interactive materials. *J. Mater. Chem.* 2005; 15:4285-94.
- [2] Gehr R, Boyd R. Optical Properties of Nanostructured Optical Materials. *Chem Mater.* 1996; 8:1807-19.
- [3] Soloviev M. Nanobiotechnology today: focus on nanoparticles. *Journal of Nanobiotechnology.* 2007; 5:11-3.
- [4] Wouters D, Schubert U. Sequential oxidation and functionalization of

nanostructures: the site-specific controlled assembly of different sized particles on a surface. *J. Mater. Chem.* 2005; 15: 2353-55.

[5] Harpeness R, Gedanken A. The microwave-assisted polyol synthesis of nanosized hard magnetic material, FePt. *J. Mater. Chem.* 2005; 15:698-702.

[6] Grossiord N, Loos J, Koning C. Strategies for dispersing carbon nanotubes in highly viscous polymers. *J. Mater. Chem.* 2005; 15: 2349-52.

[7] Faulds K, Smith W, Graham D. Evaluation of surface enhanced resonance Raman scattering for quantitative DNA analysis. *Anal. Chem.* 2003; 76:412-17.

[8] Panigrahi S, Praharaj S, Basu S, Kumar S, Jana S, Pande S, Vo-Dinh T, Jiang H, Pal T. Self-Assembly of Silver Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Optical Properties, and Application in Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Phys. Chem. B.* 2006; 110:13436-44.

[9] Haes A, Zou S, Schatz G, Van Duyne R. Nanoscale optical biosensor: short range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2004; 108: 6961-68.

[10] Prikulis J, Svedberg F, Kall M. Optical spectroscopy of single trapped metal nanoparticles in solution. *Nano. Lett.* 2004; 4: 115-18.

[11] Shiraishi Y, Toshima N. Colloidal silver catalysts for oxidation of ethylene. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999; 141:187-92.

[12] Pucek R, Kvitek L, Hrbáč J. Silver colloids - Methods of preparation and utilization. *Acta Universitatis Palackianae Olomucensis, Chemica.* 2004; 43:59-67.

[13] Wang D, Song C, Hu Z, Zhou X. Synthesis of silver nanoparticles with flake-like shapes. *Materials Letters.* 2005; 59:1760-63.

[14] Rosemary M, Pradeep T. Solvothermal synthesis of silver nanoparticles from thiolates. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2003; 268:81-4.

[15] Gaddy G, Korchev A, McLain J, Slaten B, Steirgerwalt E. Light-Induced Formation of Silver Particles and Clusters in Crosslinked PVA/PAA Films. *J. Phys Chem B.* 2004; 108:14850-57.

[16] Guin D, Manorama S, Lavanya J, Singh S. Photoreduction of Silver on Bare and Colloidal TiO₂ Nanoparticles/ Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Tested for Antibacterial Outcome. *J. Phys. Chem. C.* 2007; 111:13393-97.

- [17] Yin B, Ma H, Wang S, Chen S. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles under protection of poly(N-vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem. B.* 2003; 107:8898-8904.
- [18] Starowicz M, Stypuła B, Banaś J. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles, *Electrochemistry Communications.* 2006; 8:227-30.
- [19] Salkar R, Jeevanandam P, Aruna S, Koltypin Y, Gedanken A. The sonochemical preparation of amorphous silver nanoparticles. *J. Mater. Chem;* 1999. 9:1333-35.
- [20] Krklješ A, Marinović-Cincović M, Kacarevic-Popovic Z, Nedeljković J. Radiolytic synthesis and characterization of Ag-PVA nanocomposites. *European Polymer Journal.* 2007; 43:2171-76.
- [21] Temgire M., Joshi S., Optical and structural studies of silver nanoparticles, *Rad. Phys. Chem.* 2004. 71: 1039-1044.
- [22] Oh S, Byun B, Lee S, Choi S. Radiolytic Synthesis of Ag-Loaded Polystyrene(Ag-PS) Nanoparticles and Their Antimicrobial Efficiency Against *Staphylococcus aureus* and *Klebsiella pneumoniae*. *Macromolecular Research.* 2007; 15:285-90.
- [23] Taihua Li, Hyun Gyu Park, Seong-Ho Choi. γ -Irradiation-induced preparation of Ag and Au nanoparticles and their characterizations. *Materials Chemistry and Physics.* 2005; 105:325-30.
- [24] Doudna C, Bertino M, Pillalamarri S, Blum F, Tokuhira A, Chattopadhyay S, Terry J. Radiolytic Synthesis of Bimetallic Nanoparticles with High Aspect Ratio. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2003; 740: I11.2.
- [25] Yu H, Xu X, Chen X, Ly T, Zhang P, Jing X. Preparation and antibacterial effects of PVA-PVP hydrogels containing silver nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science.* 2007; 103:125-33.