

## Dia de la Ciència a les Escoles 2022 – Química

### Nanopartícules d'argent: síntesi i aplicacions

Autors: Vanesa Lillo & J.R. Galan-Mascaros  
 Institut Català d'Investigació Química (ICIQ)  
 ICREA

En cas de dubtes o qüestions, ens podeu contactar: jrgalan@iciq.es; vlillo@iciq.es

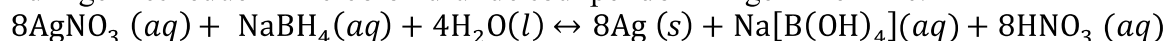
Els nanomaterials d'argent tenen propietats físiques, químiques i òptiques úniques que actualment s'estan aprofitant per a una gran varietat d'aplicacions biològiques. Un ressorgiment de l'interès per la utilitat de l'argent com a agent antimicrobià de base àmplia ha portat al desenvolupament de centenars de productes que incorporen argent per evitar el creixement bacterià a les superfícies. A més a més, les nanopartícules d'argent tenen un color òptic que és funció de la seva mida i forma. L'argent i altres nanopartícules de metalls nobles presenten una forta interacció amb la llum, perquè els electrons de la superfície del metall experimenten una oscil·lació col·lectiva quan són excitats per la llum a longituds d'ona específiques. Aquesta oscil·lació es coneix com a ressonància plasmònica superficial (SPR) i fa que les intensitats d'absorció i dispersió de les nanopartícules siguin molt superiors a les de altres nanopartícules no plasmòniques de mida idèntica.

**SPR:** La ressonància de plasmó superficial (SPR) és deu l'oscil·lació ressonant dels electrons de conducció a la superfície d'una nanopartícula estimulada per la llum incident. D'aquesta forma, la superfície metàl·lica absorbeix la llum, en lloc de reflectir-la com fan els metalls no nanoparticulats.

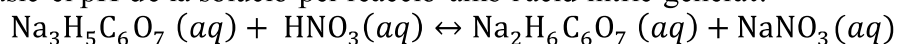
En el cas de l'argent, les propietats òptiques de les nanopartícules es poden controlar ajustant acuradament les condicions de fabricació per produir partícules de mida controlada. A la figura 1 es mostren els espectres d'extinció de nanopartícules d'argent de mides diferents.

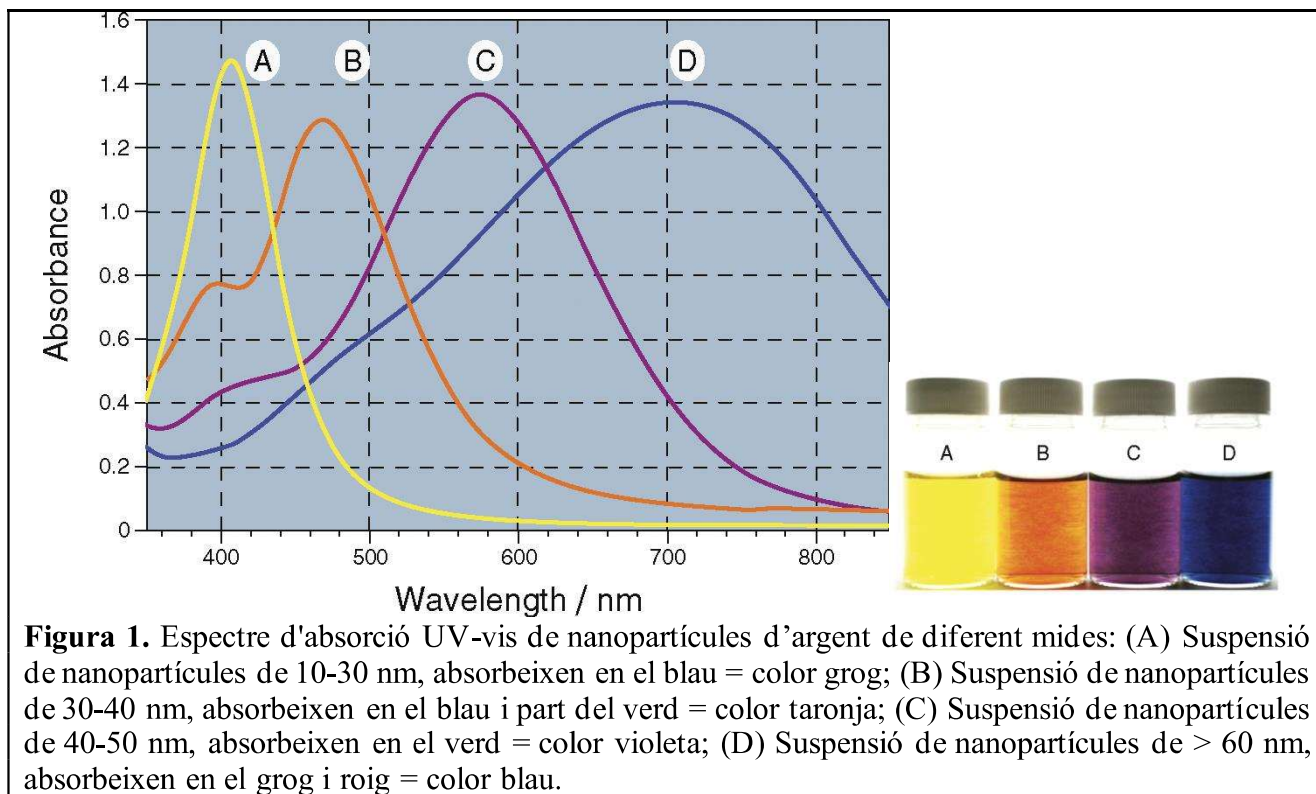
Encara que pareix molt difícil controlar la mida de nanopartícules d'argent (1 nm = 0.000000001 m), la veritat és que hi ha protocols químics molt senzills que permeten obtenir nanopartícules de la mida desitjada. Aquest alt nivell de control disponible per controlar la mida, la forma i la superfície de les nanopartícules d'argent proporciona una poderosa biblioteca no només per generar materials funcionals per a aplicacions biològiques, sinó també per comprendre els mecanismes fonamentals de transport i interacció de nanopartícules en sistemes biològics.

Dels diversos mètodes per obtenir nanopartícules d'argent vos proposem *el mètode del bromur*. El nitrat d'argent es redueix amb borohidru de sodi per donar argent metàl·lic.



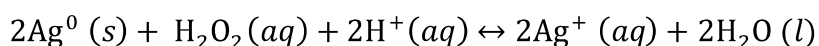
A mesura que es redueixen els ions d'argent, els àtoms comencen a agregar-se, formant una nanopartícula ben definida en presència d'estabilitzador superficial i d'altres agents modificadors de forma i mida. En presència de citrat de sodi, s'aconsegueix un efecte amortidor per mantenir neutre o feblement bàsic el pH de la solució per reacció amb l'àcid nítric generat:





A més d'actuar com a tampó, la càrrega de citrat de sodi estabilitza les nanopartícules d'argent. El citrat forma complexos d'argent sobre la superfície de les nanopartícules en creixement, renderitzant la superfície carregada negativament i impedit l'agregació de nanopartícules per repulsió electrostàtica. Sense una estabilització adequada, la reducció dels ions d'argent condueix a metall de plata a granel (per exemple, el conegut reacció mirall de plata) o a nanopartícules molt agregades (un precipitat negre). Així s'atribueixen els dos rols al citrat, inclouen la estabilització de la superfície de les nanopartícules, així com a impediment per a la seua agregació.

El peròxid d'hidrogen s'utilitza per facilitar la formació nanopartícules de forma seleccionada. Serveix com a agent de gravat, limitant el creixement per establir l'equilibri entre el borohidruir de sodi que forma les nanopartícules, i el peròxid d'hidrogen que les dissol.

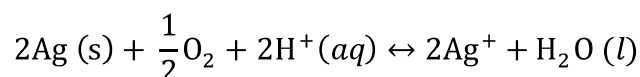


Sense peròxid, el creixement incontrolat de tots els nuclis donaria lloc a nanopartícules quasi esfèriques amb un gran nombre de defectes estructurals, com s'observa habitualment a la majoria de nanopartícules d'argent que pareixen de color grog. El borohidruir és un anió, de manera que reacciona amb els cations d'argent ràpidament. D'altra banda, les molècules de peròxid d'hidrogen són neutres i la seva reacció amb les nanopartícules d'argent és apreciablement més lenta, per tant es requereixen concentracions més grans de peròxid. Utilitzant peròxid com agent de gravat es garanteix que només les nanopartícules menys reactives (o de creixement més ràpid) podran créixer a costa de les formes més reactives.

Finalment, el bromur és afegit a la reacció per alterar la mida en què s'atura la partícula creixent, superant així les limitacions de l'ús de borohidruir per control de mida. El bromur de potassi limita el creixement de les nanopartícules, donant lloc a la producció de nanopartícules de mides més petites i permetre el control de la mida. Se sap que el bromur s'uneix fortament a la superfície d'argent, formant bromur de plata que atura el creixement de la superfície de les partícules. Per tant, utilitzant diferents concentracions de bromur en la reacció es permet variar la mida de les nanopartícules, i com a resultat, els colors de la seva dispersió. Així, quan no hi ha bromur, s'aconsegueix la mida de

nanopartícules més grans que absorbeixen la llum groga i roja, donant com a resultat una dispersió blava transparent (Figura 1). Conforme s'afegeix bromur, les nanopartícules son més petites, i absorbeixen la llum amb més energia fins a que les més petites absorbeixen en el blau, donant suspensions de color grog. (Figura 1).

Respecte de les aplicacions de l'argent, els seus efectes antimicrobians es remunten als grecs i als romans, que van ampliar la potabilitat de l'aigua emmagatzemant-la en recipients d'argent. Els ions d'argent s'alliberen de les parets del contenidor. En un ambient aquós, les partícules s'oxiden en presència d'oxigen i protons segons la reacció estequiomètrica



L'efecte antibiòtic funciona mitjançant una interacció dels ions d'argent amb grups tiol d'enzims i proteïnes vitals. Això afecta la respiració cel·lular i el transport de ions a través de les membranes, donant lloc a la mort cel·lular. També s'han proposat vies antimicrobianes addicionals específiques de la toxicitat de les nanopartícules d'argent. La generació d'espècies reactives d'oxigen a la superfície de les nanopartícules d'argent pot provocar estrès oxidatiu que proporciona un mecanisme addicional per al dany cel·lular.

#### Identificació del perill dels agents químics

##### **Cap material es perillós a les concentracions utilitzades en aquest repte.**

Nitrat d'argent – perillós, el contacte amb la pell pot provocar cremades. EN CAS DE CONTACTE AMB LA PELL (o el pèl): Treure tota la roba contaminada. Esbandir la pell amb aigua abundant.

Trisodi citrat tribàsic dihidrat – no perillós.

Peròxid d'hidrogen - oxidant.

Bromur de potassi - no perillós.

Borohidrur de sodi – perillós, el contacte amb la pell pot provocar cremades. EN CAS DE CONTACTE AMB LA PELL (o el pèl): Treure tota la roba contaminada. Esbandir la pell amb aigua abundant.

#### **Tractament de residus**

Qualsevol altre nitrat d'argent o residus de nanopartícules d'argent ha de ser eliminat en un contenidor dedicat de residus d'argent. Els residus de borohidrurs de sodi han de ser eliminats en un contenidor designat.

## Part A: Síntesi de nanopartícules d'argent amb addició de bromur

### Reactius:

Nitrat d'argent –  $\text{AgNO}_3$   
Trisodi citrat tribàsic dihidrat –  $\text{Na}_3(\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_7)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
Peròxid d'hidrogen –  $\text{H}_2\text{O}_2$  (dissolució en aigua al 35%)  
Bromur de potassi -  $\text{KBr}$   
Borohidrur de sodi –  $\text{NaBH}_4$

### Preparació de dissolucions:

Citrat de sodi tribàsic [0.0125 M]: Dissol 0.367 g de  $\text{Na}_3(\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_7)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Massa molecular = 294.10) en 0.1 L d'aigua desionitzada o destil·lada.

Nitrat d'argent [ $3.75 \cdot 10^{-4}$  M]: Dissol 0.00637 g de  $\text{AgNO}_3$  (Massa molecular = 169.87) en 0.1 L d'aigua desionitzada o destil·lada.

*NOTA: Si no disposeu de bàscules de laboratori amb suficient precisió, vos proposem un mètode alternatiu: Dissol 0.637 g de  $\text{AgNO}_3$  (Massa molecular = 169.87) en 0.1 L d'aigua desionitzada o destil·lada. Preneu 1 mL d'aquesta dissolució, i el diluïu amb aigua desionitzada o destil·lada fins a 0.1 L de volum total. Aquest protocol es pot utilitzar amb qualsevol altra dissolució d'aquesta guia. En general, si peseu 100 voltes (0.637 en joc de 0.00637 g en aquest cas) i diluïu per cent (1 mL de la dissolució inicial fins a 0.1 L), la concentració serà la correcta.*

Peròxid d'hidrogen [0.05 M]: Dilueix 0.42 mL d'una dissolució de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 35% en 0.09958 L d'aigua desionitzada o destil·lada.

Borohidrur de sodi [ $5 \cdot 10^{-3}$  M]: Dissol 0.0193 g de  $\text{NaBH}_4$  al 98% (Massa molecular = 37.83) en 0.1 L d'aigua desionitzada o destil·lada.

Bromur de potassi [ $8.4 \cdot 10^{-5}$  M]: Dissol 0.01 g de  $\text{KBr}$  (Massa molecular = 119.01) en 1 L d'aigua desionitzada o destil·lada.

### Procediment experimental de síntesi:

**IMPORTANT:** aquest experiment és molt sensible a la contaminació. No reutilitzeu pipetes o mesuraments de cilindres, i assegureu-vos que tot el que utilitzeu és net i sec - aquesta setmana treballeu amb concentracions precises, de manera que tots els volums de pipet s'han de mesurar amb precisió, el més important és  $\text{KBr(aq)}$ .

**NOTA:** Si no disposeu de pipetes o cilindres graduats, podeu utilitzar l'aproximació amb un comptagotes: 1 mL = 20 gotes. 1.25 mL = 25 gotes 2.5 mL = 50 gotes. Etc.

**(a)** En un vial ( $\approx 20$  mL), afegiu-hi 1 mL de citrat de sodi, i 2.5 mL de nitrat d'argent. Agiteu bé i deixeu reposar tres minuts. Afegiu-hi 2.5 mL de peròxid d'hidrogen. Agiteu bé i deixeu reposar un minut. Afegiu un total de 1.25 mL de borohidrur de sodi en tres cops ( $0.5+0.5+0.25$  mL = 10+10+5 gotes), agitant bé després de cada addició fins que el color no canvia gaire i es torna estable. Per agitar podeu posar la tapa al vial, però obriu el vial de tant en tant per el possible alliberament de gas residual produït. Una volta el color és estable, podeu tancar el vial i deixar-ho reposar. S'anomenaria vial 0.

**(b)** Preneu 9 vials i numereu-los per identificar-los correctament. En tots els vials afegiu-hi 1 mL de la dissolució de citrat de sodi, i 2.5 mL de la de nitrat d'argent. Agiteu bé i deixeu reposar tres minuts. Afegiu-hi 2.5 mL de peròxid d'hidrogen. Agiteu bé i deixeu reposar un minut. A cada vial s'afegeix un número diferent de gotes bromur de potassi. Vos proposem aquesta sèrie de gotes per vial: 1, 2, 3,

4, 6, 8, 10, 15, 20. Podeu utilitzar un altra i experimentar el que ocorreix. A continuació, afegiu un total de 1.25 mL de la dissolució de borohidru de sodi en tres cops ( $0.5+0.5+0.25$  mL), agitant bé després de cada adició fins que el color no canvia gaire i es torna estable. Per agitar podeu posar la tapa al vial, però obriu el vial de tant en tant per el possible alliberament de gas residual produït. Un cop el color és estable, podeu tancar el vial i deixar-ho reposar. Els colors tindrien que esdevenir estables en aproximadament cinc minuts com a màxim.

**Els resultats:** Compareu el color de les diferents dissolucions, i com afecta la quantitat de KBr afegit. Si l'experiment és un èxit tindrieu que identificar al menys quatre colors: blau, violeta, taronja i groc. Fer-ne fotos

### ***Preguntes***

1. Quines espècies estan fent que les solucions de nanopartícules semblin acolorides?
2. Quin efecte ha tingut l'augment de la concentració de bromur en el color de les solucions?
3. Si l'argent té color metàl·lic, per què les nanopartícules tenen colors?
6. Com podria influir el bromur en les nanopartícules?
7. Per què és important l'ordre d'addició de reactius?

## Experiments addicionals (optatius)

### Part B: Efecte antibiòtic de les nanopartícules d'argent

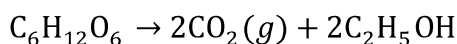
#### Reactius:

Dissolucions de nanopartícules d'argent (part A)

Llevat de forment sec (deshidratat)

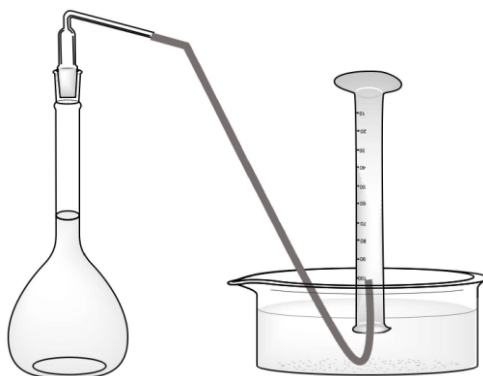
Sucre –  $C_6H_{12}O_6$

Per comprovar la acció antibiòtica de l'argent, vos proposem experimentar com afecten les nanopartícules que heu preparat en la part A a la vida del llevat (*Sacharomices Cereviseae*). El llevat es una sèrie de fongs microscòpics unicel·lulars indispensables en la fermentació de pa, o cervesa. Però, podran viure i fermentar sucre en presència de nanopartícules d'argent?



#### Procediment experimental:

(a) Per a fer la fermentació, es dissolen 7 grams de llevat de forment sec en 50 mL d'aigua desmineralitzada. A continuació, es dissol 1 g de glucosa en 50 mL d'aigua desmineralitzada. En un matràs s'afegeixen 5 mL de la solució de llevat i 10 ml de la solució de glucosa i s'escalfa a 35 °C (a temperatura ambient tot serà més lent, però funcionarà també). El matràs es connecta a una trampa per a recollir el gas generat. Aquest dibuix dona una idea de un possible muntatge. Però hi ha moltes formes de fer-ho.



Eixample de muntatge per recollir el gas

(b) Es repeteix l'experiment però afegint 5 mL d'una de les dissolucions de nanopartícules de Ag. Deuríeu comprovar que amb la presència d'argent, es genera menys gas, degut a la seua acció antibiòtica sobre els fongs. Si voleu, podeu provar en diferents dissolucions per comprovar quines nanopartícules son més efectives. I quines nanopartícules son més efectives?

#### Identificació del perill dels agents químics

**Cap material es perillós a les concentracions utilitzades en aquest repte.**

Nanopartícules d'argent – perillós al contacte amb la pell. EN CAS DE CONTACTE AMB LA PELL (o el pèl): Treure tota la roba contaminada. Esbandir la pell amb aigua abundant.

Llevat – no perillós.

Sucre - no perillós.

## Part C: Efecte catalític de les nanopartícules d'argent

### Reactius:

Dissolucions de nanopartícules d'argent (part A)

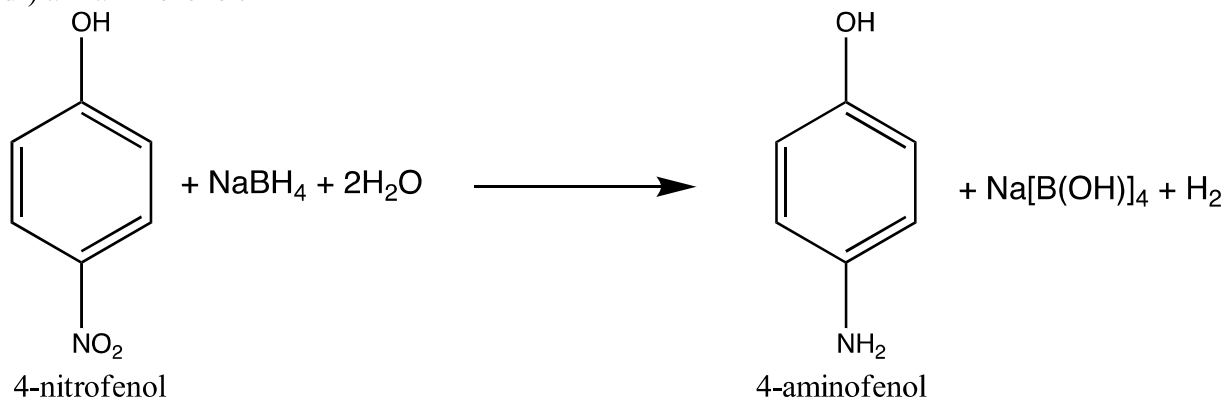
4-nitrofenol –  $C_6H_5NO_3$

Borohidruir de sodi –  $NaBH_4$

Una altra aplicació de l'argent és la seua activitat catalítica, sent la catàlisi una de les funcions clau de la química, tant en recerca com en la indústria.

La catàlisi és el procés d'augmentar la velocitat d'una reacció química afegint una substància coneguda com a catalitzador. Els catalitzadors no es consumeixen en la reacció i romanen sense canvis després d'aquesta. Si la reacció és ràpida i el catalitzador es recicla ràpidament, sovint n'hi ha prou amb quantitats molt petites de catalitzador; la barreja, l'àrea superficial i la temperatura són factors importants en la velocitat de reacció. Els catalitzadors generalment reaccionen amb un o més reactius per afavorir la reacció química formant intermedis de baixa energia, que posteriorment donen el producte de reacció final, regenerant el catalitzador en el procés.

Vos proposem explorar l'efecte catalitzador de l'argent per a la reducció de 4-nitrofenol. El 4-nitrofenol es un compost amb un grup nitrat que es pot reduir amb un agent reductor (borohidruir de sodi) a 4-aminofenol.



El 4-nitrofenol dona dissolucions de color grog, mentre que el 4-aminofenol dona dissolucions incolores, de forma que és fàcil veure si la reacció te lloc o no.

### Preparació de dissolucions:

4-nitrofenol [ $1 \cdot 10^{-4}$  M]: Dissol 0.00139 g de  $H_5C_6NO_3$  (Massa molecular = 139.11) en 0.1 L d'aigua desionitzada o destil·lada.

Borohidruir de sodi [ $2.5 \cdot 10^{-1}$  M]: Dissol 0.965 g de  $NaBH_4$  al 98% (Massa molecular = 37.83) en 0.1 L d'aigua desionitzada o destil·lada.

### Procediment experimental:

S'afegeixen 2 mL de 4-nitrofenol i 5 mL de borohidruir de sodi a dos vials. Les dissolucions es tornaran una miqueta més grogues a causa de la formació de sodi 4-nitrofenolat. Afegeix 5 gotes d'una dissolució de nanopartícules d'argent a un dels vials. Observeu si el color de les dos cubetes es manté, o si hi ha canvis. Espereu uns minuts i tornar a comprovar si hi ha canvis. Podeu comprovar quina de les dissolucions de nanopartícules d'argent preparades a la part A té un efecte més ràpid. Podeu repetir el experiment, però afegint 10 gotes de nanopartícules d'argent. Quin temps tarda en canviar la dissolució del vial SENSE afegir nanopartícules d'argent? L'argent no més funciona com a catalitzador: fa que la reacció siga més ràpida!

**Cap material es perillós a les concentracions utilitzades en aquest repte.**

Nanopartícules d'argent – perillós al contacte amb la pell. EN CAS DE CONTACTE AMB LA PELL (o el pèl): Treure tota la roba contaminada. Esbandir la pell amb aigua abundant.

4-nitrofenol – irritant al contacte amb la pell o els ulls. EN CAS DE CONTACTE AMB LA PELL (o el pèl): Treure tota la roba contaminada. Esbandir la pell amb aigua abundant.

4-aminofenol – irritant al contacte amb la pell o els ulls. EN CAS DE CONTACTE AMB LA PELL (o el pèl): Treure tota la roba contaminada. Esbandir la pell amb aigua abundant.

Borohidrur de sodi – perillós, el contacte amb la pell pot provocar cremades. EN CAS DE CONTACTE AMB LA PELL (o el pèl): Treure tota la roba contaminada. Esbandir la pell amb aigua abundant.



### ***Respostes (a les Preguntes de la part A)***

1. Quines espècies estan fent que les solucions de nanopartícules semblin acolorides?

Les nanopartícules plasmòniques d'argent absorbeixen la llum i li donen color a les suspensions.

2. Quin efecte ha tingut l'augment de la concentració de bromur en el color de les solucions?

Al augmentar la concentració de bromur, el color de les suspensions canvia de blau fins a grog.

3. Si l'argent té color metàl·lic, per què les nanopartícules tenen colors?

L'argent a granel (com es pot trobar a les monedes antigues) reflecteix, en lloc d'absorbir, la major part de la llum que hi arriba. Però algunes nanopartícules metàl·liques (com les d'aquest experiment) absorbiran la llum si la freqüència de la llum incident coincideix amb la freqüència de ressonància electrònica superficial de la nanopartícula.

6. Com podria influir el bromur en les nanopartícules?

La freqüència de ressonància plasmònica és sensible a la forma i la mida de les partícules, per tant, és probable que la bromur ha canviat aquestes característiques. Els cations de plata i els anions bromur interactuen fortament i, formen una sal insoluble en aigua. En unir-se a la superfície del les nanopartícules de plata, el bromur impedeix el seu creixement, i per tant, controla la mida i la freqüència de ressonància plasmònica. A més bromur, nanopartícules més petites.

7. Per què és important l'ordre d'addició de reactius?

És fonamental afegir l'agent reductor ( $\text{NaBH}_4$ ) en darrer lloc. Si s'afegeix abans que els estabilitzants (citrat de sodi i bromur de potassi), llavors el creixement de partícules serà incontrolat i l'argent pot precipitar fora de la solució com argent metàl·lic.

### ***Bibliografia***

1) J. Strachan et al. *J. Chem. Educ.* **2020**, *97*, 4166–4172.

2) A. J. Frank et al. *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 1098–1101.

3) L. Kampschulte et al. *J. Microbiol. Biol. Educ.* **2018**, *19*, 1

4) B. Calderon-Jiménez et al. *Front. Chem.* **2017**, *5*, 6.