

Análisis del tamaño de partículas de plata estabilizadas en carboximetil celulosa

María de los Angeles Martínez Rodríguez^{a,b};

^aCentro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, FIME, UANL, Apodaca Nuevo León, México

^bFacultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL, San Nicolás de los Garza Nuevo León, México

Resumen

La carboximetil celulosa es un polímero semisintético útil como agente reductor – estabilizador en la síntesis de “química verde” de nanopartículas de metálicas, entre ellas las nanopartículas de plata. Estas últimas tienen potenciales aplicaciones en el área médica, biológica y alimentaria. Esta simulación reproduce la síntesis de tales nanopartículas de manera secuencial y paralela de la cual se obtienen resultados poco concluyentes.

1. Introducción

La historia ha sido testigo del aumento de conocimiento y de la aplicación del mismo, muestra de ello son las nuevas vertientes de estudio dentro de las cuales convergen una o más ciencias. Estas nuevas combinaciones crean nuevas perspectivas y soluciones ante problemáticas ampliamente conocidas. El ámbito científico se ha visto beneficiado por el uso de simulaciones, las cuales permiten pronosticar los fenómenos físicos llevados a cabo de manera experimental.

2. Antecedentes

Actualmente, es más común escuchar en u observar el prefijo “nano” fuera del ámbito profesional, este prefijo establecido por el Sistema Internacional de Unidades, hace referencia a un factor de 10^{-9} unidades. La nanotecnología es la responsable de crear dispositivos cuyos tamaños se encuentran dentro del rango de 1 nm a 100 nm y cuya reducción de tamaño conlleva un cambio en las propiedades de la estructura; algunas de estas estructuras son las nanopartículas,

las nanofibras, las películas delgadas, los puntos cuánticos, entre otros.

Las nanopartículas son las nanoestructuras por excelencia, puesto que todas sus dimensiones se encuentran dentro del rango nanométrico. La síntesis de nanopartículas puede realizarse utilizando métodos físicos o químicos, siendo los segundos los preferidos debido a su alto control en tamaño. Los métodos químicos hacen uso de precursores, los cuales poseen iones del elemento cuya nanopartícula se desea sintetizar; desafortunadamente una de las consecuencias de la reducción de tamaño es el aumento de la energía de superficie de la nanopartícula, debido a esta característica las nanopartículas tienden a aglomerarse con el objetivo de regresar a su estado de menor energía.

Este fenómeno, generalmente indeseable, puede evitarse al hacer uso de barreras físicas que impidan la unión de las partículas, a estas barreras físicas se les conoce como estabilizadores estéricos. Los estabilizadores estéricos suelen ser de carácter orgánico, como los polímeros, debido a la diversidad de

grupos funcionales presentes en su estructura. Un polímero es definido como una macromolécula orgánica cuya unidad más pequeña o monómero se repite n cantidad veces, suelen representarse como largas cadenas de alto peso molecular. El utilizar estructuras orgánicas como estabilizadores de tamaño ha abierto las puertas a las síntesis conocidas como “química verde” en las cuales se hace uso de reactivos que provienen de fuentes naturales como extractos de plantas[1] e inclusive algunos microorganismos, a esta clase de estabilizadores se les puede dar el nombre de biopolímeros.

3. Trabajos relacionados

Los polisacáridos son los biopolímeros más estables químicamente, son abundantes y de relativamente bajo costo. Estas características les han permitido ser objeto de investigación en la síntesis de nanopartículas metálicas como las nanopartículas de plata [2] y oro.

En este trabajo se utilizaron los datos experimentales del grupo de investigación [3] para la reducción de nanopartículas de plata estabilizadas en carboximetil celulosa.

4. Modelo propuesto

La carboximetil celulosa (CMC) es un polisacárido semisintético derivado de la celulosa, en la cual los grupos hidroxilos de ésta son substituidos por carboxilos, esta substitución se reporta en el grado de substitución (DS) [4], [5] , el cual es obtenido como un promedio de grupos carboxilos por unidad molecular y se encuentra en el rango de cero a tres. El monómero o la unida base de la carboximetil celulosa, posee una forma

cíclica hexagonal en cuyos vértices se encuentran diversos grupos funcionales; en las posiciones dos, tres y cinco pueden encontrarse los grupos carboxilos resultados de la substitución. Debido a la complejidad de la geometría de esta estructura molecular, se consideró una estructura lineal. A lo largo de esta estructura, se encuentran los grupos carboxilos los cuales serán los sitios de unión de los átomos de plata para posteriormente formar conglomerados (nanopartículas).

Como se mencionó previamente los polímeros están compuestos de una gran cantidad de moléculas incluso en bajas concentraciones de solución, prueba de esto son valores del orden de 10^{20} moléculas para 300 mg de carboximetil celulosa, la gran cantidad de datos aunados a la baja potencia del equipo utilizado en el desarrollo de esta simulación tiene como consecuencia la necesidad de un ajuste en la cantidad de moléculas de polímero y átomos de plata de al menos 10^{-12} ordenes de magnitud.

El posicionamiento de los grupos funcionales de la CMC depende de la posición del grupo funcional anterior con el propósito de mantener una estructura unida. La dirección y la distancia entre ambos grupos funcionales fue establecida al azar con el objetivo de evitar la superposición de dos o más grupos funcionales. Debido a que la síntesis se lleva a cabo relativamente altas temperaturas, y debido a que la diferencia entre la velocidad de los átomos de plata y la CMC es relativamente grande, sólo se concedió la capacidad de movimiento a los átomos de plata.

El fenómeno de unión de los átomos de plata y los grupos carboxilos fue condicionada a una distancia umbral, si

la distancia euclidiana entre el átomo y el grupo funcional carboxilo es menor a la distancia umbral el átomo de plata tomará la posición del grupo carboxilo y perderá la capacidad de movimiento, además el grupo carboxilo sumará un átomo de plata. Si no se cumple esta distancia umbral, los átomos de plata continuarán su camino dentro de la simulación.

La simulación se llevó a cabo en el programa *RStudio Version 1.0.153* – © 2009-2017 *RStudio, Inc.* Para la creación de gráficas se utilizaron las librerías de *ggplot2* y para la paralelización del programa la librería *doParallel*.

5. Evaluación

En la **Figura 1** se observa la secuencia del fenómeno de unión de los átomos de plata (puntos amarillos) a los sitios de nucleación donde se encuentra el grupo carboxilo (puntos rosas). En el tiempo cero de la simulación se observa que los grupos carboxilos no poseen átomos de plata, conforme aumentan los pasos y los átomos de plata cambian de posición se observa un aumento en la cantidad de átomos de plata para diferentes sitios de nucleación. Esto se aprecia en la disminución en la densidad de átomos de plata conforme aumentan los pasos en la simulación. De manera experimental, un lapso de 24 horas es suficiente para que todos los átomos de plata se conglomeren en una partícula, mientras que en la simulación se observa a pesar de haber concluido el mismo lapso de tiempo aún quedan átomos de plata libres en el medio.

Con el fin de optimizar el tiempo de ejecución se llevó a cabo la paralelización de la simulación, sin embargo, como se observa en la **Figura 2**

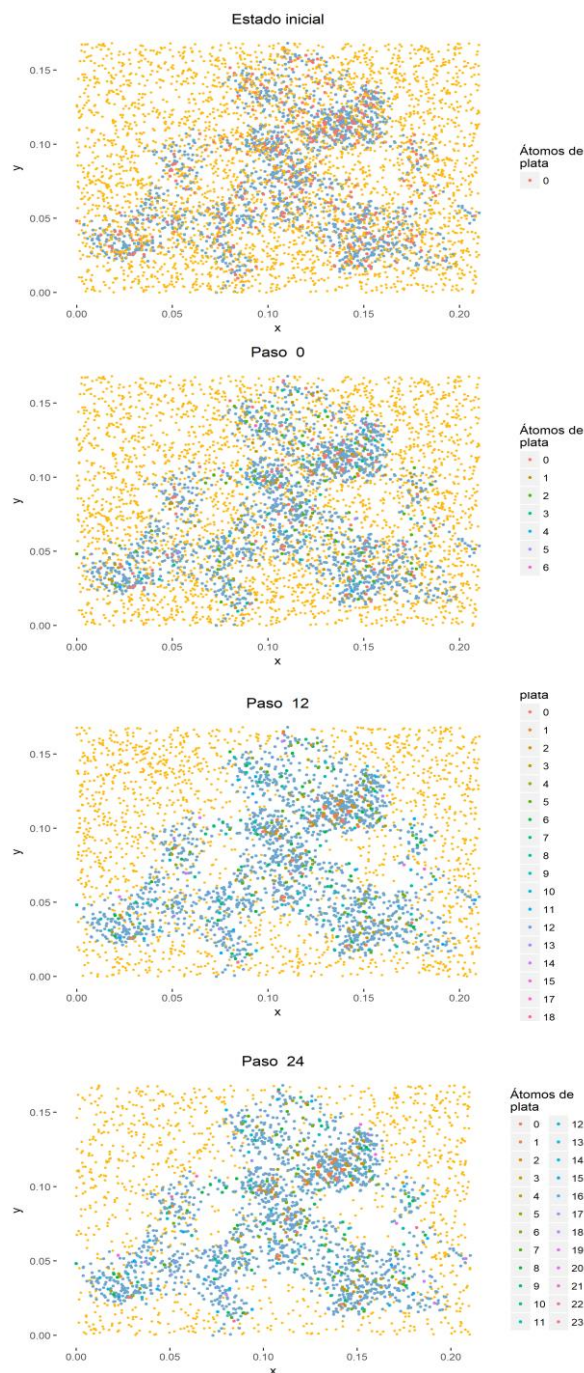


Figura 1 Secuencia de la unión de átomos de plata a tiempos distintos

la paralelización no fue realizada de manera eficiente, puesto que incluso cuando dentro de la simulación la cantidad de átomos de plata asciende a tres mil la versión secuencial de esta

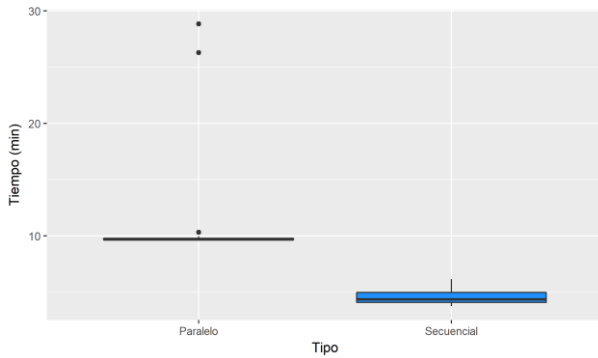


Figura 3 Medición de tiempo de ejecución entre la versión secuencial y paralela

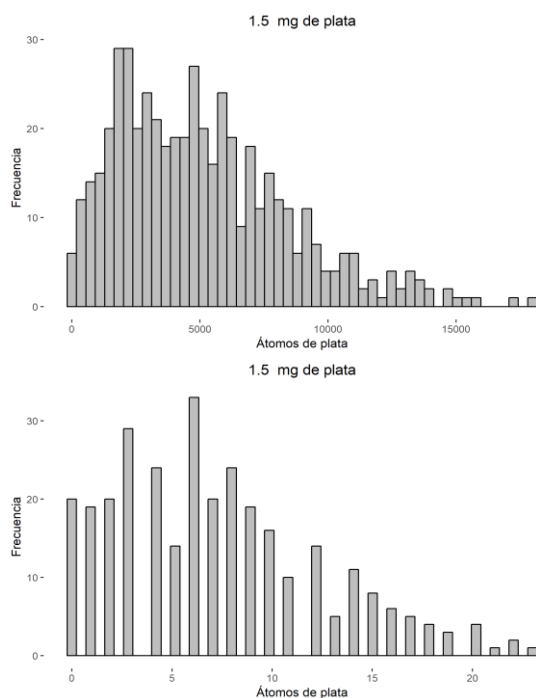


Figura 3 Distribución del número de partículas en un conglomerado de átomos de los resultados experimentales (arriba) y simulados(abajo)

simulación tiene menor tiempo de ejecución.

6. Conclusiones

Como puede observarse en la **Figura 3** las distribuciones de los resultados experimentales y los datos simulados no concuerdan. Esto se debe a la diferencia en magnitudes de la cantidad de átomos de plata, por lo cual se recomienda hacer un ajuste en el cual la se tome una

muestra de igual tamaño para ambos casos. O

7. Trabajo a futuro

Como se mencionó previamente en este trabajo tiene como objetivo la reproducción computacional de un set de experimentos. Por lo cual dentro del trabajo a futuro se pueden considerar los siguientes aspectos:

- La optimización de la simulación con el objetivo de disminuir el tiempo de ejecución.
- El movimiento de los átomos de plata debe llevarse a cabo en forma de vibraciones ya que este movimiento depende del aumento de la temperatura.
- La inclusión de la rotación de la macromolécula debido a las revoluciones en los parámetros experimentales.
- Considerar las repulsiones electroestáticas entre grupos funcionales al momento de ubicar los grupos funcionales de la macromolécula.
- Considerar la geometría cíclica del monómero de CMC.
- Limitar el movimiento de los átomos de plata hacia lugares donde no se encuentran grupos funcionales de la macromolécula.
- Modificar la cantidad de plata total en el medio y observar el cambio en el tamaño de partícula.

8. Agradecimientos

Este trabajo fue realizado durante el curso de Simulación Computacional de

Nanoestructuras durante el semestre de agosto-diciembre bajo la supervisión de la Dra. Elisa Schaeffer.

9905–9913, 2006.

9. Referencias

- [1] B. KUMAR, K. SMITA, A. DEBUT, and L. CUMBAL, “Extracellular green synthesis of silver nanoparticles using Amazonian fruit Araza (*Eugenia stipitata* McVaugh),” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 26, no. 9, pp. 2363–2371, Sep. 2016.
- [2] T. M. Abdelghany et al., “Recent Advances in Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Applications: About Future Directions. A Review,” *Bionanoscience*, 2017.
- [3] M. A. Garza-Navarro, J. A. Aguirre-Rosales, E. E. Llanas-Vázquez, I. E. Moreno-Cortez, A. Torres-Castro, and V. González-González, “Totally ecofriendly synthesis of silver nanoparticles from aqueous dissolutions of polysaccharides,” *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2013, no. Cmc, 2013.
- [4] B. M. Cerrutti, M. Zambon, J. D. Megiatto, and E. Frollini, “Synthesis of carboxymethylcelluloses with different degrees of substitution and their performance as renewable stabilizing agents for aqueous ceramic suspensions,” 2017.
- [5] T. Chakraborty, I. Chakraborty, and S. Ghosh, “Sodium Carboxymethylcellulose–CTAB Interaction: A Detailed Thermodynamic Study of Polymer–Surfactant Interaction with Opposite Charges,” *Langmuir*, vol. 22, no. 24, pp.