

# Práctica 2. Análisis del efecto del agente reductor en la síntesis de nanopartículas de plata

---

A través de este experimento los alumnos prepararán nanopartículas de plata empleando dos agentes reductores diferentes. Mediante la obtención de espectros UV/visible podrán analizar el efecto de ambos reactivos sobre las características finales de las nanopartículas. Asimismo, los alumnos podrán ver una demostración de la presencia de la resonancia de plasmones superficiales (SPR).

## 2.1 Introducción

Las propiedades antisépticas y curativas de la plata son conocidas desde hace siglos. Por ejemplo, el interior de los cáliz de vino empleados por la congregación Católica estaba rayado con plata para prevenir la proliferación de las bacterias cuando se compartía el vino, y durante la Segunda Guerra Mundial, el polvo de plata se empleaba en heridas abiertas para evitar la infección. Desde el descubrimiento de las nanopartículas de plata, el empleo de este elemento tanpreciado se ha disparado, siendo habitual su presencia en productos de uso diario como cremas de protección solar hasta en el embalaje de alimentos. Se emplean en la pintura de las paredes de los hospitales para evitar la propagación de enfermedades, en el revestimiento interior de frigoríficos a fin de conservar en mejores condiciones los alimentos y en calcetines y otros tipos de prendas a fin de eliminar los olores causados por bacterias. Otros usos de las nanopartículas de plata incluyen: sensores químicos, detectores de enfermedades, y en los tratamientos de enfermedades como el cáncer.

Como ya se ha mencionado, la plata ha sido ampliamente empleada en el sector del embalaje de alimentos debido a sus propiedades biocidas y antimicrobiales. Un agente biocida busca ayudar a mantener las condiciones higiénicas de la superficie del alimento reduciendo o previniendo el crecimiento microbiano y ayudando a su «limpieza». Los agentes biocidas pueden tener una función útil en los equipos de procesado de alimentos (por ejemplo en criaderos de aves) y en los equipos de manipulación de alimentos (como en cintas transportadoras) que generalmente son difíciles de limpiar *in situ*. Asimismo, pueden emplearse en contenedores de alimentos reutilizables como cajas y en las líneas internas de refrigeradores y congeladores.

Por otro lado, gracias a la actividad antimicrobial de la plata, se puede diseñar un embalaje activo, que será capaz de liberar esas nanopartículas de plata permitiendo mejorar el tiempo de vida o las características de un alimento. En este sentido, la plata presenta una serie de ventajas frente a otros agentes antimicrobiales debido a: su ancho espectro, su toxicidad en diferentes grados para muchas cepas de bacterias, hongos y algas, es un elemento muy estable con el tiempo, es segura para los humanos y puede ser incorporada con facilidad en muchos materiales (textiles, plásticos,...). Se han propuesto muchos mecanismos para explicar la acción antimicrobial de las nanopartículas de Ag, sin que la comunidad científica consiga llegar a un consenso. En lo que sí que existe un acuerdo es en la explicación general de su actividad antimicrobial, que debe seguir uno de los siguientes mecanismos:

- a) Interferencia en procesos celulares vitales por unión con grupos funcionales sulfhidrilo (-SH) o disulfuro (-SS-) en la superficie de las membranas de las proteínas y otras enzimas.
- b) Interrupción de la replicación de ADN. Como mecanismo de defensa la célula tiende a la condensación del ADN.
- c) Generación de estrés oxidativo a través de la catálisis de la formación de especies de oxígeno reactivas (ROS).

La controversia surge en determinar cuál de estos mecanismos es el más importante. En el caso de las nanopartículas de plata, se cree que se liberan átomos de plata de la superficie de las nanopartículas, siendo éstos los responsables del daño celular. Asimismo, se ha comprobado que las nanopartículas de plata son pobres transportadores de especies  $\text{Ag}^+$ , sobre todo en comparación con el nitrato de plata en concentraciones similares. En cambio, la toxicidad de las nanopartículas es muy superior a la de la sal de plata. Este hecho se debe a la especial superficie de las

nanopartículas que es muy activa, catalizando la formación de radicales libres en las células de las bacterias que acaban sufriendo muerte celular debida al estrés oxidativo.

Por otro lado, las nanopartículas metálicas pueden presentar el fenómeno de resonancia de plasmones de superficie localizados (*Surface Plasmon Resonance – SPR*). Es importante controlar el tamaño, la forma y la estructura de las nanopartículas metálicas debido a la existencia de una fuerte correlación entre estos parámetros y sus propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas. La espectroscopia de absorción de UV-visible es el método más extensamente utilizado para caracterizar las propiedades ópticas y las estructuras electrónicas de nanopartículas, ya que las bandas de absorción se pueden relacionar con el diámetro y la relación de aspecto de las nanopartículas de semiconductores y metales. Las soluciones coloidales de nanopartículas de Ag exhiben un color distintivo que proviene de sus pequeñas dimensiones. En dimensiones nanométricas, la nube de electrones puede oscilar sobre la superficie de la partícula y absorber la radiación electromagnética en una determinada energía. Esta resonancia conocida como SPR o absorbancia de plasmones de nanopartículas es una consecuencia de su pequeño tamaño pero puede depender de numerosos factores, como el disolvente empleado, ya que puede dar lugar a funcionalizaciones superficiales, contribuyendo a cambios en la longitud de onda e intensidad de la banda del espectro de UV/visible. Es decir, el tamaño y la forma de las nanopartículas metálicas determinan la posición espectral de la banda de absorción de plasmón así como su anchura.

El principal objetivo de esta práctica es la síntesis de nanopartículas de plata a través de los métodos de química tradicional. Asimismo, las nanopartículas sintetizadas serán analizadas mediante espectroscopia de UV/visible, a fin de analizar la aparición de plasmones de superficie localizados (banda de plasmón).

## **2.2 Reactivos**

AgNO<sub>3</sub>, NaBH<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> · 2 H<sub>2</sub>O y agua destilada

## **2.3 Materiales**

Vaso de precipitados de 250 ml (1), vaso de precipitados de 50 ml (1), pipeta de 20 ml (1), pipetas Pasteur (3), termómetro (1), placa calefactora (1) y agitador magnético (1), puntero láser (1), baño de hielo (1).

## 2.4 Procedimiento

### Disoluciones de partida:

Disolución 1.0 mM de AgNO<sub>3</sub>: Disolver 0.1699 g del sólido en 1000 ml de agua destilada

Disolución 2.0 mM de AgNO<sub>3</sub>: Disolver 0.3397 g del sólido en 1000 ml de agua destilada

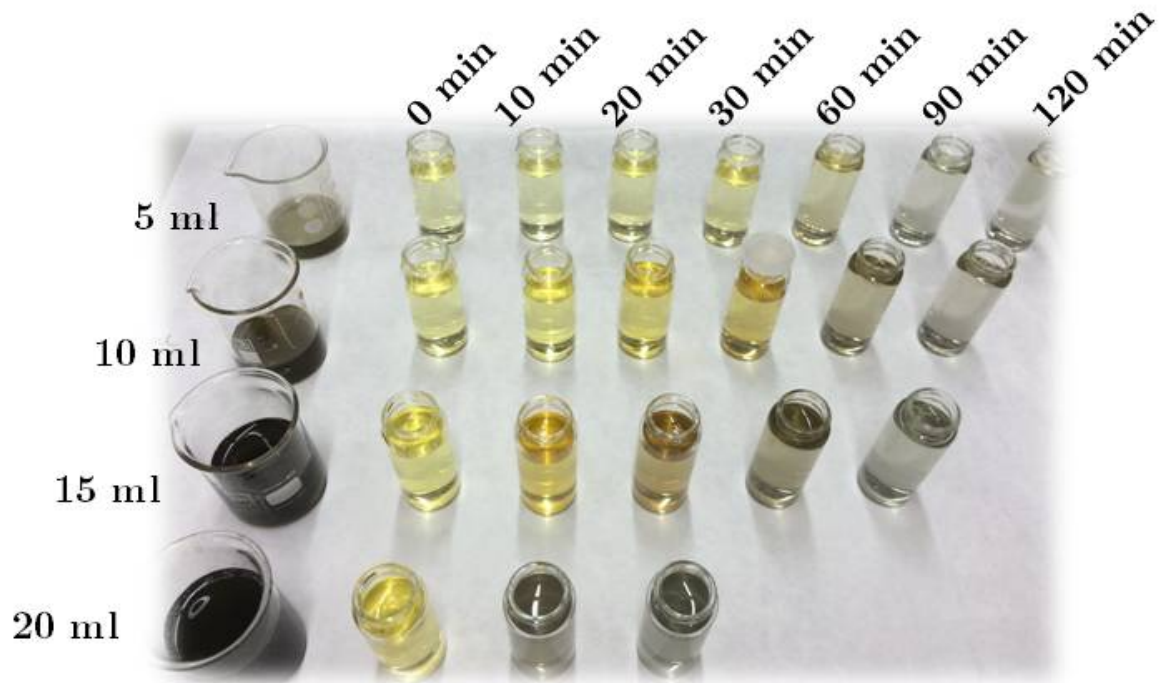
Disolución 2 mM de NaBH<sub>4</sub>: Disolver 0.0757 g del sólido en 1000 ml de agua destilada. **IMPORTANTE!!** Esta disolución debe mantenerse en frío.

Disolución 38.8 mM de Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> · 2 H<sub>2</sub>O: Disolver 0.5 g del sólido en 50 ml de agua destilada

### ***Apartado A** Síntesis de nanopartículas de Ag mediante reacción con NaBH<sub>4</sub>.*

Para llevar a cabo esta síntesis es necesario emplear un exceso de tetrahidruoborato de sodio a fin de poder reducir los cationes de plata y estabilizar las nanopartículas que se vayan generando. En esta síntesis es muy importante controlar muy bien todos los parámetros: tiempos, concentraciones, volúmenes, etc. a fin de evitar la formación de agregados.

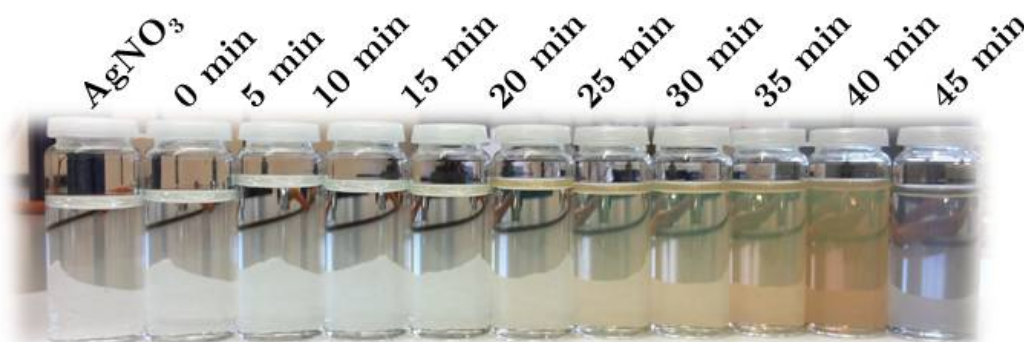
- \_1. En un vaso de 50 ml se vierten 30 ml de la disolución de NaBH<sub>4</sub> (que debe estar almacenada en frío) a la que se le introduce el imán y se pone en agitación vigorosa.
- \_2. A la disolución de NaBH<sub>4</sub> se le adicionan gota a gota (muy poco a poco) 4 volúmenes diferentes de la disolución de nitrato de plata de concentración 1 mM: 5, 10, 15 y 20 ml.
- \_3. Una vez adicionado todo el nitrato de plata, se detiene la agitación y se retira el imán.
- \_4. Anota los cambios de color que observes a lo largo de la reacción.
- \_5. Registra espectros de UV/visible **cada 5 nm entre 300 y 700 nm** al inicio de la reacción, a los 5, 15, 30 y 60 minutos. Para ello diluye 4 ml de la disolución en 20 ml de agua destilada.



*Figura 2.1 Evolución con el tiempo del proceso de producción de nanopartículas mediante la reacción entre  $\text{NaBH}_4$  y diferentes concentraciones de  $\text{AgNO}_3$ .*

**Apartado B** *Síntesis de nanopartículas de Ag mediante reacción con  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup>.*

- \_1. En un vaso de precipitados de 250 ml se vierten 75 ml (medidos en una probeta) de la disolución de nitrato de plata de concentración 2 mM.
- \_2. Se introduce el imán y se pone en agitación magnética creando un vórtex moderado.
- \_3. Calentar la disolución de nitrato de plata hasta 90 °C.
- \_4. Una vez alcanzados los 90 °C, añadir gota a gota (dejando pasar 1-2 segundos entre cada gota) 2 ml de la disolución de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .
- \_5. Mantener a 90 °C e ir retirando alícuotas cada 10 minutos durante 1 hora (o hasta que el color de la disolución se estabilice). **IMPORTANTE!!** Cuidado con la disolución que está caliente.
- \_6. Anota los cambios de color que observes a lo largo de la reacción.
- \_7. Registra espectros de UV/visible **cada 5 nm entre 300 y 700 nm** en los tiempos indicados. Para ello diluye 4 ml de la disolución en 20 ml de agua destilada.



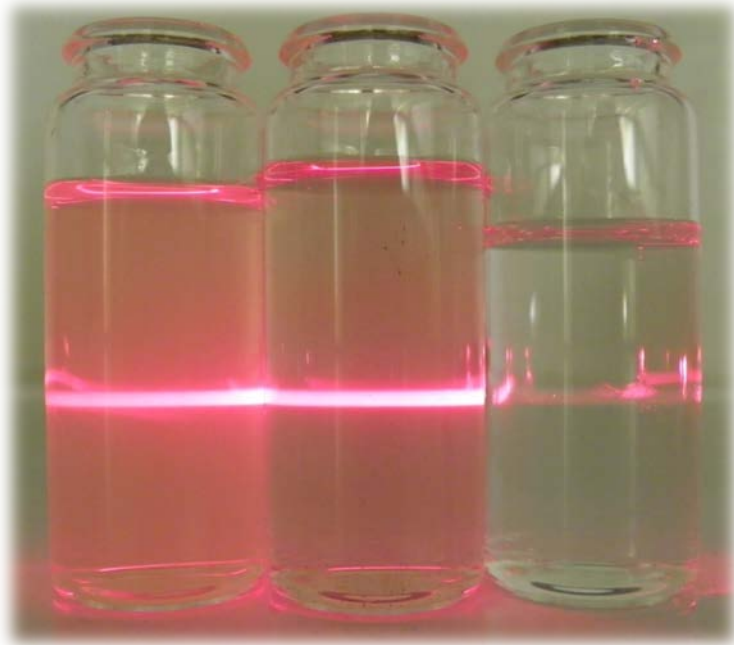
**Figura 2.2** *Evolución con el tiempo de la síntesis de nanopartículas de plata empleando  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  como agente reductor.*

---

<sup>1</sup> Lee, P. C.; Meisel, D. *Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols* *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3391–3395.

## 2.5 Cuestiones

1. Mediante un puntero láser comprueba la existencia del efecto Tyndall en las disoluciones de nanopartículas.



*Figura 2.3 Interacción de las disoluciones con un haz láser. De izquierda a derecha: nanopartículas de Ag obtenidas con  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  tras 30 minutos de reacción, nanopartículas de Ag empleando  $\text{NaBH}_4$  como reductor tras 20 minutos y disolución inicial de nitrato de plata.*

2. Propón las reacciones que se han producido al emplear cada uno de los agentes reductores.
3. ¿Por qué se aprecia la banda de plasmón en el caso de las nanopartículas de plata?

4. Dibuja los espectros de UV/visible obtenidos en el experimento A (Agente reductor:  $\text{NaBH}_4$ ). ¿Qué conclusiones puedes extraer de ellos?
5. Dibuja los espectros de UV/visible obtenidos en el experimento B (Agente reductor:  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ). ¿Qué conclusiones puedes extraer de ellos?
6. ¿Qué diferencias señalarías entre ambos reactivos ( $\text{NaBH}_4$  y  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) en cuanto a su papel como agentes reductores?
7. Teniendo en cuenta las propiedades como agente reductor y las fichas de seguridad de ambos reactivos químicos, por cuál te decantarías.
8. Si se considera que ha sido posible reducir todos los iones de plata presentes en la disolución, estimar el número de nanopartículas de plata de 12 nm sintetizadas. Nota: suponer que cada nanopartícula de plata está compuesta por  $3 \cdot 10^4$  átomos de plata.
9. En la reacción entre el nitrato de plata y el tetrahidruroborato de sodio, ¿qué agente actúa como limitante? ¿Por qué uno de los reactivos está en exceso? Calcula el número de moles en exceso de dicho reactivo frente al limitante cuando se añaden 20 ml de nitrato de plata.

