

Estudio de la distribución de nanocristales de Ag en clinoptilolita natural

B. Concepción-Rosabal^{a†}, A. Pentón-Madrigal^b, E. Estévez-Rams^a, N. Bogdanchikova^c, M. Avalos-Borja^c

a) IMRE, Universidad de La Habana, beatriz@fisica.uh.cu[†]

b) Facultad de Física, Universidad de La Habana.

c) CCMC- UNAM, Apdo. Postal 2681, 22800 Ensenada, B.C., México

[†]autor para la correspondencia

Recibido el 1/6/2008. Aprobado en versión final el 15/11/2008.

Sumario. La zeolita natural Ag - clinoptilolita como soporte de cúmulos de plata es un material bactericida y antiviral inorgánico de muchas perspectivas. La distribución del tamaño de cristalitas de Ag y la variación de su tamaño promedio en clinoptilolita natural en función de la temperatura de reducción (t_r) es reportada a partir del uso de técnicas de difracción de rayos - X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los estudios por DRX y TEM constatan que la reducción de las muestras de Ag - clinoptilolita natural en atmósfera de H₂ por 2.5 horas a una temperatura de 100°C garantizan la formación de cúmulos y nanopartículas de Ag de valor medio 4 nm, lográndose de esta manera la mayor uniformidad de tamaño de partículas dentro del conjunto de muestras estudiadas.

Abstract. The natural zeolite Ag-natural clinoptilolite supporting silver clusters is a very promising inorganic bactericide and antiviral material. The distribution of the crystals size of Ag and the variation of its mean size in natural clinoptilolite as function of the reduction temperature (t_r) is reported using X - ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) techniques. The XRD and TEM studies have proved that the reduction of the Ag - natural clinoptilolite samples in H₂ flow for 2.5h at 100°C guarantees the formation of clusters and nanoparticles of Ag with a mean size of 4 nm, achieving in this way the largest uniformity of particle size within the group of studied samples.

Palabras clave. Zeolitas 82.75.-z; cúmulos en zeolitas 82.75.Vx; nanopartículas 61.46.Df; difracción de rayos-x 61.10.Nz

1 Introducción

Las nanopartículas inorgánicas, ya sean de naturaleza simple o compuesta, exhiben características físicas y químicas únicas que posibilitan el desarrollo de nanodispositivos novedosos que pueden ser utilizados en numerosas aplicaciones físicas, biológicas, biomédicas y farmacéuticas¹⁻³. Los cúmulos y nanopartículas de plata soportados en diferentes matrices que permiten su liberación controlada al medio están siendo utilizados como bactericidas inorgánicos de amplio espectro. Estos productos bactericidas se desarrollan en matrices como fi-

bras de carbono, partículas de SiO₂ y TiO₂ y zeolitas⁴⁻⁶.

Las zeolitas se definen convencionalmente como aluminosilicatos cristalinos sintéticos y naturales que poseen cavidades y canales de dimensiones moleculares⁷. Debido a la gran variabilidad en la composición de las zeolitas naturales y a la síntesis de nuevos materiales tipo zeolitas; recientemente se reportó la definición extendida de mineral zeolítico como una sustancia cristalina con una estructura caracterizada por un enrejado de tetraedros enlazados con cuatro átomos de oxígeno rodeando a un catión. Estos enrejados contienen cavidades y canales usualmente ocupados por agua y cationes ex-

tra-enrejado que pueden ser intercambiados. Los canales son lo suficientemente grandes para permitir el paso de especies huéspedes⁷.

Desde el punto de vista mineral, la clinoptilolita y la heulandita pertenecen al grupo *heulandita*. Son cristales monoclinicos isoestructurales del grupo espacial **C2/m** a temperatura ambiente⁸. Los parámetros de su celda unitaria son aproximadamente los siguientes: $a = 17.67 \text{ \AA}$, $b = 17.87 \text{ \AA}$, $c = 7.41 \text{ \AA}$, y $\beta = 116.39^\circ$. La clinoptilolita presenta tres tipos de canales limitados por el sistema de anillos tetraédricos. Los canales *a* y *b* con ventanas de anillos de 10 y 8 tetraedros respectivamente. Los canales *a* y *b* están interconectados por el canal *c* que está formado por sistemas de anillos de 8 miembros y que corre paralelo a [100] y [102]. Las dimensiones de los canales de una zeolita tipo HEU⁹ son: en la dirección [001] para el anillos de 10 tetraedros $3.1 \times 7.5 \text{ \AA}$ y para el anillos de 8 tetraedros $3.6 \times 4.6 \text{ \AA}$ y en la dirección [100] para el anillos de 8 tetraedros $2.8 \times 4.7 \text{ \AA}$.

La utilización de zeolitas como matrices para la producción de cúmulos y de nanopartículas metálicas continúa siendo muy estudiada con fines catalíticos¹⁰⁻¹¹ y para la obtención de cúmulos semiconductores para aplicaciones en optoelectrónica¹². El número de átomos en cada cúmulo está limitado por el tamaño de los poros de la zeolita, y las nanopartículas mayores están soportadas en su superficie externa.

El desarrollo y posible utilización de un nuevo material zeolítico como bactericida y antiviral inorgánico a partir de cúmulos y nanopartículas de plata soportados en la clinoptilolita natural del Yacimiento Tasajeras, Cuba (NZ) son reportados en¹³. La posibilidad de utilizar esta zeolita natural como materia prima para el desarrollo de nuevos materiales de interés para la industria médico-farmacéutica esta avalada por resultados toxicológicos y estudios sistemáticos de este mineral¹⁴.

Los estudios microbiológicos “*in vitro*” han mostrado que las partículas sub-nanométricas soportadas en la Ag-clinoptilolita natural poseen una alta actividad bactericida y antiviral comparable con la de los iones de Ag^+ y son mucho más activas que las nanopartículas de mayor tamaño¹⁵.

Los resultados obtenidos en¹⁶ partir del uso de la espectroscopía UV visible permitieron determinar el estado de la plata en las estructuras zeolíticas de la clinoptilolita natural y sintética en función de la temperatura de reducción. En el rango del espectro de absorción UV, $\lambda = 290\text{nm}$ hasta $\lambda = 380\text{nm}$ se observan máximos bien definidos asociados a cationes de Ag^+ y cúmulos del tipo Ag_2^+ y $\text{Ag}_4^{\delta+}$. Si embargo, para valores de λ mayores a los 400nm ocurre un solapamiento de bandas de absorción que resulta en un espectro continuo. Este tipo de comportamiento sugiere una distribución de tamaño de partículas de Ag de dimensiones nanométricas.

El propósito de este artículo es el estudio de la distribución del tamaño de partículas de Ag y la variación de su tamaño promedio en función de la temperatura de reducción a través de técnicas de microscopía electrónica

de transmisión (TEM) y de difracción de rayos – X (DRX) en muestras de polvo. El uso de estas dos técnicas de caracterización permitirá complementar el estudio de la distribución de tamaños de partículas en función de la temperatura de reducción a dos niveles diferentes, locales y volumétricos.

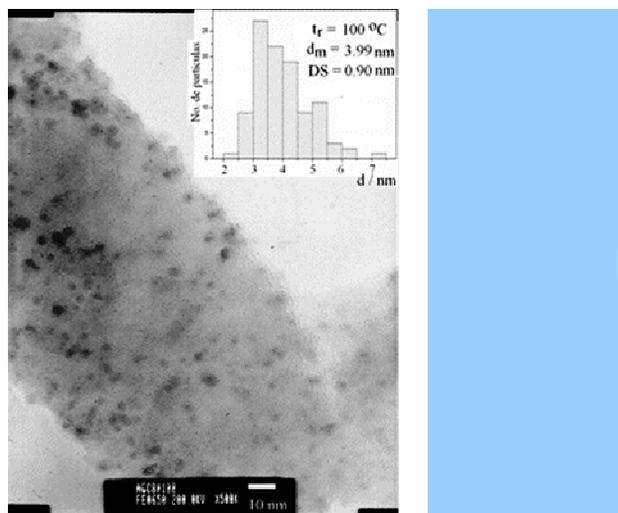


Figura 1. Micrografía de la muestra AgC8a-100, reducida a una temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ en la que se observan pequeños cristales de Ag fuera de los canales de la zeolita.

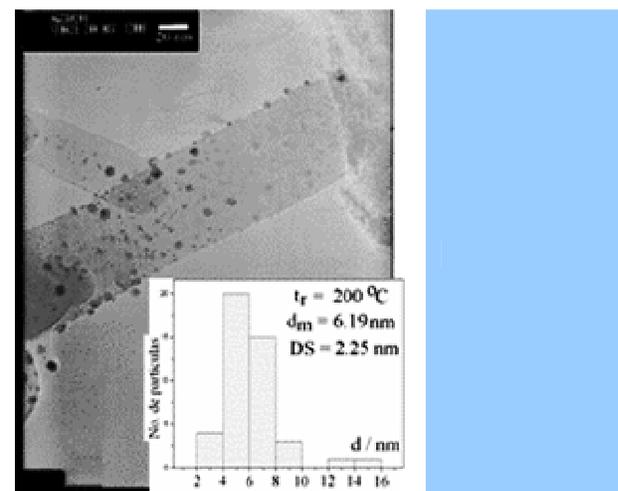


Figura 2. Micrografía de la muestra AgC8a-200, reducida a una temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ en la que se observan pequeños cristales de Ag fuera de los canales de la zeolita.

2 Experimental

La clinoptilolita natural purificada NZ es una mezcla de alrededor de un 70 % de clinoptilolita-heulandita, y mordenita y 30% de otras fases (feldespatos y cuarzo). Esta zeolita natural cumple con los requerimientos de la Norma Ramal Cubana para ser utilizada en la Industria Médico Farmacéutica¹⁷. La composición química de NZ en forma de óxido es: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , MgO y Fe_2O_3 en proporciones del 66,5 %, 11,3 %, 4,3 %

2.0 %, 0.6 %, 0.5 % y 1.1 % en peso, respectivamente. La concentración de los elementos tóxicos F, Pb, As, Cd y Hg es 1ppm, 2ppm, 0.1ppm, 0.5ppm, 0.2ppm respectivamente.

NZ se sometió a un proceso de transformación hidrotérmica empleando soluciones de acetato de sodio USP. El intercambio iónico con Ag fue realizado a temperatura ambiente y en ausencia de luz, para impedir la reducción de las muestras. Se utilizó una solución a = 0.1M de nitrato de plata USP y un tiempo de intercambio de 8 h. Posteriormente se lavaron con agua destilada para eliminar el exceso de iones de plata y finalmente se secaron en la estufa a temperatura moderada (60 °C). Cada muestra de Ag-clinoptilolita fue reducida en flujo de hidrógeno (0.1 lt/h) durante 2.5 horas a diferentes temperaturas de reducción (t_r) 100, 200, 500 y 600 °C. Las muestras obtenidas se designan como AgC8a seguidas del valor de t_r (°C) utilizada en cada caso.

Los experimentos de difracción de rayos - X de alta resolución fueron realizados en la línea de difracción de polvos en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas, Brasil. El sistema óptico con geometría de Bragg - Brentano consistió en un imán deflector como fuente de luz, un monocromador de doble cristal de Si (111) y un cristal de Ge como analizador a la entrada del detector. Las muestras fueron montadas en un portamuestra rotatorio de 10 mm de diámetro. La energía utilizada fue de 6.00473 keV, equivalente a una longitud de onda de 2,0648 Å. Los patrones de difracción se registraron a temperatura ambiente con un paso de 0.05 grados y un tiempo de conteo de 1s. Una muestra de LaB₆ fue utilizada como estándar externo.

Para el análisis de TEM las muestras fueron suspendidas en n-butanol. El TEM utilizado fue un JEOL 2010 con voltaje acelerador 200 kV.

3 Resultados y discusión

En las figuras 1-4 se representan las imágenes obtenidas por TEM de las muestras estudiadas.

En estas figuras se observan precipitados de pequeños cristales fuera de los canales de la zeolita. Las dimensiones de los cristales varían en función de t_r , por otra parte su morfología se mantiene generalmente esférica. Las distribuciones de los tamaños de cristalitas en función de la temperatura de reducción se representan en los histogramas asociados a cada una de las micrografías. Los histogramas se obtuvieron utilizando un programa de procesamiento digital de imágenes.

En la figura 5 aparecen también el patrón de difracción de electrones experimental y simulado de uno de los cristales de la micrografía de la muestra AgC8a-500. Este patrón de difracción fue indizado asumiendo una estructura cristalina cúbica tipo fcc con eje de zona a lo largo de la dirección [111], perteneciente a la plata metálica. Para las muestras AgC8a-100 y AgC8a-200 no fue posible obtener patrones de difracción de electrones con la calidad suficiente como para poder indizarlos.

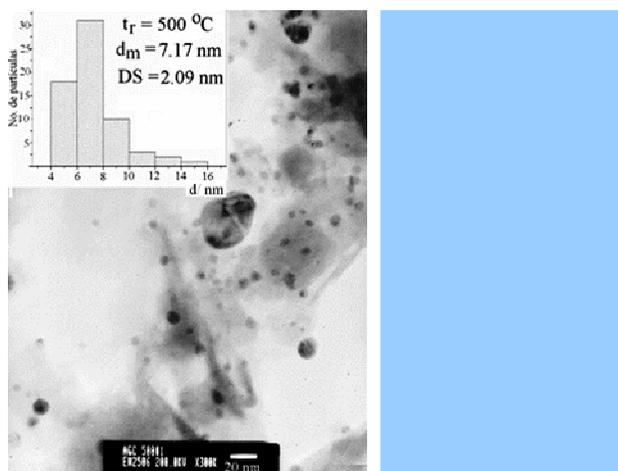


Figura 3. Micrografía de la muestra AgC8a-500, reducida a una temperatura de 500 °C.

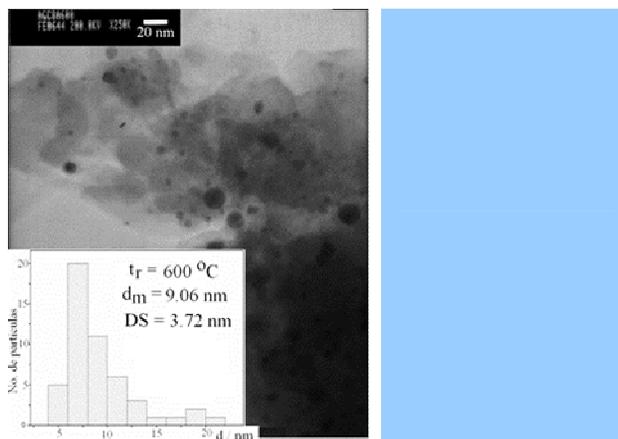


Figura 4. Micrografía de la muestra AgC8a-600, reducida a una temperatura de 600 °C.

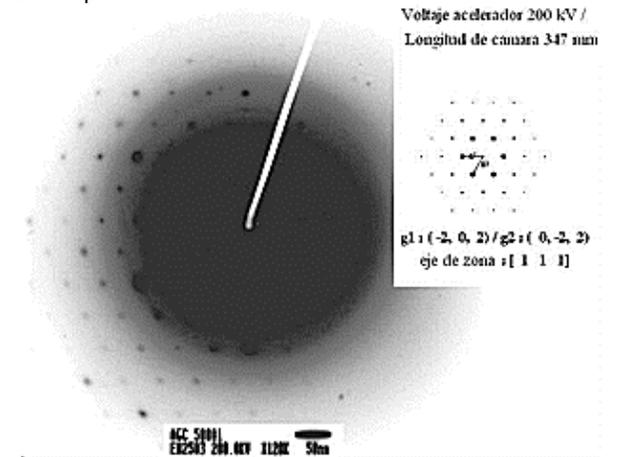


Figura 5. Patrones de difracción de electrones experimental y simulado de uno de los cristales de Ag (muestra AgC8a-500).

De los histogramas se puede observar un ligero incremento del tamaño promedio de cristalitas y del rango de distribución de estas nanopartículas con el aumento de la temperatura de reducción. El incremento de t_r con-

tribuye a la movilidad de los cationes de Ag desde los sitios cristalográficos de la zeolita favoreciendo de esta manera el proceso de cristalización y crecimiento de la plata fuera de los canales.

La figura 6 muestra la evolución de los patrones de DRX con la temperatura de reducción. Se observa claramente como para $t_r = 100\text{ }^\circ\text{C}$ no se detectan máximos de difracción de Ag metálica. Este resultado prueba que la distribución de tamaños de partículas de Ag observadas por TEM para esta temperatura es representativa de toda la muestra. La distribución de tamaños de cristalitas reportada en la figura 1 es lo suficientemente pequeña para que sus efectos de difracción en el patrón de DRX no puedan ser observados. A lo anterior hay que señalar que los patrones de difracción de las muestras estudiadas presentan un número elevado de reflexiones debido a la baja simetría de la estructura cristalina de dos de sus fases principales, clinoptilolita y heulandita, lo cual contribuye a un elevado grado de solapamiento de los picos.

Con el aumento de la temperatura de reducción comienzan a detectarse máximos de difracción asociados a cristales de Ag metálica. En la figura 6 se han representado los índices de Miller de las reflexiones correspondientes a Ag. Un análisis cualitativo de la evolución de los perfiles de difracción de esta fase nos revela que estos son difusos y ensanchados para $t_r = 200\text{ }^\circ\text{C}$. Para mayores valores de temperatura estos máximos de difracción tienden a aparecer más agudos y por tanto a disminuir su ancho integral. Un análisis cuantitativo a partir de los valores calculados del semiancho integral de los picos de Ag puede ofrecer información sobre la evolución microestructural de esta fase. Es de esperar que, como resultado del tratamiento térmico de las muestras, las causas del ensanchamiento de los máximos de difracción se deban a la distribución de tamaños de partículas y no a la ocurrencia de estados de microtensiones no uniformes en la estructura cristalina de Ag.

La determinación del tamaño promedio de partículas de plata se realizó a través de la combinación de un proceso de convolución de funciones y aplicando el método de ajuste de perfiles dentro de la aproximación de Voigt¹⁸.

Las muestras estudiadas presentan múltiples fases, el patrón de DRX observado es el resultado de una mezcla de fases: clinoptilolita + heulandita + mordenita + cuarzo + plata. Particularmente, las dos primeras fases poseen una estructura cristalina monoclinica, lo cual resulta en la presencia de un elevado número de reflexiones. Los máximos de difracción de la plata en $2\theta = 51.8^\circ$ (111), $2\theta = 60.6^\circ$ (200) y $2\theta = 91.1^\circ$ (220) están superpuestos a un total de 8, 11 y 40 reflexiones, respectivamente. Los programas actuales para el ajuste de patrones de DRX completos^{19,20} permiten realizar simultáneamente la convolución de todas las componentes que contribuyen al perfil de un máximo de difracción, incluyendo la componente instrumental. En este ajuste por el método de mínimos cuadrados se ha tenido en cuenta cada una

de las contribuciones de las otras fases presentes.

El cálculo del tamaño promedio de cristalitas ($\langle D_v \rangle$) en función de la temperatura de reducción obtenidos a partir de este ajuste, se reporta en la tabla I.

Tabla I

Tamaño promedio de cristalitas ($\langle D_v \rangle$) y parámetros de la red de la plata (**a**) en función de la temperatura de reducción (t_r).

t_r ($^\circ\text{C}$)	$\langle D_v \rangle$ (nm)	a (Å)
200	26.8	4.084(0)
400	35.3	4.085(9)
500	34.6	4.087(0)
600	42.8	4.087(5)

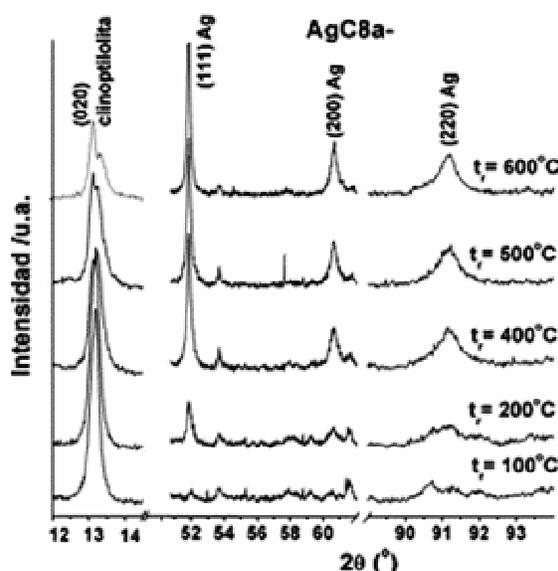


Figura 6. Evolución y comparación de los máximos de difracción (111), (200) y (220) correspondiente a la plata y del (020) de la clinoptilolita en función de t_r .

Se observa un aumento de $\langle D_v \rangle$ con la temperatura y en cada caso estos valores son mayores que los valores promedios de tamaño de partículas determinados por TEM. Este resultado prueba una distribución no uniforme de partículas en un amplio rango. Existe una distribución de tamaño de partículas observable solamente a nivel local y otra a nivel volumétrico.

La tabla I muestra también una ligera variación de los parámetros de la red de la plata en función de t_r . Con el incremento de la temperatura, el valor del parámetro de la red se acerca al reportado para la plata metálica²¹ **a** = 4.0862 Å.

Usualmente, pequeñas partículas exhiben parámetros de la red mas reducidos que los correspondientes a materiales de dimensiones mayores como resultado de la influencia de los efectos superficiales sobre los volumétricos. Este tipo de comportamiento ha sido observado

igualmente en partículas de plata aisladas o soportadas en otros materiales^{22, 23}.

Los parámetros de la red de la clinoptilolita no varían con el incremento de t_r . Sin embargo, la variación de la temperatura resulta en cambios apreciables de la intensidad de ciertos máximos de su patrón de DRX. Estos cambios se observan en los máximos del tipo (0k0), cuyo factor de estructura depende básicamente del tipo y del número de cationes en la estructura cristalina de la clinoptilolita (grupo espacial: C 2/m).

La figura 6 muestra el comportamiento del pico (020) de la clinoptilolita en función de t_r , observándose claramente una disminución de la intensidad integral del pico con el aumento de la temperatura.

Las variaciones de la intensidad integral I(202) dependen principalmente de la parte catiónica de la estructura cristalina²⁴ y son precisamente los cationes de Ag los de mayor contribución pues su factor de dispersión atómica es mucho mayor que los factores de dispersión atómica de los otros posibles cationes en la estructura cristalina de la zeolita, esto son: Na, Ca y K.

El comportamiento observado en la figura 6 conjuntamente con la explicación anterior prueba que el proceso de formación y crecimiento de los cristales de plata fuera de los canales de la zeolita resultan de la migración de los átomos de plata desde sus sitios cristalográficos en la matriz zeolítica.

4 Conclusiones

Los estudios por DRX y TEM mostraron una distribución no uniforme de los tamaños de cristalitas de plata en función de la temperatura de reducción, exceptuando el caso particular de la muestra AgC8a-100. Para esta muestra se obtuvo un tamaño promedio de cristalitas de 4 nm, el cual se garantiza a partir de la reducción de la muestra en atmósfera de hidrógeno por 2.5 horas a una temperatura de 100°C.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al LNLS, en Campinas, Brasil por el apoyo financiero en el marco del proyecto D12A-XRD1-4078. Este trabajo fue financiado también a través de los proyectos CONACYT E120.0862 y 42658-Q, así como PAPIIT-UNAM IN 109003.

Referencias

1. Sondi and B. Salopek-Sondi, "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria", *J of Colloid and Interface Science* 275, 177-182 (2004).
2. J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B Kouri, J.T. Ramirez and M.J. Yacaman, "The bactericidal effect of silver nanoparticles", *Nanotechnology* 16, 2346-2353 (2005).
3. C. Aymonieri, U. Schlotterbeck, L. Antonietti, P. Zacharias, R. Thomann, J. C. Tiller and S. Mecking, "Hybrids of sil-

ver nanoparticle with amphiphilic hyperbranched macromolecules exhibiting antimicrobial properties", *Chem. Commun.* 3018 -319 (2002).

4. L. Balogh, D. R. Swanson, D. A. Tomalia, G. L. Hagnauer and A. T. McManus, "Dendrimer nanocomposites in medicine", *Nano Lett.* 1, 18-21 (2001).

5. G. J. Chi, S. W. Yao, J. Fan, W. G. Zhang and H. Z. Wang, "Antibacterial activity of aodized aluminum with deposited silver", *Surf. Coat. Technol.* 157, 162-165 (2002).

6. H. Le Pape, F. Solano-Serena, P. Contini, C. Devillers, A. Maftah and P. Leprat, "Evaluation of the anti-microbial properties of an activated carbon fibre supporting silver using a dynamic method", *Carbon* 40, 2947-2954 (2002).

7. D.W.Breck, *Zeolite molecular sieves*, (Wiley, New York, 1974)

8. T. Armbruster, "Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research" *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135, 135-142 (2001).

9. Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, (Elsevier, Amsterdam 2001).

10. M. Matsuoka, W.S. Ju, K. Takahashi, H. Yamashita, and M. Anpo, "Photocatalytic decomposition of N₂O into N₂ and O₂ at 298 K on Cu(I) ion catalysts anchored onto various oxides. The effect of the coordination state of the Cu(I) ions on the photocatalytic reactivity", *J. Phys. Chem. B* 104, 4911-4915 (2000).

11. G. A. Ozin, F. Hugues, S. M. Mattar, and D. F. McIntosh, "Low nuclearity silver clusters in faujasite-type zeolites: optical spectroscopy, photochemistry, and relationship to the photodimerization of alkanes", *J. Phys.* 87, 3445-3450 (1983).

12. R.J. Martin-Palma, M. Hernandez-Velez, I. Diaz, H. Villavicencio-Garcia, M.M. Garcia-Poza, J.M. Martinez-Duart, J. Perez-Pariente, "Optical properties of semiconductors clusters grown into mordenite and MCM-41 matrices", *Materials Science and Engineering C* 15, 163-166 (2001).

13. N. Bogdanchikova, B. Concepción-Rosabal, V. Petranovskii, M. Avalos-Borja and G. Rodríguez-Fuentes, "Different silver states stabilized in natural clinoptilolites", *Stud Surf Sci. Catal.*, 135, 112-119 (2001).

14. National Institute of Hygiene of the Foods, Cuba, Sanitary Register No. 009/99 - II/99, 1999, Cuba

15. N. Bogdanchikova, V. Petranovskii, M.Avalos, B. Concepcion-Rosabal, G. Rodríguez, "Microbicide effect of Ag-clinoptilolites. I. Preparation and investigation of structure of samples containing silver in different states", *Complex Mediums*, 4097, 322-329 (2000).

16. B. Concepción-Rosabal, G. Rodríguez-Fuentes, N. Bogdanchikova, P. Bosch, M. Avalos, V.H. Lara, "Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states" *Micropor. Mesopor. Mater.*, 86, 249-255 (2005).

17. Norma Ramal de la Industria Básica NRIB 1152: Requerimientos de calidad, zeolita natural para la industria médico-farmacéutica, Control de la calidad de los medicamentos de Cuba, (1992).

18. A. LeBail, H. Duroy and J.L. Fourquet, "Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by powder X-ray diffraction", *Mat. Res. Bull.* 23, 447-452 (1988).

19. P. Scardi, M. Leoni, and Y.H. Dong, "Whole diffraction pattern-fitting of polycrystalline fcc materials based on microstructure", *Eur. Phys. J. B* 18, 23-30 (2000).

20. R. A. Young, *The Rietveld Method*, (Oxford University Press, Oxford 1993)

21. Nacional Bureau of Standard (U.S.), Circular 539, 1-1

(1955).

22. M. Dubiel, S. Brunsch, W. Seifert, H. Hofmeister, and G.L. Tan, "Stress state of silver nanoparticles embedded in a silicate glass matrix investigated by HREM and EXAFS spectroscopy", *Eur. Phys. J. D* 16, 229-232 (2001).

23. P.A. Montano, J. Zhao, M. Ramanathan, G.K. Shenoy, W. Shulze, "Structure of Ag, Fe and Ge microclusters", *Z.*

Phys. D 12, 103-105 (1989).

24. O.E. Petrov, "Cation Exchange in Clinoptilolite: An X-ray Powder Diffraction Analysis" in: D.W. Ming, F.A. Mump-ton (Eds.), *Natural Zeolites_93: Occurrence, Properties and Use*, 271-281(1997).