



Estudio de estabilidad química y óptica de nanopartículas de Ag en PVA: efecto del agente reductor

Chemical and Optical Stability Study of Ag nanoparticles in PVA:
Effect of the Reducing Agent

*Perla L. González-Fernández^a, Ana J. Verdugo-Ontiveros^a,
María de la L. Mota-González^{a,b}, Amanda Carrillo-Castillo^{a*}*

^a Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Cd. Juárez, México

^b CONACYT- Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Cd. Juárez, México

*Corresponding author: amanda.carrillo@uacj.mx

Abstract— AgNps were synthesized by solution process at room temperature; PVA was used as stabilizer agent at different concentrations and AgNO₃ as metallic precursor. The effect of two reducing agents was evaluated between sodium citrate (Na₃C₃H₅O(COO)₃) and citric acid (C₆H₈O₇). The process was control at room temperature with magnetic stir. FTIR analysis allow us to confirm the Nps chemical composition. UV-Vis spectroscopy was carried out to evaluate the stability of the nanoparticles for a month, the maximum absorption peak by UV-Vis spectroscopy was found in 408 and 412 nm for Nps prepared with Na₃C₃H₅O(COO)₃ and C₆H₈O₇ respectively, which are comparable to the values reported in the literature

Keywords—Stabilizer agent, Reducing agent, Silver nanoparticles.

Resumen— Se sintetizaron nanopartículas de plata en solución, utilizando alcohol polivinílico (PVA, por sus siglas en inglés) como agente estabilizante a diferentes concentraciones y nitrato de plata (AgNO₃) como precursor metálico, durante el proceso, se evaluó el efecto de dos agentes reductores: citrato de sodio (Na₃C₃H₅O(COO)₃) y ácido cítrico (C₆H₈O₇); la ruta de síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente con la asistencia de agitación magnética. Mediante espectroscopia infrarroja se analizó la composición química de las muestras, encontrando las bandas correspondientes a los enlaces característicos del PVA y relacionados a la formación de nanopartículas de plata (AgNps). Para evaluar la estabilidad de las nanopartículas obtenidas se utilizó espectroscopia UV-Visible, realizando el seguimiento de las disoluciones durante un mes, mediante el cual se encontró una banda de absorción con un pico máximo a 408 y 412 nm para Nps sintetizadas con Na₃C₃H₅O(COO)₃ y C₆H₈O₇ como agente reductor respectivamente, ambos en el rango característico de absorción de la plata.

Palabras Claves—Agente Estabilizante, Agente Reductor, Nanopartículas de Plata.

I. INTRODUCCIÓN

SE define como “nanopartícula” a todas aquellas partículas que poseen un diámetro dentro del rango entre 1 y 100 nanómetros, dichas nanopartículas poseen propiedades únicas [1]. En la actualidad, las nanopartículas representan un gran campo de investigación desde el punto de vista industrial y comercial, ya que se pueden fabricar a base de casi todas las sustancias compatibles que se manejan en los laboratorios, proporcionando una amplia gama de nano objetos con diferentes propiedades individuales y con

nuevas características para el control de su tamaño y forma. Dichas nanopartículas pueden presentarse como un fino polvo, depositadas sobre una superficie, formando patrones ordenados o desordenados, embebidas en el interior de otro material sólido o dispersas en un líquido, formando lo que se llama una suspensión coloidal [2]. Las nanopartículas de metales, de óxidos metálicos o de compuestos basados en metales, presentan interesantes propiedades biológicas, ópticas, magnéticas, electrónicas, catalíticas [3], entre otras, que de manera general se relacionan con el tamaño y forma del material y que pueden aprovecharse en la aplicación práctica. Por su parte la plata (Ag) posee un gran potencial

para aplicaciones biomédicas, debido a sus propiedades antimicrobianas, antivirales, fungicidas o de cicatrización [3] [4]. Desde un punto de vista químico, la síntesis de las nanopartículas en disolución (disolución coloidal) requiere métodos que permitan controlar de forma precisa el tamaño y la morfología de las nanopartículas, para así; obtener un conjunto de partículas que presenten una propiedad determinada. En general, la síntesis requiere de tres componentes: 1) precursor metálico; 2) agente reductor; 3) agente estabilizante. El proceso de formación de las disoluciones coloidales es a partir de la ionización de la fuente de plata en presencia del agente reductor en dos etapas, nucleación y crecimiento. El tamaño y la forma de las nanopartículas se puede controlar modificando los parámetros de la reacción, como lo son: concentración, temperatura, pH, poder reductor, tiempos de reacción etc. [3].

II. METODOLOGÍA

Preparación del agente estabilizante

Se prepararon soluciones al 1% y 5% de alcohol polivinílico ((C₄H₆O₂)_n Aldrich, 99%).

Preparación del agente reductor

Se prepararon soluciones tanto de citrato de sodio (Na₃C₃H₅O (COO)₃ Fermont, 99.9%) como de ácido cítrico (C₆H₈O₇ CTR Scientific, P.M. 192.15) ambas al 1%.

Precursor Metálico

Se preparó una solución de nitrato de plata (AgNO₃ Sigma-Aldrich, 99%) 0.001 M. Para ser utilizado como fuente metálica

Síntesis de las nanopartículas de plata

En un vaso de precipitado previamente limpio y seco, se vertió 6.5 ml de alcohol polivinílico al 1% en agitación constante a 340 RPM. posteriormente, se incorporó 2.5 ml de nitrato de plata 0.001 M gota a gota, después, se agregó 1 ml de agente reductor (citrato de sodio o ácido cítrico) al 1%. Ya homogéneo el sistema, permaneció en agitación durante 15 min. Finalmente, se ajustó el pH de la reacción con una solución de hidróxido de sodio (NaOH Fermont, 98.9%) 1M hasta un pH de 11.

El proceso de síntesis se reprodujo nuevamente, esta vez utilizando el agente estabilizante (PVA) a una concentración del 5%, ambos procesos se llevaron a cabo de la misma manera con el fin de evaluar cada uno de los agentes reductores, obteniéndose cuatro muestras como se indica en la tabla 1:

Tabla 1. Relación de Experimentos

Agente Reductor (1%)	Precursor Metálico	Agente Estabilizante
Citrato de Sodio	AgNO ₃ 0.001 M	PVA 1%
	AgNO ₃ 0.001 M	PVA 5%
Ácido Cítrico	AgNO ₃ 0.001 M	PVA 1 %
	AgNO ₃ 0.001 M	PVA 5%

Caracterización

La caracterización química de las nanopartículas se realizó empleando un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier: Thermo Scientific Ls10, mientras que para analizar el comportamiento respecto al tiempo y complementar la caracterización química y óptica se utilizó un espectrofotómetro de Ultravioleta-visible de doble haz: 6850 Jenway.

III. RESULTADOS

Las soluciones estables y homogéneas fueron sometidas a su identificación química, tomando como base la clasificación de los productos, utilizando como base la información mostrada en la tabla 1. De las cuales se obtuvieron los siguientes resultados:

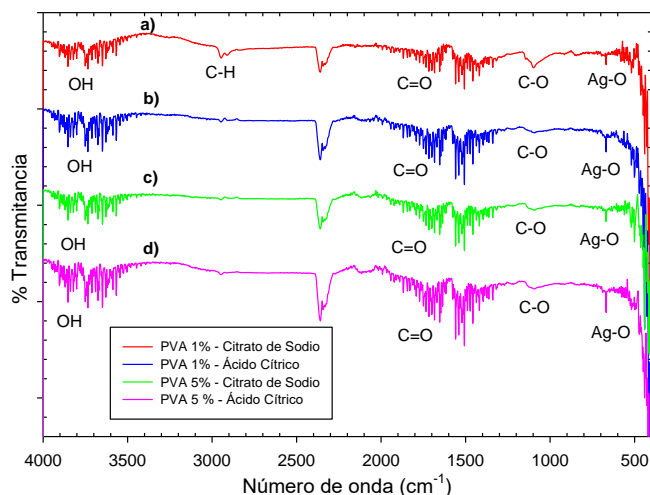


Fig. 1. Espectro de FTIR: AgNPs obtenidas a concentraciones de 1% y 5% de PVA con los dos agentes reductores.

Se estudió la estabilidad de las AgNps con el paso del tiempo, teniendo como límite un mes. Observando las bandas de absorción presentes a lo largo de un mes y realizando una medición en UV-vis semanalmente, los resultados obtenidos se muestran en la figura 2. PVA-AgNps del 1% en, 2a) citrato de sodio y 2b) ácido cítrico y figura 3. PVA-AgNps del 5% en 3a) citrato de sodio y 3b) ácido cítrico :

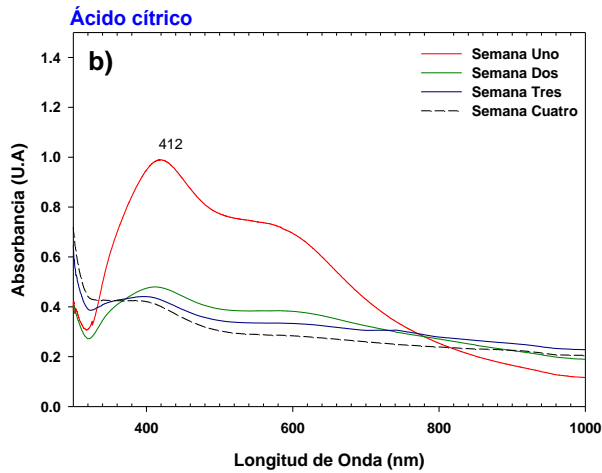
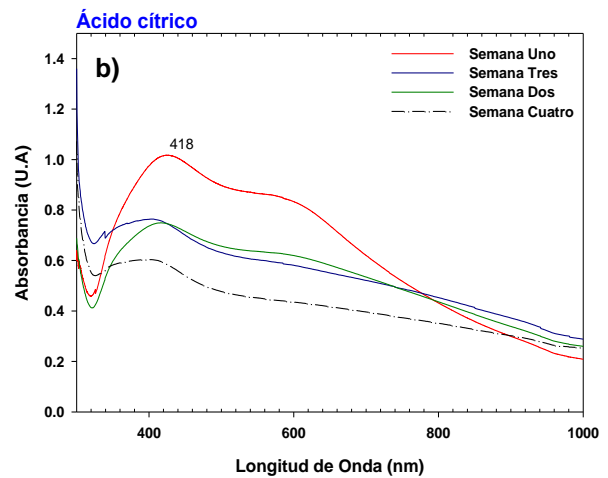
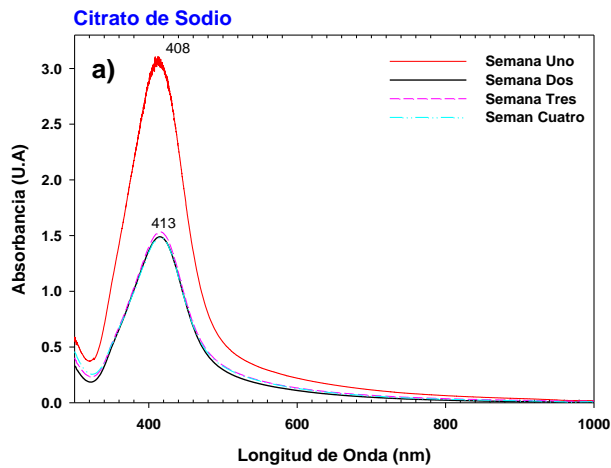
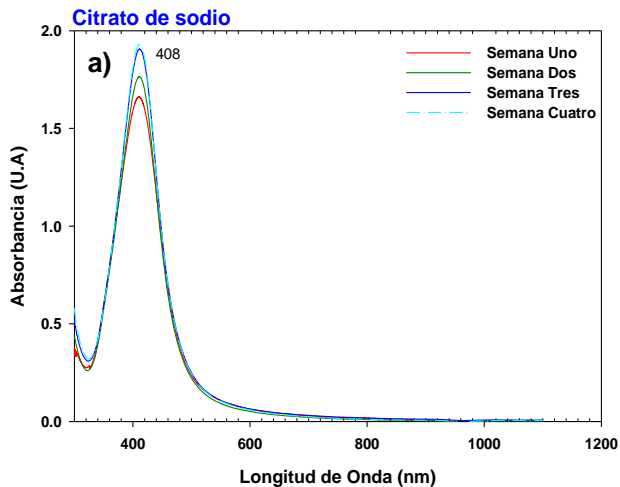


Fig. 3. *Espectro de UV-VIS*: Efecto del uso de diferente agente reductor a una concentración de PVA del 5%, así como efecto del paso del tiempo en la estabilidad de las AgNPs, a) citrato de sodio, b) ácido cítrico.

Fig. 2. *Espectro de UV-VIS*: Efecto del uso de diferente agente reductor a una concentración de PVA del 1%, así como efecto del paso del tiempo en la estabilidad de las AgNPs, a) citrato de sodio, b) ácido cítrico.



IV. DISCUSIÓN

La identificación de los enlaces presentes en los cuatro sistemas de AgNPs se muestran a modo de comparación en los espectros de FTIR, donde se compara la intensidad de las bandas de interacción de los enlaces como se muestra en la Figura 1. De acuerdo con lo reportado, la banda correspondiente al estiramiento de los grupos hidroxilo se ubican en la región comprendiente entre 3200 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} [13, 14]; confirmado en los cuatro sistemas AgNPs en 1% como en las desarrolladas al 5 % con ambas concentraciones del agente estabilizante y con cada uno de los reductores, en donde se observa un desplazamiento en esta banda, ubicada entre los 3565 cm^{-1} y 3870 cm^{-1} , lo que demuestra un ligero corrimiento que se atribuye a la interacción del PVA con las AgNPs [8]. En el rango comprendido entre los 670 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , se encuentran presentes las vibraciones relacionadas al estiramiento del enlace Ag-O [6].

En el espectro correspondiente a la muestra sintetizada con PVA 1% y citrato de sodio, Figura 1 (a), la banda situada en 2900 cm^{-1} se debe al alargamiento del enlace C-H también característico del PVA, en los espectros (b), (c) y (d) se observa la supresión de esta banda, además de un aumento en la intensidad de las vibraciones situadas en la región comprendida entre 1400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} ; esto se atribuye a la formación de enlaces entre el polímero y las AgNPs [6].

Un caso similar se observa en la región encontrada entre 1000 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} , la banda observada en (a)

corresponde a la vibración producida por el estiramiento del enlace C-O presente en el PVA [14, 15]. Dicha banda presenta una disminución considerable en (b), (c) y (d); de acuerdo con Yongde, este comportamiento se debe a la reducción con los iones plata del grupo alcohol, el cual se convierte en grupo carbonilo -C=O y presenta vibraciones en la región cercana a los 1700 cm^{-1} [7], por lo tanto, en comparación con (a), la banda del grupo carbonilo se encuentra más intensa en los sistemas a base de PVA 1% -ácido cítrico, PVA 5% -citrato de sodio y PVA 5% -ácido cítrico; espectros (b), (c) y (d) respectivamente, la presencia de este grupo se relaciona directamente con una mayor estabilidad de las nanopartículas [7].

En base a lo anterior, se encontró que con los cuatro sistemas planteados es posible la obtención de AgNPs. Sin embargo, las bandas correspondientes a los enlaces C-H y C-O encontradas en la muestra sintetizada con PVA 1% y citrato de sodio como agente reductor (a), denotan que las nanopartículas no se encuentran enlazadas con el PVA, al comparar esta muestra con la sintetizada utilizando la misma concentración de PVA y ácido cítrico como reductor (b), se observa que estas bandas no se encuentran presentes, lo que evidencia que el ácido cítrico presenta un mayor poder reductor y una mayor afinidad con el PVA que el citrato de sodio.

La formación de AgNPs fue confirmada mediante espectroscopia de UV-vis. En la figura 3 se observan las mediciones obtenidas después de una semana de la síntesis de las AgNPs y la continuación de las mediciones semana por semana en un mes utilizando cada uno de los agentes reductores y una concentración de PVA del 1%. Las máximas absorciones obtenidas en ambas gráficas se encuentran alrededor de los 410 nm, la cual corresponde al pico característico de resonancia de plasmón superficial [7-10] En la figura 3 (a), donde se puede ver el comportamiento de las AgNPs sintetizadas con citrato de sodio, se observa que a la primera semana la absorción máxima es de 408 nm, para después estabilizarse a 413 nm en las mediciones de las siguientes semanas. Por otro lado, en las mediciones de las AgNPs con ácido cítrico mostradas en la figura 3 (b), se presenta tanto el pico de absorción en 412 nm como un segundo pico alrededor de 600 nm. Bastús, Piella y Puntos reportaron resultados similares en nanopartículas de más de 100 nm donde describen que estos picos aparecen debido a multipolos de orden superior de la resonancia, los cuales a este tamaño de nanopartícula ya no se encuentran “escondidos” bajo la contribución de la resonancia de dipolo [11].

Cabe señalar que las mediciones tomadas a partir de la segunda semana fueron realizadas con una dilución del 50%

de la solución original debido a que la absorción a este tiempo sobrepasó la resolución del equipo, es por esto que la absorbancia se reduce en esta misma proporción, dicho esto se puede observar que las AgNPs sintetizadas utilizando citrato de sodio, se mantuvieron estables durante el tiempo monitoreado, presentando solo el desplazamiento en la banda ya mencionada. En el caso de las AgNPs sintetizadas utilizando ácido cítrico, la absorbancia fue disminuyendo con el paso del tiempo, por lo que, según lo reportado, puede deberse al aumento en el tamaño del material.

En la figura 4, se observa el comportamiento de las nanopartículas obtenidas utilizando una concentración de PVA del 5%, la resonancia de plasmón superficial característico de las AgNPs se presentó a los 408 nm y 415 nm respectivamente para cada agente reductor. Se muestra una mayor estabilidad en las nanopartículas sintetizadas utilizando citrato de sodio, sin embargo, en comparación con las sintetizadas con PVA 1% y este mismo agente reductor, se muestra como la banda de absorción es más estrecha y no existe ningún corrimiento en el pico, lo que puede indicar una mayor uniformidad de las nanopartículas. En el caso de las sintetizadas utilizando ácido cítrico, se observa el mismo comportamiento que en las muestras realizadas con PVA 1%, en las cuales se obtiene el doble pico de resonancia y una disminución de la absorbancia con respecto al tiempo.

V. CONCLUSIÓN

De acuerdo con lo obtenido a través de las caracterizaciones realizadas y a la observación de las diversas soluciones, se encuentra que ambos agentes reductores y ambas concentraciones de PVA permiten la formación de las AgNPs, sin embargo, se alcanza una mayor estabilidad mediante el uso de citrato de sodio, ya que el pico de resonancia de plasmón característico de las nanopartículas se encuentra perfectamente definido dentro del rango establecido para la plata.

Los métodos de caracterización realizados demuestran la existencia las AgNPs en las soluciones, esto da la pauta para continuar con estudios que nos permitan determinar el tamaño y la forma de las nanopartículas obtenidas. Las aplicaciones para este tipo de materiales pueden ser extendidos desde diferentes áreas de salud, como puede ser utilizadas en recubrimientos en diversos materiales quirúrgicos, o componentes biomédicos, así como formar parte de diferentes materiales en el desarrollo de materiales compuestos en el área de biomateriales. Cabe resaltar que este proceso de obtención para las AgNPs sintetizadas en esta investigación puede ser escalable a niveles industriales y puede ser demasiado atractivo debido a su bajo costo de producción.

VI. AGRADECIMIENTOS

Al proyecto “Desarrollo de biomateriales mediante sol gel asistido por métodos de uso de baja energía como propuesta en aplicaciones biomédicas” UACJ 7787-110. Al grupo de Investigación de Bioingeniería y Nanotecnología en Electrónica Flexible de la UACJ, por brindar las facilidades para el desarrollo de los materiales en esta investigación y caracterización de los materiales, así como a la Universidad Autónoma de Baja California por apoyo en la caracterización química.

REFERENCIAS

- [1] García-Cerda, L.A; Espinoza-Herrera, M.; Bocarando-Chacón, J.G.; Mendoza-González, O. “Método de Sol-Gel para la Síntesis de Nanopartículas Magnéticas.” *Información Tecnológica*, Vol. 14, no. 1, pp. 119-124, 2003.
- [2] Serena-Domingo, P.A. “La nanotecnología” [online], CSIC, 2010. Available at: https://books.google.com.mx/books?id=qRhYq6BOUWkC&printsec=frontcover&dq=serena-domingo+2010&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwJL0uaxs-3PAhVM_IMKHcPKAQgQ6AEIGzAA#v=onepage&q=serena-domingo%202010&f=false
- [3] Monge, M. “Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas.” *Anales Química*, Vol. 105, no. 1, pp. 33-41, 2009.
- [4] Morales, J; Morán, J.; Quintana, M.; Estrada, W. “Síntesis y caracterización de Nanopartículas de plata por la ruta sol-gel a partir de nitrato de plata.” *Sociedad Química de Perú*, Vol. 75, no. 2, pp. 177-184, 2009.
- [5] Fonseca, E.; Campos, F.S; Pereira-Lage, A.; Cerqueira-Leite, R.; Guilherme-Heneine, L.; Luiz-Vasconcelos, W.; Portela-Lobato, Z.I.; Sander-Mansur, H. “Synthesis and Characterization of Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogels and Hybrids for rMPB70 Protein Adsorption.” *Materials Research*, Vol. 9, no. 2, pp. 185-191, 2006.
- [6] Ghanipour, M.; Dorranean, D. “Effect of Ag-Nanoparticles Doped in Polyvinyl Alcohol on the Structural and Optical Properties of PVA Films.” *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2013, Article ID 897043, 10 pages, 2013.
- [7] Meng, Y. “A Sustainable Approach to Fabricating Ag Nanoparticles/PVA Hybrid Nanofiber and Its Catalytic Activity.” *Nanomaterials*, Vol. 2015, no.5, pp. 1124-1135, 2015.
- [8] Jabbar W.A., Habubi N.F., Chiad S.S. “Optical Characterization of Silver Doped Poly (Vinyl Alcohol) Films.” *Journal of the Arkansas Academy of Science*, Vol. 64, pp. 101-105, 2010.
- [9] Calinescu, I.; Patrascu, M.; Gavrilă, A.; Trifan, A.; Boscornea, C. “Synthesis and characterisation of silver nanoparticles in the presence of pva and tannic acid.” *U.P.B. Sci. Bull*, Vol. 73, no. 4, 2011.
- [10] Sagitha, P.; Sarada, K. y Muraleedharan, K.; "One-pot synthesis of poly vinyl alcohol (PVA) supported silver nanoparticles and its efficiency in catalytic reduction of methylene blue", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 26, no. 10, pp. 2693-2700, 2016.
- [11] Bastús, N.; Piella, J. y Puntès, V.; "Quantifying the Sensitivity of Multipolar (Dipolar, Quadrupolar, and Octapolar) Surface Plasmon Resonances in Silver Nanoparticles: The Effect of Size, Composition, and Surface Coating", *Langmuir*, Vol. 32, no. 1, pp. 290-300, 2016.
- [12] Cabrera, J; López, A.; Santiago, J. “Síntesis de Nanopartículas de plata en matrices poliméricas mediante radiación gamma.” *Revista Química de Perú*, Vol. 11, no. 1, pp. 16-20, 2008.
- [13] Z. Zhang, Y. Wu, Z. Wang, X. Zou, Y. Zhao, and L. Sun, "Fabrication of silver nanoparticles embedded into polyvinyl alcohol (Ag/PVA) composite nanofibrous films through electrospinning for antibacterial and surface-enhanced Raman scattering (SERS) activities," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 69, pp. 462-469, 2016.
- [14] W. H. Eisa, Y. K. Abdel-Moneam, A. Shabaka, and A. E. M. Hosam, "In situ approach induced growth of highly monodispersed Ag nanoparticles within free standing PVA/PVP films," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 95, pp. 341-346, 2012.
- [15]] R. Bryaskova, D. Pencheva, G. M. Kale, U. Lad, and T. Kantardjiev, "Synthesis, characterisation and antibacterial activity of PVA/TEOS/Ag-Np hybrid thin films," *Journal of colloid and interface science*, vol. 349, pp. 77-85, 2010.

Este estudio fue financiado por los autores. Los autores declaran no tener ningún conflicto de interés.

Copyright © 2019 Perla González Fernández, Ana Verdugo Ontiveros, María de la Luz Mota González, Amanda Carrillo Castillo



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales.

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)