

Obținerea și utilizarea nanoparticulelor de argint

(Silver Nanoparticles Synthesis and Applications)

(Full text in Romanian)

Ionel POPA¹, Ioana-Maria NICOLA¹, Victoria CEARĂ¹, Cristian BOBOC¹,
Cristiana Alexandra DANEȘ²

¹ ICPE, București, România; ²IMT, București, România

Abstract

The nanoparticles had become, more and more, important for the humankind. The silver is known to be an useful metal for the human organism, it can be effective against a broad range of microorganisms. In this specific article, are presented - synthesis through different methods (physical, chemical and biological approach), the most important properties (optical, antibacterial, physical), also some applications.

Keywords: silver nanoparticles, chemical reduction, approach, ablation, applications

Received: October, 06, 2015

1. Introducere

Având în vedere evoluția, designul, sinteza și manipularea structurii particulelor, cu dimensiuni cuprinse între 1-100 nm, dezvoltarea nanotehnologiilor a deschis noi frontiere fundamentale ale aplicabilității, incluzând sinteza materialelor la scară nano-, exploatarea și utilizarea proprietăților fizico-chimice și optoelectronice. Nanotehnologiile devin din ce în ce mai importante în diferite domenii, cum ar fi: sănătate, protecția mediului, cosmetică, alimentație, electronică, mecanică, energetică, aerospațial, medicamente, optoelectronică, catalizatori, emițători de lumină, tranzistori, reproducere de materiale grafice, dispozitive optice neliniare, aplicații fotoelectrochimice etc. [1].

Înainte de anii 1980, interesul științific și practic al nanoparticulelor de argint (Ag) s-a datorat posibilității folosirii acestora ca suport de dispersie pentru consolidarea semnalelor moleculelor organice în spectroscopia Raman [2, 3]. De asemenea, agenții antibacterieni (ex. Colargol) pe bază de Ag coloidal s-au dovedit a fi foarte eficienți în medicină.

Studiile fundamentale puse în practică în anii 1980-1990 au arătat că nanoparticulele de Ag dețin o combinație rară de proprietăți, proprietăți optice unice asociate cu rezonanța plasmonilor de suprafață, suprafețe bine dezvoltate, activitate catalitică, capacitate electrică bună a dublului strat electric etc. [4]. Din aceste motive, nanoparticulele servesc drept material în dezvoltarea noii generații de componente electronice, optice și a dispozitivelor senzoriale. În ultimii 20 de ani, trendul realizării miniaturizărilor și necesitatea modernizării proceselor tehnologice au condus la apariția de publicații științifice dedicate sintezelor și proprietăților nano-

particulelor de Ag. În prezent, sinteza lor reprezintă o ramură foarte activă de dezvoltare a chimiei coloidale.

Deși nanoparticulele de Ag au proprietăți optice excelente și dețin abilitatea unică de a amplifica semnalele în spectroscopia de fluorescență și spectroscopia Raman [5-7], particulele de aur (Au) au aplicații științifice și practice pe scară mai largă datorită rigidității și a sintezei lor mai simple [8]. Pe de altă parte, nanoparticulele de Ag nestabilizate într-un mod adecvat suferă o oxidare rapidă și o ușoară agregare în soluție, ceea ce complică utilizarea în domeniul senzorilor și al instrumentelor optice. Ag este mai reactiv decât Au, iar ca o consecință, trebuie elaborate în primul rând metodele de sinteză și de stabilizare a nanoparticulelor cu distribuție îngustă a dimensiunilor. Bine-cunoscuta problemă a cuplării sintezei nanoparticulelor cu prepararea unui modificador de suprafață corespunzător este un obstacol de neînving în producția și stabilizarea nanomaterialelor și a aplicațiilor lor ulterioare [9].

2. Metode de obținere

2.1. Abordare fizică

Cele mai importante abordări fizice includ procesele evaporare-condensare și ablație laser. Numeroase nanoparticule de metal cum ar fi: Ag, Au, sulfitul de plumb (Pb), sulfitul de cadmiu (Cd) și fulerenele au fost sintetizate în prealabil folosind aceste procese. Absența solventului din învelișurile de material și uniformitatea distribuției nanoparticulelor sunt avantajele abordării fizice în comparație cu procesul chimic. Sinteza fizică a nanoparticulelor de Ag folosind cuptorul tubular la presiune atmosferică are câteva dezavantaje. De exemplu, cuptorul tubular ocupă un spațiu mare, consumă energie multă încălzind temperatura din mediul apropiat sursei material și necesită destul

timp pentru atingerea stabilității termice. În plus, un cuptor tubular tipic necesită putere de consum mare (de câțiva KW) și un timp de preîncălzire de câteva zeci de minute pentru a atinge o temperatură optimă. S-a demonstrat că nanoparticulele de Ag ar putea fi sintetizate cu ajutorul unui mic cuptor ceramic cu sursă locală de încălzire. Vaporii pot răci cu o rată corespunzător de rapidă, deoarece gradientul de temperatură din vecinătatea suprafeței cuptorului este foarte abrupt în comparație cu cel al cuptorului tubular. Aceasta face posibil formarea de nanoparticule mici în concentrații mari. Această metodă fizică poate fi utilă ca un generator de nanoparticule pentru experimentele de durată ale studiilor referitoare la inhalarea toxicității și ca un dispozitiv de calibrare pentru echipamentul de măsurare a nanoparticulelor.

Nanoparticulele de Ag ar putea fi sintetizate prin ablația cu laser a materialelor metalice, în soluție. Eficiența ablației și caracteristicile nanoparticulelor de Ag produse depind de mulți factori, cum ar fi: lungimea de undă a laserului ce influențează sarcina metalică, durata pulsațiilor laserului (în regim de femto-, pico-, nanosecunde), fluxul laserului, timpul de ablație și eficacitatea mediului lichid, în absența sau în prezența tensidelor. Un avantaj important al tehnicii ablației laser, comparativ cu alte metode, este evidențiat prin absența reactivilor chimici din soluții. De aceea, metalele coloidale pure și necontaminate pentru aplicațiile viitoare se pot prepara pe baza acestei tehnici. Nanosferoizii (20-50 nm) au fost sintetizați prin ablația laser (în apă) cu pulsații laser în femto-secunde la 800 nm. Eficacitatea formării și mărimea particulelor coloidale au fost comparate cu particulele coloidale obținute prin pulsații laser la nanosecunde. S-a descoperit că eficiența ablației la femto-secunde în apă a fost mai mică față de cea în aer, în timp ce, în cazul pulsațiilor la nanosecunde, eficiența ablației este similară și în cazul apei și în cazul aerului.

2.2. Abordare chimică

Cea mai întâlnită abordare pentru sintetizarea de nanoparticule de Ag este reducerea chimică cu agenți reducători organici sau anorganici. În general, diferiți agenți reducători cum ar fi citratul de sodiu, ascorbatul ($C_6H_8O_6$), bromohidru de sodiu ($NaBH_4$), hidrogenul elementar, procesul poliolic, reactivii Tollens, N,N-dimetilformamida (DMF) și polietilenglicolul (PEG) se folosesc pentru reducerea ionilor de Ag în soluții apoase sau neapoase. Agenții reducători menționați mai sus reduc ionii de Ag (Ag^+) și conduc la formarea argintului metalic (Ag^0), care este urmat de aglomerarea în cluster oligomeric. Acești clusteri, în final, conduc la formarea particulelor de Ag coloidal. Este important să se folosească agenți de protecție pentru a stabiliza nanoparticulele dispersate în timpul preparării nanoparticulelor de

metal și pentru a proteja nanoparticulele care pot fi absorbite sau prinse pe suprafețele nanoparticulelor, evitând aglomerarea. Prezența tensidelor ce cuprind funcționalități (tioli, amine și alcooli) pentru a interacționa cu suprafețele particulelor pot stabiliza creșterea particulelor, le pot proteja de la sedimentare, aglomerare sau pot împiedica pierderea proprietăților de suprafață. Compușii polimerici (polivinilalcool, polivinilpirolidonă, polietilenglicol, acid polimetacrilic și polimetilmacrilat) au fost declarați ca fiind agenți de protecție foarte eficienți în procesul de stabilizare a nanoparticulelor.

Nanoparticulele uniforme și cu mărime controlată pot fi sintetizate folosind tehnicile de micro-emulsie. Prepararea nanoparticulelor în sisteme organice apoase bifazice se bazează pe separarea spațială (inițială) a reactanților (metalul precursor și agentul de reducere) în două faze nemiscibile. Interfața dintre cele două lichide și intensitatea interfaței de transport între cele două faze care este mediată de o sare cuaternară de alchil-amoniu, afectează rata interacțiilor dintre precursorii metalici și agenții de reducere. Clusterii metalici formați la interfață sunt stabiliizați datorită suprafeței lor învelită cu molecule stabilizatoare, având loc în mediul apos nepolar, iar acesta fiind transferat în mediul organic de transportator interfațial. Cel mai mare dezavantaj al acestei metode este folosirea solvenților organici foarte periculoși. Cantitățile mari de tenside și de solvenți organici trebuie separați și îndepărtați de produsul final.

O metodă de sinteză simplă și eficientă ar fi fotoreducerea UV-inițiat, aceasta se folosește la sinteza nanoparticulelor de Ag în prezența citratului de Na, a polivinilpirolidonei, a acidului poliolic și a colagenului. De exemplu, Huang și Yang (2008) au obținut nanoparticule de argint prin fotoreducerea azotatului de argint în substanțe anorganice ($Na^{+0.7} [Si_8 Mg_{5.5} Li_{0.3} H_4 O_{24}]^{-0.7}$) stratificate pe care le-au folosit ca agent de stabilizare împotriva agregării nanoparticulelor. Proprietățile nanoparticulelor obținute au fost studiate ca o funcție de timp a iradierii UV. Distribuția bimodală granulometrică și nanoparticulele cu o mărime relativ mare au fost obținute după ce au fost iradiate UV în 3 ore. Irradiațiile suplimentare au condus la dezintegrarea nanoparticulelor în mărimi mai mici cu un mod unic de distribuție până când s-a obținut o dimensiune relativ stabilă și de sciziune.

Particule de Ag la mărimi nano- cu dimensiunea medie de 8 nm se produc prin reducere fotoindusă, folosind sulfonatul de polistiren sau hidroclorhidul de polialilamină utilizând capsulele polielectrolite pe post de microreactoare. De asemenea, s-a demonstrat că această metodă ar putea fi folosită pentru a transforma nanosferele de argint în nanoprisme cu lungimea marginilor dorită situată între 30-120 nm.

Prin metoda electrochimică este posibilă controlarea mărimii particulei prin ajustarea parametrilor electrolizei. Acest procedeu îmbunătățește omogenitatea nanoparticulelor de Ag prin schimbarea compoziției soluției electrolite.

Nanoparticulele de Ag pot fi sintetizate folosind o varietate de metode de iradiere. Iradierea laser a unei soluții de sare de Ag (aq) și tenside poate produce nanoparticule de Ag cu formă bine definită și distribuție granulometrică.

Sinteza asistată cu microunde este o altă metodă promițătoare pentru nanoparticulele de Ag. S-a raportat faptul că nanoparticulele de Ag pot fi sintetizate prin această metodă implicând carboximetilceluloza de sodiu ca agent reducător și stabilizator. Mărimea particulelor rezultante depinde de concentrația de carboximetilceluloză de sodiu și concentrația nitrului de argint. Nanoparticulele produse sunt uniforme și stabile (la temperatura camerei, timp de 2 luni fără să aibă vreo schimbare vizibilă). Producerea de nanoparticule de Ag în prezența granulelor de platină (Pt), polivinilpirolidină și etilenglicol au fost, de asemenea, raportate. În plus, amidonul a fost introdus ca un șablon și ca agent de reducere pentru sinteza nanoparticulelor de Ag cu dimensiunea medie de 12 nm, folosind metoda asistată cu microunde. Funcțiile amidonului (șablon) previn agregarea nanoparticulelor de Ag deja produse.

Prin metoda polizaharidelor, nanoparticulele de Ag sunt preparate folosind apa ca un solvent ecologic, iar polizaharidele ca un agent reducător /protector. De exemplu, sinteza nanoparticulelor de Ag a fost dusă la bun sfârșit cu ajutorul amidonului ca agent protector și b-D-glucoza ca agent reducător într-un sistem ușor încălzit. Interacțiile de legătură între amidon și nanoparticulele produse sunt slabe și ar putea fi reversibile la temperaturi înalte, permițând separarea nanoparticulelor sintetizate.

O metodă de sinteză recentă este reprezentată de un proces direct și simplu, metoda Tollens. Este o metodă de sinteză pentru nanoparticulele de Ag cu mărime controlată. Această tehnică de sinteză include reducerea $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ (reactiv Tollens) cu o aldehydă. În procedura modificată, ionii de Ag sunt reduși de zaharide în prezența amoniacului, rezultând pelicule de nanoparticule de Ag (50-200 nm), argint coloidal (20-50 nm) și nanoparticule de diferite forme. Prin această metodă, concentrația amoniacului și natura agenților de reducere joacă un rol important în controlul dimensiunilor și al morfologiei nanoparticulelor. S-a descoperit că din cea mai mică concentrație de amoniac s-a obținut cea mai mică dimensiune. Glucoza și cu cea mai mică concentrație de amoniac (5 mM) au fost identificate în cea mai mică particulă cu mărimea de aproximativ 57 nm cu o absorbantă intensă maximă a suprafeței plasmonilor la 420 nm. O creștere a

concentrației amoniacului de la 0,005 M la 0,2 M, a condus la o creștere simultană a dimensiunilor particulelor și la polidispersare. Nanoparticulele de Ag cu dimensiuni controlate au fost sintetizate prin reducerea reactivului $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ cu glucoza, galactoza, maltoza și lactoza. Sinteza nanoparticulelor de Ag a fost efectuată la diferite concentrații de amoniac (0,005-0,20 M) și la un pH bazic (11,5-13) rezultând particule de dimensiuni cuprinse între 25-450 nm. Dimensiunea particulei se mărește odată cu mărirea cantității de amoniac. Datorită modificării structurii agentului de reducere (mono și dizaharide) și a pH-ului (particulele obținute la pH=12,5 sunt mai mari decât cele obținute la 11,5) se modifică mărimea particulei, polidispersitatea scade odată cu pH-ul. Nanoparticulele produse au fost stabilizate și protejate de polisorbit 80 ($\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$), lauril sulfat de sodiu /dodecil sulfat de sodiu (SDS, $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$), polivinilpirolidona (PVP 360).

Nanoparticulele de Ag, Au, Pt, Pd (paladiu) se pot produce la temperatura camerei ca un rezultat al simplei combinări a ionilor metalici corespunzători cu polioxometalații reduși (agenți de reducere, agenți de stabilizare).

2.3. Abordare biologică

În ultimii ani, dezvoltarea metodelor eficiente ale chimiei durabile implicând reducători naturali și agenți de stabilizare pentru prepararea nanoparticulelor de Ag cu forma și mărimea dorită, au devenit o preocupare majoră a cercetătorilor. Metodele biologice pot fi folosite pentru sintetizarea nanoparticulelor de Ag fără a folosi nici un fel de substanțe scumpe, dăunătoare și toxice. Bioreducerea ionilor metalici prin combinații ale biomoleculilor găsite în extractele din anumite organisme (enzime /proteine, aminoacizi, polizaharide și vitamine). S-au efectuat multe studii referitoare la sinteza nanoparticulelor de Ag folosind cu succes organisme (microorganisme și sisteme biologice). Spre exemplu s-a demonstrat sinteza bioreductivă a nanoparticulelor de argint folosind *F. Oxysporum*.

2.3.1. Sinteza nanoparticulelor de Ag din bacterii

Pot fi sintetizate nanoparticule de Ag foarte stabile (40 nm) prin bioreducerea ionilor de Ag (aq) cu ajutorul unei culturi de bacterii supranatante nepatogene, *Bacillus licheniformis*. Pe deasupra, nanocristalele de Ag bine dispersate (50 nm) au fost sintetizate folosind această bacterie. Saifuddin și echipa sa, au descoperit o nouă metodă pentru sinteza nanoparticulelor. Această abordare se realizează prin combinarea unor culturi supranatante (*B. Subtilis*) cu metoda iradierii cu microunde în apă. Aceștia au descris biosinteza extracelulară a nanoparticulelor de Ag, utilizând supranatanții *B. Subtilis*, dar în loc să crească viteza de reacție și să reducă agregarea nanoparticulelor, ei au folosit radiația cu

microunde, care ajută la încălzirea uniformă în jurul nanoparticulelor.

2.3.2. Sinteza nanoparticulelor de Ag din fungi (ciuperci)

Nanoparticulele de Ag (5-50 nm) pot fi sintetizate extracelular folosind *Fusarium oxysporum*, fără vreo evidență a floclării particulelor chiar după o lună de la reacție. Stabilitatea pe termen lung a soluției pe care o dau nanoparticulele se poate datora stabilizării nanoparticulelor de Ag de către proteine. Morfologia nanoparticulelor variază odată cu forma, în general, sunt sferice și ocazional pot fi observate la micrografie și forme triunghiulare.

S-a descoperit că nanoparticulele de Ag interacționează puternic cu proteinele, incluzând citogromul C. Această proteină ar putea să se formeze singură pe suprafața coloidului de Ag redus în prezență de citrat.

Nanoparticule de Ag stabile pot fi obținute folosind *Aspergillus flavus*. Aceste nanoparticule sunt stabile în apă mai bine de 3 luni fără nici o agregare semnificativă datorită liantului de suprafață al materialelor stabilizate secretate de fungi. Biosinteza extracelulară a nanoparticulelor de Ag la care s-a folosit *Aspergillus fumigatus* (ciuperci saprofite omniprezente) a fost investigată în 2006 de Bhainsa și D'souza. Rezultatul dat de microscopul TEM (Transmission Electron Microscopes) a expus nanoparticulele de Ag bine dispersate și cu mărimi variabile, majoritatea având formă sferică și doar câteva cu formă triunghiulară. Comparativ cu biosinteza intracelulară a nanoparticulelor, sinteza extra-celulară ar putea fi recunoscută ca fiind o metodă simplă dar și profitabilă datorită etapei secundare a bioprocesului. Aceasta se referă la partea în care masa de celule din etapa I ajunge să satisfacă cerințele de calitate și puritate ale biomasei.

2.3.3. Sinteza nanoparticulelor din plante

Extractul de *Camellia sinensis* (ceai verde) a fost folosit ca un agent reducător și stabilizator pentru biosinteza nanoparticulelor de Ag în soluții apoase și în condițiile mediului ambiant [18]. S-a observat că atunci când cantitatea de extract *C. Sinensis* a crescut, nanoparticulele rezultate erau relativ mai mari, late și mai sferice. Biomoleculele de tipul acizilor fenolici (ex: cafeina, teofilina) prezente în extractul de *C. Sinensis* sunt responsabile pentru formarea și stabilizarea nanoparticulelor de argint [19]. Extractele din frunzele ceaiului negru sunt de asemenea folosite în producerea nanoparticulelor de Ag, nanoparticulele sunt stabile și au forme diferite (sfere, trapezoide, prisme, tije). Polifenolii și flavonoidele par a fi responsabile pentru biosintezele acestor nanoparticule.

2.4. Sinteze ale nanoparticulelor de argint

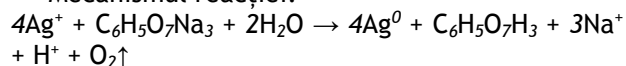
Nanoparticulele de argint pot fi sintetizate prin diferite metode: biologice, chimice, electro-

chimice [10,11], radiații- γ [10,12], fotochimice [10,13], prin ablație laser etc. Cea mai cunoscută metodă este obținerea coloizilor de Ag prin reducerea chimică a sărurilor de argint cu ajutorul citratului de sodiu ($C_6H_5O_7Na_3$) sau a borohidruirii de sodiu ($NaBH_4$). Această metodă este simplă, dar trebuie să fie efectuată cu mare grijă pentru a obține coloizi reproductibili și stabili. Mărimea particulei este influențată de: temperatura soluției, concentrația sărurilor metalice, agentul reducător și durata reacției.

Nanoparticulele de argint sunt preparate prin metoda reducerii chimice. Toate soluțiile sunt preparate în apă distilată.

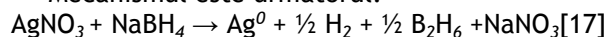
Metoda A: 50 ml de azotat de argint ($AgNO_3$) soluție 0,001 M se încălzesc până la fierbere utilizând plita cu agitator magnetic. Peste soluția de azotat de argint se adaugă, picătură cu picătură, 5 ml de 1 % citrat trisodic, sub agitare continuă. Soluția se încălzește până când virajul culorii este evident (brun-gălbui). Apoi se scoate de pe dispozitivul de încălzire și se agită până când se răcește, ajungând aproape de temperatura camerei [10].

Mecanismul reacției:



Metoda B [15,16]: Într-un pahar Erlenmayer, prevăzut cu dispozitiv de agitare, în care se află 30 ml de borohidruură de sodiu 0,002 M ($NaBH_4$), se introduce o bară magnetică. Paharul este pus într-o baie de gheață. Se amestecă și se răcește lichidul aproximativ 20 de minute. Sub agitare continuă, se picură 2 ml de $AgNO_3$ 0,001 M peste soluția $NaBH_4$ cu aproximativ 1 picătură pe secundă. Agitarea se oprește de îndată ce s-a adăugat tot $AgNO_3$. Un strat de anioni borohidruură absorbiți pe suprafața nanoparticulelor păstrează nanoparticulele separate.

Mecanismul este următorul:



Se transferă o mică porțiune de soluție într-o eprubetă, adăugarea câtorva picături de clorură de sodiu ($NaCl$) 1,5 M, face ca suspensia să se îngălbenească (datorită absorbției la 386 nm), apoi capătă culoarea cenușie îndată ce nanoparticulele au agregat. Într-o altă eprubetă se transferă o altă porțiune de soluție și se adaugă o picătură de polivinilpirolidonă 0,3 % (polividonă, PVP). Adăugarea unei cantități mici de PVP va preveni agregarea, deci adăugarea soluției de $NaCl$ nu are nici un efect asupra culorii suspensiei.

3. Caracterizarea nanoparticulelor

3.1. Proprietăți Optice

Una din proprietățile nanoparticulelor de Ag este utilizarea acestora ca un component funcțional în diferite produse și senzori. Nanoparticulele de Ag sunt extraordinar de eficiente în absorbția și difuzia luminii spre deosebire de alți pigmenți sau vopsele; culoarea

depinzând de mărimea și forma particulelor.

Interacția puternică a nanoparticulelor de Ag cu lumina are loc datorită conducției electronice de la suprafața metalului sub influența unor oscilații excitate de lumină la lungimile de undă specificate (prezentată în fig. 1).

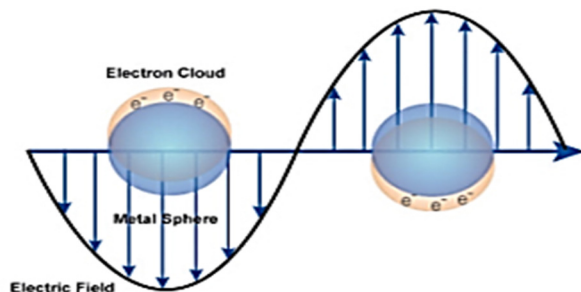


Figura 1. Influența asupra nanoparticulelor de Ag

Cunoscută sub numele de rezonanța plasmonilor de suprafață (RPS), această rezonanță rezultă din proprietățile neobișnuite de absorbție și difuzie ale luminii.

De fapt, nanoparticulele de Ag pot avea o extincție eficientă (difuzie+absorbție) cu secțiunile transversale chiar de 10 ori mai mari decât secțiunile transversale fizice. Difuzia puternică a secțiunii transversale permite ablațiilor sub 100 nm să poată fi vizualizate cu un microscop convențional (Zeiss). Când nanoparticulele de Ag sunt iluminate la 60 nm cu o lumină albă, ele apar ca niște punctulețe albastre strălucitoare pe un fundal negru (fig. 2).

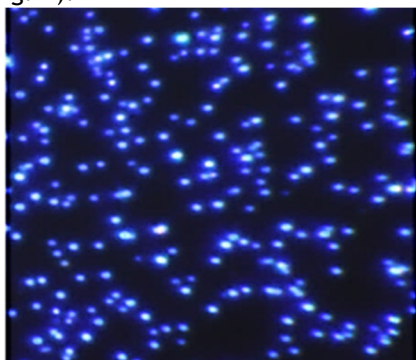


Figura 2. Nanoparticule de Ag iluminate cu lumină albă

Lumina albastră se datorează peak-urilor la 450 nm în RPS (rezonanța plasmonilor de suprafață). O proprietate unică a nanoparticulelor sferice de Ag este că aceste lungimi de undă ale peak-urilor în RPS se pot schimba de la 400 nm (lumină violet) la 530 nm (lumină verde) prin schimbarea mărimii particulei și indexului de refracție în apropierea suprafeței particulei. Chiar și cele mai mari schimbări ale lungimii de undă ale peak-urilor din RPS în afara regiunii IR a spectrului electromagnetic pot fi realizate prin producerea de nanoparticule sub formă de plăci sau tije [18].

3.2. Proprietăți antibacteriene

Proprietățile antibacteriene ale Ag metalic sunt cunoscute încă din timpurile străvechi. În

concentrații mici, Ag este sigur pentru celulele umane, dar letal pentru majoritatea bacteriilor și virusurilor de aceea este folosit ca dezinfectant al apei, al mâncării din viața de zi cu zi și un controlor al infecțiilor în medicină [19].

Până astăzi, proprietățile antimicrobiene și antivirale ale nanoparticulelor de Ag au fost amănunțit studiate [20-27]. Este puțin probabil ca microorganismele să dobândească rezistență la Ag prin mutații, deoarece ionii de Ag atacă un număr mare de proteine dintr-o celulă [28-30]. Această proprietate valoroasă a devenit din ce în ce mai importantă datorită creșterii numărului de specii de bacterii patogene care sunt rezistente la antibioticele cu spectru îngust [31].

Proprietățile bactericide ale Ag metalic sunt asociate cu oxidarea lentă și eliberarea de ioni de Ag⁺ în mediu; prin urmare, sună promițător să se folosească medicamente cu nano-Ag ca o clasă specială de agenți biocizi. Datorită suprafeței bine dezvoltate, nanoparticulele oferă efecte antibacteriene puternice, care asigură contactul maxim cu mediul. De asemenea, ele sunt suficiente de mici și capabile să penetreze membrana celulară pentru a afecta procesul intracelular din interior.

3.3. Proprietăți fizice

3.1.1. Dimensiuni

Proprietățile unice ale nanoparticulelor se datorează dimensiunilor mici. Indiferent de constituția chimică, toate nanoparticulele au rapoartele de suprafață/volum relativ mari (vezi tabelul 1).

Tabelul 1. Rapoartele suprafață/volum în funcție de diametrele nanoparticulelor

Nr. crt.	Diametrul nanosferei (nm)	Aria suprafeței (nm ²)	Volum (nm ³)	Raportul dintre suprafață și volum
1	10	314	523	0,60
2	20	1.260	4.190	0,30
3	30	2.830	14.100	0,20
4	40	5.030	33.500	0,15
5	50	7.850	65.500	0,12
6	60	11.300	113.000	0,10
7	70	15.400	180.000	0,09
8	80	20.100	268.000	0,08
9	90	25.400	382.000	0,07
10	100	31.400	523.600	0,06

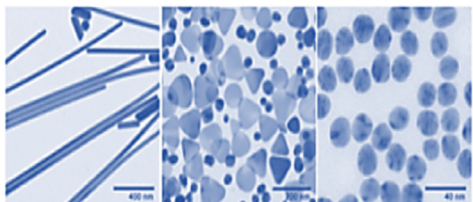
Natura suprafeței domină multitudinea de proprietăți fizice cum ar fi solubilitatea și stabilitatea.

Pentru aplicațiile catalitice sunt importante rapoartele dintre suprafața și volumul nanoparticulelor. Proprietățile reale ale Ag sunt diferite la scară nano, de exemplu, din rezonanța plasmonică a nanoparticulelor de Ag sferice rezultă abilitatea particulei de a împrăști lumina vizibilă.

3.3.2. Formă și cristalinitate

Nanoparticulele pot avea diferite mărimi și forme, acestea depinzând de metoda prin care au

fost obținute. Sferice, tije, firele, plăcile de Ag pot fi sintetizate prin diferite metode. Formele tipice anizotrope rezultă în prezența unui polimer stabilizator ce se leagă preferențial la una din fețele cristalului și rezultă într-o singură direcție a sa, dezvoltându-se mai rapid decât altele. Cu toate acestea, chiar și nanoparticulele de Ag "sferice" pot avea o gamă largă de forme și mărimi, așa cum sunt prezentate în fig.3.

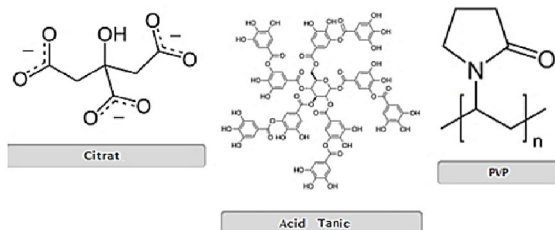


EM imagine a Sprix nanofire de Ag /TEM imagine a Sprix nanoplacilor de Ag /TEM imagine a NanoXact nanopere de A

Figura 3. Nanoparticule de Ag sferice

3.3.3. Suprafață

În soluție, moleculele se asociază cu suprafața nanoparticulelor, iar aceste molecule legate de suprafață stabilesc un strat dublu de sarcină care previne agregarea nanoparticulelor. NanoXact și nanoparticulele de argint Biopure sunt acoperite cu citrat, acid tanic, sau PVP, ale căror formule sunt:



Citratul se asociază slab cu suprafața nanoparticulelor. Acesta este adesea folosit deoarece ca agent slab de plafonare asigură stabilitatea pe termen lung și este ușor de deplasat de o serie de alte molecule, inclusiv tioli, amine, polimeri, anticorpi și proteine.

Acidul tanic este un ligand multidentat care poate fi înlocuit cu mai multe molecule care conțin tiol. Acidul tanic este adesea folosit ca un agent de plafonare în aplicații unde sunt necesare concentrații ridicate ale particulelor.

Polivinilpirolidona (PVP) este un polimer care se leagă puternic de suprafața nanoparticulelor de argint. Acesta oferă o stabilitate mai mare decât agenții de plafonare (citratul sau acidul tanic), dar este mult mai dificil de înlocuit (deplasat).

Suprafața nanoparticulelor este dinamică și este puternic influențată de mediul local. Condițiile diferite vor afecta particulele în moduri diferite. Cataliza saturată cu sare va prăbuși stratul dublu și va produce agregarea nanoparticulelor. Proteinele și alte biomolecule se vor asocia adesea și se vor stabili cu particulele. Atunci când se lucrează cu nanoparticule trebuie să se anticipeze schimbările la suprafață. De exemplu, atunci când

nanoparticulele urmează să fie adăugate în soluțiile utilizate "in vitro" și experimentele *in vivo*, cel mai bine este de a expune particulele la o soluție de sare care conține componente proteice, apoi să se adauge sare pentru a aduce soluția până la condiții izotonice. Proteina se leagă de suprafața particulelor, iar suspensia rămâne stabilă. Dacă nanoparticulele se adaugă direct într-o soluție tampon, particulele pot agrega înainte să aibă loc stabilizarea proteinei.

3.3.4. Stabilitatea

Prevenirea agregării nanoparticulelor poate fi foarte dificilă în funcție de aplicație. Nanoparticulele fie au sarcina stabilizată fie sunt steric stabilizate. Pentru particule cu sarcina stabilizată, potențialul zeta reprezintă o măsură de stabilitate a particulei. De obicei, nanoparticulele cu potențial zeta mai mare sau mai mic de 20 mV prezintă forțe de respingere electrostatică suficiente pentru a rămâne stabile în soluție. Cu toate acestea, este important să se țină cont de faptul că suprafața leagă moleculele pe nanosferele monodispersate și neaglomerate, numite NanoXact. Acestea sunt distribuite de nanoComposix, concentrația argintului fiind de 0,02 mg/ml, iar particulele sunt disponibile cu diametre cuprinse între 5 nm și 100 nm împreună cu citrat, acid tanic și suprafețe PVP.

Nanoparticulele de argint (Biopure) sunt ușor de deplasat, iar potențialul zeta este foarte receptiv la alte molecule sau la alți contaminanți din soluție. Vârful nespălat al unei pipete poate introduce suficientă materie capabilă să deplaseze moleculele legate ionic (stabilizate) și să destabilizeze particulele. Nanoparticulele de argint sunt sensibile la lumină (în special, ultraviolete) și ar trebui să fie stocate la întuneric. Soluțiile puternic acide sau bazice, pot crește viteza de dizolvare a nanoparticulelor într-o formă ionică care poate placa părțile laterale ale containerului sau le pot redepozita deasupra nanoparticulelor deja existente, schimbând diametrul mediu și distribuția dimensiunilor.

Datorită proprietăților optice unice ale nanoparticulelor de argint, stabilitatea particulei poate fi urmărită cu exactitate în spectroscopia UV-Vizibil (proprietățile optice).

3.3.5. Chimia suprafeței și funcționalizarea nanoparticulelor

Nanoparticulele de argint pot fi funcționalizate cu o gamă largă de materiale. Polimerii, cum ar fi polivinilpirolidona (PVP) și acidul tanic sunt frecvent utilizați ca agenți de plafonare pentru aplicații ale materialelor din/cu nanoparticule de Ag. Nanoparticulele de Ag utilizate în aplicațiile biologice sunt, de obicei, acoperite cu polietilenglicol (PEG), albumină serică bovină (ASB), sau numeroase alte proteine, peptide, și oligonucleotide. Particulele pot fi funcționalizate

cu molecule care „întorc” sarcina de suprafață a nanoparticulelor. Astfel, dacă sarcina suprafeței nanoparticulelor este încărcată negativ, particulele funcționalizate o întorc la încărcare pozitivă. Particulele pot fi funcționalizate pentru a asigura grupe reactive (de exemplu: amino-, carboxil-) pentru o îmbinare ulterioară. Dioxidul de siliciu, oxidul de aluminiu și dioxidul de titan cu o grosime precisă și controlată pot fi folosite pentru a îngloba particulele, pentru a modifica proprietățile optice, sau pentru a încorpora un strat fluorescent [18].

4. Utilizări ale nanoparticulelor de Ag

Nanoparticulele de Ag prezintă interes deoarece dețin o combinație rară de proprietăți (mărimea și forma depinzând de proprietățile optice, electrice și magnetice) care se regăsesc în aplicabilitățile antimicrobiene, materiale cu biosensor, fibre compozite, materiale criogenice superconductoare, produse cosmetice și componente electronice.

4.1. Utilizarea nanoparticulelor de argint în farmaceutică, în medicină și în stomatologie

Nanoparticulele de argint pot fi utilizate în medicină și farmacie pentru materiale dentare, tratamente de arsuri, acoperirea materialelor din oțel inoxidabil, textile, țesături, și loțiuni de protecție solară.

4.1.1. Utilizarea nanoparticulelor în domeniul farmaceutic

Efectele nanoparticulelor de Ag recent sintetizate au fost investigate pe microorganisme bazându-se pe permeabilitatea pielii și citotoxicitatea în keratinocite umane sub iradiere UV. Nanoparticulele de Ag s-au dovedit a fi foarte stabile, demonstrând eficacitate suficientă de conservare împotriva bacteriilor și a ciupercilor mixte, acestea nepenetrând pielea umană normală. Nanoparticulele de Ag par să fie adecvate pentru utilizarea lor drept conservant în produsele cosmetice [32].

4.1.2. Utilizarea nanoparticulelor în domeniul medical

Ștampilele cu nanoparticule, asemănătoare celor cu cerneală UV puse în cluburile de noapte, ar putea să vindece rănilor pielii mai rapid.

Pentru a observa efectul benefic asupra cicatrizării rănilor cercetătorii au efectuat teste pe șoareci diabetici. În prezent, testele se fac pe șoareci sănătoși și pe porci, deoarece aceștia au o structură a epidermei destul de asemănătoare cu cea umană.

În viitor, cei care vor ajunge la urgențe pentru sutura unei răni, ar putea pleca acasă mai degrabă cu o ștampila vindecătoare impregnată cu nanoparticule de argint [33].

4.1.3. Utilizarea nanoparticulelor în domeniul stomatologic

Microbii ce dau naștere infecțiilor bucale de tipul candidozei ar putea fi distruși de nanoparticulele de argint produse în laborator. Cercetătorii au studiat acțiunea nanoparticulelor de argint prezente în apa de gură și pe fațetele de ceramică, acestea având potențial preventiv asupra infecțiilor cauzate de *Candida*. Aceasta apare în special la persoanele tinere cât și la cele în vârstă și la persoanele cu un sistem imunitar slăbit. Cercetătorii implicați în acest studiu au adăugat nanoparticule de diferite dimensiuni și în diferite cantități în biofilme artificiale orale. Aceștia au constatat că au eficiență indiferent de dimensiunea particulelor. Având în vedere incidența infecțiilor date de *Candida Albicans*, nanoparticulele de argint par a fi o nouă metodă de tratament cu potențial crescut, deoarece ele sunt relativ stabile în mediul lichid. Nanoparticulele de argint vor putea fi utilizate în componența apelor de gură [34].

4. Concluzii

Nanoparticulele de argint au atras atenția cercetătorilor datorită proprietăților unice și aplicabilității dovedite în diverse domenii cum ar fi medicina, cataliza, ingineria textilelor, biotehnologie, științe bioingineresti, electronice, optică, tratarea apelor etc. Mai mult decât atât, nanoparticulele de argint au efecte inhibitoare semnificative asupra agenților patogeni microbieni. De asemenea, sunt utilizate pe scară largă ca agenți antimicrobieni într-o gamă diversă de produse de consum, inclusiv spray-uri pentru îmbărsăzarea aerului, șosete, perne, papuci, șervețele umede, produse cosmetice, detergenți, săpunuri, șampoane, pastă de dinți, filtre de aer și de apă, frigorifice, aspiratoare, reconstrucții osoase, pansamente chirurgicale, mașini de spălat, ambalaje de depozitare a alimentelor și telefoane mobile. Flexibilitatea metodelor sintetice de obținere a nanoparticulelor de argint și simpla încorporare a nanoparticulelor de argint în diferite materiale de stocare au stârnit din ce în ce mai mult interesul cercetătorilor de a investiga mai departe mecanismele efectelor antimicrobiene, antivirale și antiinflamatorii ale acestor nanoparticule.

Există investigații limitate și controlate în legătură cu potențialele toxice ale nanoparticulelor de Ag și se pare că studiile suplimentare pe termen lung (de preferat, cu particule de dimensiuni multiple) au fost și sunt necesare pentru a caracteriza mai bine și pentru a înțelege riscul folosirii acestor particule.

Variatatea metodelor de sinteză biologice, chimice, fizice au fost dezvoltate pentru a obține nanoparticule de argint de diferite forme și mărimi, inclusiv ablație cu laser, iradiere gamma, iradiere

cu electroni, reducere chimică, metode fotochimice, prelucrare cu microunde și descompunerea termică a oxalatului de argint în apă și în etilenglicol și metodele sintetice biochimice. Majoritatea metodelor sunt încă în etapele de dezvoltare, iar problemele des întâlnite implică stabilitatea și agregarea nanoparticulelor, controlul creșterii cristalelor, morfologie, dimensiunea și mărimea de distribuție. Mai mult decât atât, separarea de nanoparticulele produse pentru aplicații suplimentare este încă o problemă importantă. Folosind diferiți agenți reducători și stabilizatori, dimensiunea particulelor și morfologia nanoparticulelor de Ag este controlată. Selecționarea unui mediu prielnic solventului și selectarea de agenți de reducere netoxici, sunt cele mai importante aspecte care trebuie luate în considerare în sinteza „verde” de nanoparticule de argint. În metodele sintetice biologice, s-a arătat că nanoparticulele de argint produse din plante sunt mult mai stabile în comparație cu cele produse din alte organisme. Plantele (în special, extractul de plante) sunt capabile să reducă ionii de argint mai rapid decât ciupercile sau bacteriile. În locul utilizării pe scară largă a metodelor de producție ușoare și sigure, se pot utiliza extractele din plante, ce sunt mult mai bune decât biomasa de plante sau plantele vii.

5. References

- [1] Colvin *et al.*, 1994; Wang and Herron, 1991; Schmid, 1992; Hoffman *et al.*, 1992; Hamilton and Baetzold, 1979; Mansur *et al.*, 1995
- [2] J.A. Creighton, C.G. Blatchford, M.G. Albrecht, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 75 790 (1979)
- [3] P.C., Lee, D. Meisel, J. Phys. Chem. 86 3391 (1982)
- [4] A. Henglein, Chem. Rev. 89 1861 (1989)
- [5] T.A. Taton, C.A. Mirkin, R.L. Letsinger Science 289 1757 (2000)
- [6] Y.C. Cao, R. Jin, C.A. Mirkin, Science 297 1536 (2002)
- [7] J. Zhang, J. Malicka, I. Gryczynski, J.R. Lakowicz, J. Phys.Chem. B 109 7643 (2005)
- [8] G.K. Vertelov, A. Yu Olenin, G.V. Lisichkin Zh. Anal. Khim. 62 903 (2007) a
- [9] A. Yu Olenin, Yu A. Krutyakov, A.A. Kudrinskiy, G.V. Lisichkin, Kolloid. Zh. 70 78 (2008) b
- [10] A. Sileikaite, I. Prosycevas, J. Puiso, A. Juraitis, A. Guobienė (2006), Analysis of Silver Nanoparticles Produced by Chemical Reduction of Silver Salt Solution, Materials Science, Vol. 12, No. 4
- [11] Vorobyova S.A., Lesnikovich AI, Sobal N.S. (1999), Preparation of Silver Nanoparticles by Interphase Reduction Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 152, pp. 375 - 379
- [12] Choi S.H., Zhang Y.P., Gopalan A., Lee K.P., Kang H.D., (2005) Preparation of Catalytically Efficient Precious Metallic Colloids by γ -irradiation and Characterization, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 256, pp. 165-170
- [13] Li Z., Li Y., Qian X.F., Yin J. Zhu Z.K. (2005), A Simple Method for Selective Immobilization of Silver, Nanoparticles Applied Surface Science 250, pp. 109-116
- [14] Tsuji T., Watanabe N., Tsuji M., (2003), Laser Induced Morphology Change of Silver Colloids: Formation of Nano-size Wires Applied Surface Science, 211, pp. 189-193
- [15] Creighton J.A., Blatchford C.G., Albrecht M.G., Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength, J. Chem Soc Faraday Trans II 1979, 75:790-8
- [16] Suh J.S., DiLella D.P., Moskovits M., Surface-enhanced Raman spectroscopy of colloidal metal systems: a two-dimensional phase equilibrium in p-aminobenzoic acid adsorbed on silver, J. Phys Chem 87:1540-4, 1983
- [17] S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, C. Boritz and L. Mulfinger, Synthesis and study of silver nanoparticles, Journal of Chemical Education, 84(2):322-325, 2007
- [18] [Steven J. Oldenburg, NanoComposix, Inc.
- [19] K.I. Batarseh, J. Antimicrob. Chemother. 54 546 (2004)
- [20] M. Yamanaka, K. Hara, J. Kudo Appl. Environ. Microbiol. 71 7589 (2005)
- [21] I.J. Davis, H Richards, P. Mullany Oral Microbiol. Immunol. 20 191 (2005)
- [22] Y. Matsumura, K. Yoshikata, S. Kunisaki, T. Tsuchido, Appl. Environ. Microbiol. 69 4278 (2003)
- [23] L. Balogh, D.R. Swanson, D. Tomalia, G.L. Hagnauer, A.T. McManus Nano Lett. 1 18 (2001)
- [24] A. Melaiye, Z. Sun, K. Hindi, A. Milsted, D. Ely, D.H. Reneker, C.A. Tessier, W.J. Youngs, J. Am. Chem. Soc. 127 2285 (2005)
- [25] P. Podsiadlo, S. Paternel, J.M. Rouillard, Z. Zhang, J. Lee, J.W. Lee, E. Gulari, N.A. Kotov, Langmuir 21 11915 (2005)
- [26] R.W. Sun, R. Chen, N.P. Chung, C.M. Ho, C.L. Lin, C.M. Che, Chem. Commun. 5059 (2005)
- [27] A. Bard, K.B. Holt, Biochemistry 44 13214 (2005)
- [28] S. Silver, FEMS Microbiol. Rev. 27 341 (2003)
- [29] S. Silver, L.T. Phung, G. Silver., J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 33 627 (2006)
- [30] J.L. Clement, P.S. Jarrett, Metal-Based Drugs 1 467 (1994)
- [31] G.D. Wright, Adv. Drug Deliv. Rev. 57 1451 (2005)
- [32] Kokura S., Handa O., Takagi T., Ishikawa T., Naito Y., Yoshikawa T.; Molecular Gastroenterology and Hepatology, Kyoto Prefectural University of Medicine, Japan
- [33] Kit Eaton, Nanoparticle Rubber Stamps Could Help Heal Wounds, aprilie 2011
- [34] C. Sousa, M. Henriques, R. Oliveira - Biofouling, 2011 - Taylor & Francis Antimicrobial central venous catheters: recent advances and strategies; 26 May 2011

Biography



Ionel POPA was born in Păunești-Vrancea (Romania), on March 30, 1950.

He graduated the University Politehnica of București, Faculty of Industrial Chemistry, in 1972.

He received the PhD degree in chemical engineering from Politehnica University of București, Faculty of Industrial Chemistry, in 2005.

He is Senior Researcher for ICPE București (România).

His research interests concern insulating materials, environmental technology and electric lighting.

Correspondence address: ICPE, Splaiul Unirii, nr.313, 030138 București, România, e-mail: ionelpopa@icpe.ro



Ioana-Maria NICOLA is born in București (RO), on August 1st, 1992.

She graduated from University Politehnica of Bucharest (PUB), Chemical Engineering Faculty of Materials Science and Applied Chemistry.

She received Bachelor's Degree in Chemistry

in 2015. She is engineer in ICPE.

His research interests concern composite and electroinsulating materials, environmental technology for electric micromotors.

Correspondence address: ICPE, Splaiul Unirii, nr.313, sector 3, 030138 Bucuresti, Romania,

e-mail: ioana-maria.messico@icpe.ro



Victoria CEARĂ is born on 24 Dec. 1961, in România.

He graduated from University Politehnica of Bucharest (PUB), Chemical Engineering Faculty.

She is a research engineer in ICPE.

His research interests concern environmental technologies, electric micromotors.

Correspondence address: ICPE, Splaiul Unirii nr.313, sector 3, 030138 București, România, e-mail: ac.messico@icpe.ro



Cristian BOBOC was born in Bucharest (Romania) on December 17, 1967.

He graduated the Politehnica University, Faculty of Aerospace Engineering in Bucharest in 1993.

He is a Research Scientist III at ICPE, Bucharest (Romania).

Correspondence address: ICPE SA, Splaiul Unirii, nr. 313, București, e-mail: messico@icpe.ro



Cristiana Alexandra DANES is born in Ploiești (RO), on November 7th, 1992

She graduated from University Politehnica of Bucharest (PUB), Chemical Engineering Faculty of Materials Science and Applied Chemistry.

She received Bachelor's Degree in Chemistry in 2015. She is engineer in IMT. His research interests concern composite materials for medical application.

Correspondence address: IMT, str. Erou Iancu Nicolae, nr. 126, 077190, București, România, e-mail: cristiana.danes@imt.ro
