

Síntesis de nanocompuestos de copolímeros asociativos/nanopartículas de plata

Espinoza, C. J^{1*}, Jiménez, E¹, Rivera, C¹, Yacaman, J², Maldonado, H¹ Guerrero, R¹,.

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila México 25100.

²The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712, USA.

e-mail autor principal^{1*}: carlespi@gmail.com

1.- Resumen

En este trabajo se desarrolló un nuevo método de síntesis de polímeros conteniendo nanopartículas de plata. El polímero obtenido por este método, contiene nanopartículas con morfología cuasiesférica y triangular, dependiendo de las condiciones de reacción utilizadas. Las imágenes de TEM, mostraron que las nanopartículas están homogéneamente dispersas en la matriz polimérica. La interacción de dichas partículas con el polímero, son tales que su asociación es insoluble, aún cuando el polímero es sometido a lavados sucesivos. Las propiedades antibacterianas del polímero fueron probadas con *Staphylococcus aureus*.

2.- Introducción

En la actualidad, las nanopartículas de plata (AgNp) reciben una gran atención debido a las propiedades antibacterianas y antivirales, mismas que dependen de su morfología y tamaño [1]. Por citar solo unos ejemplos, las AgNp se han incorporado a materiales médicos y de uso cotidiano como vendas para heridas, filtros de agua, etc, para prevenir la contaminación bacteriana. En estos artículos, se ha tratado de obtener un alto grado de dispersión de las AgNp, poniendo a prueba su afinidad con la matriz polimérica.

Recientemente, descubrimos que los polímeros hidrosolubles modificados hidrofóbicamente, reducen con facilidad las sales de plata produciendo AgNp, así nos interesamos en la preparación de nanocompuestos de plata y sus propiedades antimicrobianas. Los polímeros hidrosolubles modificados hidrofobicamente son ampliamente conocidos como modificadores reológicos en cosméticos, pinturas y polímeros con propiedades absorbentes y floculantes. Dado las excelentes propiedades de absorción de estos polímeros sobre la superficie de minerales [2], se preconizó que las AgNp quedarían insolublemente asociadas a la matriz polimérica.

3.-Condiciones experimentales

3.1.- Síntesis de nanopartículas de plata.

Se prepararon soluciones compuestas de un medio acuoso micelar conteniendo el monómero hidrófobo, a las cuales se le adicionó una solución de sal de plata a diferentes concentraciones respectivamente. Se estimó que a 25 °C, la transformación de la sal en nanopartículas fue total al cabo de 30 minutos. El experimento se repitió con una serie de soluciones idéntica pero en este caso la temperatura se incrementó a 45 °C. Las nanopartículas obtenidas fueron observadas en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-1200EX II a 70 Kv.

3.2.- Síntesis del nanocompuesto.

Partiendo de la solución acuosa micelar anterior, conteniendo ya las nanopartículas de plata, se adicionó un monómero hidrófilo al igual que un iniciador de carácter hidrófilo. La temperatura se elevó a 50 °C para iniciar la reacción de polimerización, misma que fue interrumpida al cabo de 7 horas. Se formaron películas del nanocompuesto obtenido para análisis de IR y TEM, utilizando una dilución, partiendo de una solución al 2% de polímero (p/p).

3.3.- Evaluación de las propiedades antibacterianas del nanocompuesto.

1 ml de una dilución de la bacteria *Staphylococcus aureus* (2 D.O.), fueron adicionados a 100 ml de un medio de crecimiento suplementado con el nanocompuesto al 2% (p/p), hasta llegar a obtener un medio de crecimiento de 0, 1, 3 y 5 ppm de nanopartículas de plata. La velocidad de crecimiento bacteriano fue determinada por la medición de la absorbancia a 600 nm cada hora, en un espectrofotómetro de UV-vis.

4.- Resultados y discusión

4.1.- Síntesis de nanopartículas de plata.

4.1.2- Efecto de la concentración y temperatura.

Los espectros de absorción ultravioleta de las soluciones de AgNp obtenidas a 25 °C y a 45 °C, presentaron un pico alrededor de los 400 nm aproximadamente, lo cual indica la presencia de nanopartículas cuasiesféricas en la solución. Las AgNp obtenidas a 25 °, mostraron tamaños de 80 nm para bajas concentraciones de AgNO₃ ([Ag] < 20 mM) y de hasta 15 nm de diámetro máximo para una concentración menor a 50 mM (Figura 1a). Por otro lado, la intensidad en la coloración amarillo-rojiza de las soluciones de AgNp obtenidas a una temperatura de 45 °C, fue mucho más tenue en comparación con la obtenida a 25°C lo que indica que la reacción es mas lenta. Los diámetros máximos de las nanopartículas a esta temperatura fue de hasta 6 nm aproximadamente (Figura 1b). Sin embargo, al dejar esta solución en reposo a temperatura ambiente, se observó un incremento en la intensidad de la coloración y la formación de un precipitado color negro al cabo de 4 días. La imagen TEM de las nanopartículas presentes en la solución remanente, mostraron un diámetro máximo de 2 nm (Figura 1c), mientras que partículas presentes en el precipitado presentaron diámetros de hasta 150 nm.

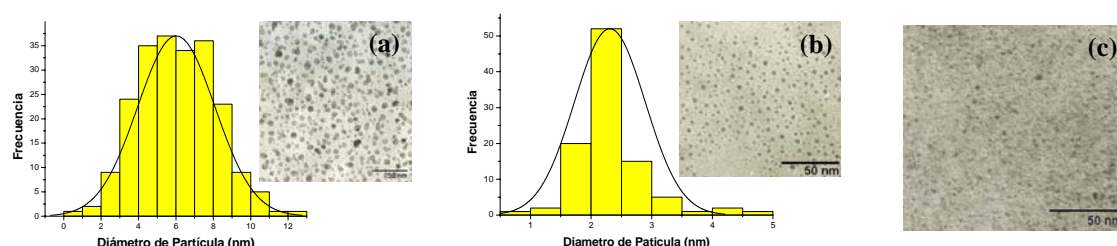


Figura 1. UV e Imagen TEM de las nanopartículas de plata obtenidas a temperatura ambiente (a) y 45 °C (b) con su correspondiente distribución de tamaño. (c) solución remanente a 45 °C.

El cambio de color y la formación de partículas de gran tamaño, se explica por el cambio de la velocidad de reducción de las sales de plata remanentes; es decir, al regresar a la temperatura ambiente la reacción se acelera y forma AgNp grandes a partir de las nanopartículas de 6 nm ya formadas. La presencia de nanopartículas de 2 nm, se debe a la temprana estabilización de las AgNp formadas a partir de la reducción de las sales de plata remanente.

Se sabe que el incremento de temperatura favorece la formación de un complejo más estable entre las sales de plata y el surfactante SDS, lo que provoca que la reacción de reducción se lleve a cabo lentamente; pero dicho complejo se desestabiliza a la temperatura ambiente, favoreciendo una reacción de reducción más rápida [3].

La velocidad de reacción y la forma de las AgNp pueden ser afectado por otros factores. Por ejemplo, al efectuar la reducción de sales de plata en presencia de luz ($\lambda = 265 \text{ nm}$ y 365 nm s,r) a $T=25^\circ\text{C}$, se observó la aparición de AgNp con morfología triangular. Así mismo, se observó la aparición de AgNp de diversas morfologías con tamaño superior a los 50 nm, si la reacción de síntesis se realiza en presencia del monómero acrilamida.

4.2.- Estabilidad de las nanopartículas de plata en la matriz polimérica.

Un estudio de infrarrojo del nanocompuesto, no mostró cambios en el desplazamiento de las bandas debidas a los grupos funcionales del polímero con respecto a un polímero sin nanopartículas, indicando así que no existen interacciones con el grupo amido de la cadena polimérica. Esto contrasta con los estudios reportados para el sistema AgNp – poliácridamida, se evidenció la interacción con el grupo amido del polímero [4] por medio de IR. Para explicar la asociación de las AgNp con el polímero nos referimos a los trabajos de Volpert; este autor realizó estudios de la absorción de polímeros modificados hidrofobicamente sobre la superficie de partículas minerales, planteando que las interacciones de la superficie con los segmentos hidrófobos del polímero, son mucho más fuertes con respecto a los grupos amido [2]. Esto explica porque no se observa ninguna interacción de las AgNP con los grupos amido y el porque las AgNP permanecen adheridas en la matriz polimérica, aún cuando el polímero es sometido a exhaustivos lavados por precipitación (Figura 2.c-d). La Figura 2.e, muestra una imagen TEM de una película de este nanocompuesto, en la que se observa como las AgNP están aun envueltas en la matriz del polímero.

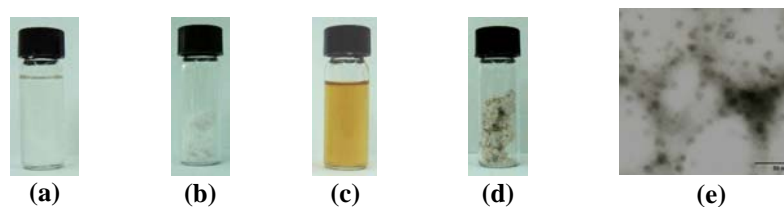


Figura 2. Nanocompuestos obtenidos por polimerización micelar. (a) Copolímero asociativo de referencia en su forma hidratada. (b) forma sólida. (c) Nanocompuesto al 2% (p/p). (d) Nanocompuesto forma sólida. (e) Imagen TEM de las nanopartículas envueltas en la matriz de polímero.

4.3.- Propiedades antimicrobianas del nanocompuesto.

El nanocompuesto mostrado en la Figura 2c, fue utilizado en pruebas bacteriológicas para determinar su capacidad inhibitoria. La Figura 3, muestra una cinética de crecimiento, donde es posible apreciar un marcado descenso del crecimiento de la bacteria, al incrementar la concentración de AgNp presentes en el medio. Lo anterior, muestra la acción inhibitoria al crecimiento de microorganismos.

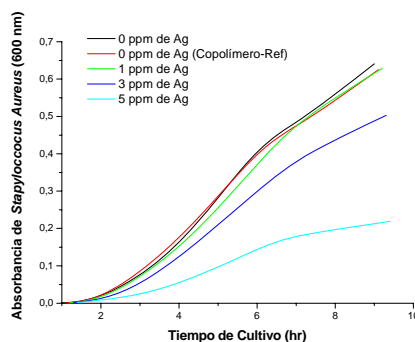


Figura 3. (a) Dinámica de crecimiento de la bacteria *S. aureus* bajo la presencia de diferentes concentraciones de nanopartículas de plata.

5.- Conclusiones

La morfología y distribución de tamaños de las AgNp, sintetizadas por este método, se ve influenciado por factores externos como la temperatura y la longitud de onda de la luz a la cual la reacción es sometida. La interacción con los segmentos hidrófobos de la cadena polimérica, puede ser la responsable de la asociación indisoluble de las AgNp en la matriz polimérica. Los nanocompuestos mostraron un marcado efecto inhibitorio al crecimiento de la bacteria *S. aureus*.

6.- Referencias

- [1] Elechiguerra, J. L. Burt, Morones J. R, Bragado A, Gao X, Lara H, Yacaman, J.: *Journal of Nanobiotechnology* 2005, 3: 6-16.
- [2] Volpert, E, Selb, J, Candau F: *Langmuir* 1998, 14, 1870-1879.
- [3] Petit, C, Lixon, P, Pilen, M. P: *J. Phys. Chem.* 1993, 97; 12974-12983.
- [4] Mukherjee, S, Mukherjee M: *J. Phys: Condens. Matter* 18 (2006) 11233-11242.