

Nanopartículas de cobre ancladas en soportes de SiO₂

Guadalupe Tellez Barrios¹, Daniel O. Reyna Reséndiz, Marissa A. Cadenas Pérez, Myrna Salinas Hernández, Marissa Pérez Alvarez, Beatriz Reyes Vielma, Gregorio Cadenas Pliego*¹

¹Departamento de Química Macromolecular y Nanomateriales, Centro de Investigación en Química Aplicada, CP 25294, Saltillo Coah., México

*Email: gregorio.cadenas@ciqa.edu.mx

Resumen: En la presente investigación nanopartículas (NPs) de Cu₂O estables a la oxidación fueron soportadas y/o ancladas en NPs de SiO₂, con la finalidad de investigar el efecto sobre la estabilidad de las NPs Cu₂O durante el proceso de anclaje o soporte, así como estudiar sus propiedades al ser almacenadas a la intemperie. El método de síntesis elegido fue sonoquímica y como medio de reacción se empleó agua, a pesar de que la oxidación del cobre se favorece con el agua, en este caso su uso es inevitable si se pretende trabajar con procesos químicos que no dañen el medio ambiente. Los porcentajes en peso de NPs Cu₂O que fueron soportadas y/o ancladas a las NPs de SiO₂ se establecieron en 5.0, 15.0 y 30.0 %. El sistema Cu₂O/SiO₂ fue caracterizado a través de difracción de rayos X (DRX), Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) y se midió su potencial zeta. Las técnicas de caracterización fueron fundamentales para poder detectar la presencia del tipo de cobre, cantidad, presencia de ligante funcionalizador en Cu₂O, así como la posible interacción de SiO₂-Cu₂O. Por DRX se detectaron los picos característicos de Cu₂O con algunos cambios en la intensidad y ligeros desplazamientos en el ángulo 2 θ , evidenciando una interacción entre los dos tipos de nanopartículas empleadas en el sistema, así como la estabilidad de Cu₂O de un proceso oxidativo (oxidación), el cual también se puede explicar por la interacción con las NPs SiO₂.

1. Introducción.

Las nanopartículas de óxidos metálicos obtenidas de precursores de sales metálicas, son las más conocidas y estudiadas. Estas NPs presentan propiedades fisicoquímicas mejoradas en comparación con partículas micrométricas del mismo material y en algunos casos presentan nuevas propiedades únicas, esto debido a su tamaño nanométrico que les confiere una gran relación área/volumen. Además, las diferentes morfologías (esféricas, triangulares, cúbicas, hexagonales, etc.) que presentan juegan un papel importante en las propiedades [1]. A grandes rasgos, las NPs se caracterizan por presentar una elevada área superficial por unidad de masa debido a su pequeño tamaño. Por lo tanto, el número de átomos en la superficie aumenta exponencialmente a medida que disminuye el tamaño, en la Figura 1 se ilustra este efecto [2]. A medida que el volumen de las NPs se divide en unidades más pequeñas, la superficie total aumenta. Como resultado se obtiene una alta energía superficial, que provoca que las NPs sean mucho más reactivas en comparación con partículas de tamaño micrométrico [1].

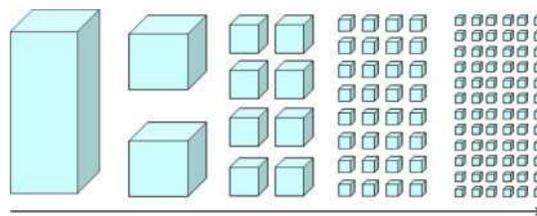


Figura 1. Relación tamaño-área superficial de las NPs

Las NPs de cobre (Cu) han despertado un gran interés durante los últimos años debido a sus excelentes propiedades físicas, químicas y antimicrobianas, además de su bajo costo y disponibilidad, que las diferencian de otras NPs de mayor costo. Las NPs Cu están ganando terreno en diversas aplicaciones que originalmente estaba reservado para NPs de costo elevado como platino, oro, paladio, entre otras. Las NPs de Cu poseen una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, es decir que los átomos están situados en los vértices de la celda unitaria y en el centro de las caras que corresponden a los planos (111) y (200) [3]. Durante su síntesis es importante estabilizarlas, para evitar la pérdida de sus propiedades únicas y la aglomeración debido a su gran área superficial. La estabilización de

NPs de cobre implica un verdadero reto debido a que durante este proceso las NPs sufren oxidación casi de inmediato al entrar en contacto con el aire o en medios acuosos. Además, se ha demostrado que las NPs Cu poseen una elevada actividad antimicrobiana, la cual disminuye a medida que se aglomeran, motivo por el cual es necesario dispersar y evitar que las superficies de las NPs entren en contacto con ellas mismas. Por otro lado, las NPs de SiO₂ son materiales amigables con el medio ambiente y se indica en la literatura que son capaces de soportar una gran variedad de NPs de diferentes metales para obtener una mayor eficiencia en sus diversas aplicaciones. Por ejemplo, en el área de recubrimientos; las NPs de SiO₂ son empleadas para formar recubrimientos superhidrofóbicos. Debido a que una de las principales necesidades en la industria de los recubrimientos es contar con nanomateriales que puedan ofrecer: superhidrofobicidad y una alta actividad antimicrobiana. Por lo tanto, las NPs del sistema SiO₂/Cu₂O puede ser una buena alternativa; a pesar de que su síntesis debe superar varias dificultades técnicas, dentro de las más importantes es evitar la oxidación del cobre I a cobre II (CuO), debido a que este tipo de material es considerado no amigable con el medio ambiente.

2. Parte experimental.

2.1 Materiales. En este proyecto fueron utilizadas NPs de SiO₂ comerciales y Cu₂O, estas últimas se obtuvieron por la metodología reportada por Cadenas *et al.* [4]. La síntesis o proceso de soporte y/o anclaje del sistema de NPs SiO₂/Cu₂O se realizó por el método de sonoquímica, empleando agua destilada como medio de reacción y un equipo de ultrasonido de sonda catenoidal, acoplado a un generador ultrasónico con una potencia de salida de 750 W, empleando una amplitud de onda del 50 % y una frecuencia fija de 20 kHz ± 0.1. A continuación, se enlistan los materiales y equipos empleados.

- NPs Cu₂O, sinterizadas por Cadenas *et al.* [4]
- NPs SiO₂ marca Skyspring Nanomaterials, Inc., (99.99 % 20 nm.)
- Ultrasonido, marca Qsonica, 20 kHz
- H₂O, destilada

Para simplificación el sistema de las NPs de CuO₂ y NPs de SiO₂ fueron etiquetadas como: CuSiO₂.

2.2 Metodología

En primera instancia, se pesaron las NPs de SiO₂ (1.0 g), posteriormente se pesaron diferentes cantidades de NPs Cu₂O, para obtener muestras que contienen 5.0, 15.0 y 30.0 % en peso de NPs Cu₂O con respecto a las NPs de SiO₂. Después, se adicionó agua destilada a las NPs de SiO₂ y Cu₂O; 25 y 15 mL respectivamente. Cada una de las NPs en solución fueron dispersadas durante 10 minutos empleando un ultrasonido con sonda catenoidal, acoplado a un generador ultrasónico de frecuencia fija (20 kHz), con una energía de 750 W y una amplitud de onda del 50 %. Una vez concluido el tratamiento de dispersión, ambas soluciones coloidales de NPs de cobre y de silicio fueron mezcladas. En segunda instancia, las tres mezclas de diferente porcentaje resultantes de CuSiO₂, fueron nuevamente sometidas al tratamiento de ultrasonido con las mismas condiciones anteriormente descritas durante 1 h. Por último, una vez concluido el proceso de ultrasonido los tres productos de NPs de CuSiO₂ fueron centrifugadas durante 30 minutos a 14000 rpm. Las NPs obtenidas y recolectadas se secaron durante 2 h a una temperatura de 70 °C en una estufa de vacío. Finalmente, se realizó la caracterización de las NPs CuSiO₂ (5.0, 15.0, 30.0 % p/p).

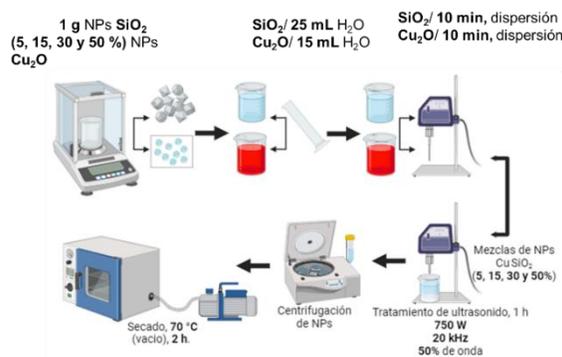


Figura 2. Diagrama de flujo, de NPs Cu₂O ancladas en soportes de SiO₂

3. Resultados y discusión.

3.1 Resultados DRX

En la Figura 3 se muestran los difractogramas correspondientes de las NPs: Cu₂O, SiO₂ y CuSiO₂ con los diferentes porcentajes (5, 15,

30 % p/p) de NPs Cu. El difractograma de las NPs Cu mostró 6 picos de difracción en: $2\theta = 29.51^\circ, 36.37^\circ, 42.26^\circ, 61.36^\circ, 73.664^\circ$ y 77.38° [5]. Los patrones de difracción corroboran la presencia de NPs Cu (I), es decir: NPs Cu_2O , además de estos picos se observan otros de menor intensidad que corresponden a NPs Cu (0), ubicados en: $43.27^\circ, 50.41^\circ$ y $74.14^\circ, 2\theta$; según lo reportado por la literatura [6]. El difractograma de las NPs SiO_2 muestra una sola señal ancha debido a la naturaleza amorfa del SiO_2 . Los difractogramas de las NPs CuSiO_2 (5, 15 y 30 %) presentaron los picos anteriormente descritos, excepto los correspondientes a NPs Cu y un pico muy pequeño ubicado aproximadamente en $2\theta = 40.0^\circ$. Estas evidencias sugieren oxidación de NPs Cu y formación de NPs de cobre (II) y/o NPs CuO . Además, se puede apreciar en los difratogramas de CuSiO_2 (5.0, 15.0 y 30.0 %), que la especie de cobre más importante corresponde a Cu_2O , los picos de difracción más pequeños que se observan corresponden a NPs Cu y NPs CuO como se describió anteriormente. El contenido de cobre provocó cambios en la intensidad y ligeros desplazamientos de los picos correspondientes a NPs Cu_2O , esto sugiere que existe una interacción entre las partículas de SiO_2 y Cu_2O .

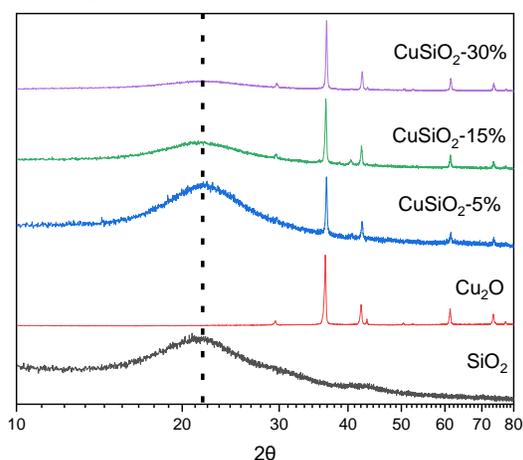


Figura 3. DRX de NPs Cu, SiO_2 y CuSiO_2

3.2. Resultados FTIR

En Figura 4 se presentan los espectros de FTIR correspondientes al sistema de las NPs CuSiO_2 (5.0, 15.0 y 30.0 %). Los espectros muestran claramente la presencia de SiO_2 , las bandas anchas localizadas en 3450 cm^{-1}

corresponde a la vibración de estiramiento O-H de la condensación incompleta del grupo silanol (Si-OH) así como moléculas del agua absorbida en la superficie. Los picos de vibración pertenecientes a los grupos SiO_2 se asignan a los modos de estiramiento asimétrico y simétrico (Si-O-Si) observados a 1100 y 1300 cm^{-1} [7]. Se observa tenuemente la presencia del estiramiento (CuO) en un rango de $550\text{-}610\text{ cm}^{-1}$ [8].

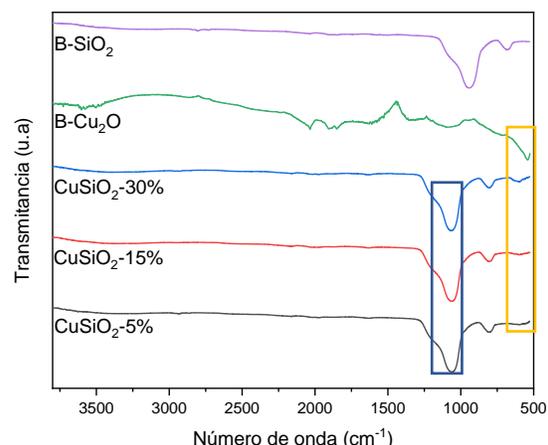


Figura 4. FTIR de NPs CuSiO_2 (5, 15 y 30 %)

3.3 Resultados potencial zeta (Pz)

Las muestras de los sistemas de NPs CuSiO_2 (5.0, 15.0 y 30.0 %) fueron analizadas mediante la determinación del potencial zeta en agua destilada. También se presentan los resultados de las NPs Cu_2O y SiO_2 para fines comparativos

Tabla 1. Resultados de potencial zeta

Muestras	Potencial Z
SiO_2	-38.8 mV
Cu_2O	-21.7 mV
CuSiO_2 5%	-43.3 mV
CuSiO_2 15%	-43.7 mV
CuSiO_2 30%	-48.8 mV

Las NPs Cu_2O después de ser dispersadas con ultrasonido presentaron un valor de -21 mV. Después de permanecer en reposo se aglomeran y se destruye la estabilidad coloidal, este fenómeno disminuye la

efectividad antimicrobiana. Al soportarlas en NPs SiO₂, que tienen potencial zeta de -38.8 mV su estabilidad coloidal mejoró significativamente y permanecen en suspensión después de largos periodos de almacenamiento. Los valores de potencial zeta obtenidos de las NPs de CuSiO₂ fueron mayores de -30 mV lo que sugiere la obtención de soluciones coloidales estables. La muestra del sistema de NPs CuSiO₂-30%, presentó el valor más alto de potencial zeta, a pesar de presentar el mayor contenido de Cu₂O.

4. Conclusiones.

Se logró con éxito el anclaje de NPs de Cu en soporte sólidos de SiO₂ empleando ultrasonido de frecuencia fija (20 kHz), con sonda catenoidal a una amplitud de la onda del 50 % y con una energía de 750 W. Se detectaron los picos característicos de Cu₂O con algunos cambios en la intensidad y ligeros desplazamientos en el ángulo 2 θ , estas evidencias sugieren una existe una interacción entre los dos tipos de NPs empleadas y que la estabilidad de Cu₂O, a la oxidación también se puede explicar por la interacción con las NPs SiO₂. Las condiciones de reacción empleadas en la presente investigación pueden ser drásticas que favorecen la oxidación de Cu₂O, por lo cual se considera que las nuevas interacciones con las NPs SiO₂ protegen a los átomos de cobre de la coordinación con moléculas de H₂O brindando así una mayor estabilidad. Mediante los valores obtenidos del potencial zeta fue posible determinar la dispersión y estabilidad de los sistemas de NPs CuSiO₂; concluyendo que el agua destilada posiblemente es el mejor medio dispersante para estas mismas.

Agradecimientos.

Los autores agradecen el apoyo obtenido de los proyectos CONACyT-SENER-Sustentabilidad Energética, Centro Mexicano de Innovación en Energía del Océano No. 0249795 y FORDECYT-PRONACES/845101/2020, No. 845101.

Referencias.

[1] Qin, H., Guo, W., Liu, J., & Xiao, H. *Size-controlled synthesis of spherical ZrO₂*

nanoparticles by reverse micelles-mediated sol-gel process. Journal of the European Ceramic Society, (2019) 39(13), 3821– 3829. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.035>

[2] Wen, S., Wang, P., & Wang, L. *Preparation and antifouling performance evaluation of fluorinecontaining amphiphilic silica nanoparticles.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 611,(2021). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125823>

[3] Guzmán Duxtán, A. J., Rengifo Maraví, J. C., & Echevarría Muñoz, J. M. Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre (NPs Cu) por el método poliol asistido vía microondas (MW). *Revista de la Sociedad Química del Perú*,(2021). <https://doi.org/10.37761/rsqp.v86i4.311>

[4] Gregorio Cadenas et al. Patente nacional otorgada No. 358351

[5] Han, W. *Synthesis of Cu/SiO₂ Core-Shell Particles Using Hyperbranched Polyester as Template and Dispersant.* Journal Of Electronic Materials, (2017) 46(7), 4676-4681. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5478-9>

[6] Lam, N. H., Smith, R. P., Le, N., Thuy, C. T. T., Tamboli, M. S., Tamboli, A. M., Alshehri, S., Ghoneim, M. M., Truong, N. T. N., & Jung, J. H. *Evaluation of the Structural Deviation of Cu/Cu₂O Nanocomposite Using the X-ray Diffraction Analysis Methods.* Crystals, (2022) 12(4), 566. <https://doi.org/10.3390/cryst12040566>

[7] Tran, T. N., Van Anh Pham, T., Le, M. L. P., Nguyen, T. P. T., & Tran, V. M.. *Synthesis of amorphous silica and sulfonic acid functionalized silica used as reinforced phase for polymer electrolyte membrane.* Advances In Natural Sciences Nanoscience and Nanotechnology, (2013) 4(4), 045007. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/4/045007>

[8] Sharma, D., Thakur, N., Vashist, J., & Bisht, G. *Antibacterial Evaluation of Cuprous Oxide Nanoparticles Synthesized Using Leaf Extract of Callistemon viminalis.* Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research, (2018) 52. <https://doi.org/10.5530/ijper.52.3.52>