

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA DE ELECTRÓLISIS PARA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA UTILIZANDO INSTRUMENTACIÓN VIRTUAL CON LABVIEW

DESIGN AND CONSTRUCTION OF AN ELECTROLISIS SYSTEM FOR SILVER NANOPARTICLES SYNTHESIS BY VIRTUAL INSTRUMENTATION

Cristian Iván López Dórame

Universidad Tecnológica de Ciudad Juárez, México
cristian.dorame0809@gmail.com

Joel Isaac Valdez Díaz

Universidad de Sonora, México
isaacvaldezdiaz@gmail.com

Frank Romo García

Universidad de Sonora, México
frank.romo@unison.mx

Hiram Jesús Higuera Valenzuela

Universidad de Sonora, México
hiram.higuera@gmail.com

Antonio Ramos Carrasco

Universidad de Sonora, México
antonio.ramos@unison.mx

Recepción: 28/octubre/2019

Aceptación: 2/diciembre/2019

Resumen

Actualmente, la nanotecnología está presente en muchos productos que se encuentran en el mercado y cada vez tiene mayor uso en la solución de problemáticas, al ser un área interdisciplinaria, es necesario el trabajo en conjunto de científicos e ingenieros para el desarrollo de tecnologías. Los materiales en una escala nanométrica requieren de sistemas especializados y complejos, dando como resultado variedad de estructuras tales como nanovarillas, nanoalambres, nanocolumnas y nanopartículas, por mencionar algunas. En este trabajo, se presenta un sistema de síntesis de nanopartículas de plata utilizando un multímetro

Fluke de doble pantalla (dual display) para medición de corriente, una fuente de voltaje de la marca *BK Precision*, una tarjeta *Arduino* como interface e instrumentación virtual con *LabVIEW* para control de los tiempos de reacción y el tiempo de conmutación de polaridad de los electrodos. En conjunto es un sistema que puede realizar las tareas de adquisición, procesamiento y presentación de datos. Se realizaron dos experimentos de síntesis de NPs, con un tiempo de proceso de 30 minutos, tiempo de conmutación de la polaridad de 5 minutos a 60 °C variando el voltaje aplicado de 5 y 10 V. La obtención de las NPs en los experimentos es demostrada analizando los espectros de absorción UV-Vis de la solución coloidal obtenida. Se obtuvieron NPs con un tamaño promedio de 122 nm para el voltaje de aplicación de 5 V y 106 nm para las NPs sintetizadas con un voltaje de 10 V. La distribución de tamaño fue obtenida utilizando la técnica de Dispersión de Luz Dinámica (*DLS, Dynamic Light Scattering*). En futuras investigaciones se pretende utilizar las NPs obtenidas con este sistema automático para realizar la síntesis de óxido de zinc dopado con plata (ZnO tipo p), el cual, será utilizado para la fabricación de dispositivos electrónicos como LEDs y celdas solares.

Palabras Claves: Nanopartículas, Plata, Electrolisis, Automatizado.

Abstract

Currently, nanotechnology is present in many products that are in the market and is increasingly used to solve problems, being an interdisciplinary area, it is necessary the joint work of scientists and engineers for the development of technologies. Materials on a nanometric scale require specialized and complex systems, resulting in a variety of structures such as nanowires, nanowires, nanocolumns and nanoparticles, to name a few. In this work, a system for the synthesis of silver nanoparticles is presented using a dual display *Fluke* multimeter (dual display) for current measurement, a voltage source of the *BK Precision* brand, an *Arduino* card as an interface and virtual instrumentation with *LabVIEW* for control of reaction times and electrode polarity switching time. Together it is a system that can perform the tasks of acquisition, processing and presentation of data. Two experiments of synthesis of NPs were carried out, with a process time of 30 minutes, polarity

switching time of 5 minutes at 60 ° C varying the applied voltage of 5 and 10 V. The formation of NPs in the experiments is demonstrated by analyzing the UV-Vis absorption spectra of the colloidal solution obtained. NPs with an average size of 122 nm were obtained for the application voltage of 5 V and 106 nm for NPs synthesized with a voltage of 10 V. The size distribution was obtained using Dynamic Light scattering. In future research it is intended to use the NPs obtained with this automatic system to perform the synthesis of zinc oxide doped with silver (ZnO type p), which will be used for the manufacture of electronic devices such as LEDs and solar cells.

Keywords: *Nanoparticles, Silver, Electrolysis, Automated.*

1. Introducción

La nanotecnología es una de las áreas de investigación más activas debido al gran interés y creciente desarrollo de técnicas para sintetizar y caracterizar materiales a escala nanométrica. En esta rama de la física, diversos campos como la medicina, electrónica, biología, mecatrónica, óptica, química, se encuentran en proyectos interdisciplinarios. En el caso de la industria electrónica, se requiere reducir lo más posible el tamaño de los dispositivos, razón por la cual, la producción de nanoestructuras y nanopartículas es uno de los desafíos más importantes de la nanotecnología.

En los últimos años, la plata ha ganado el interés de los grupos de investigación en la ciencia de materiales debido a las excepcionales propiedades tales como su actividad catalítica, estabilidad química, interacción biológica gran capacidad para conducir electricidad y calor, posicionándose como el mejor entre los metales de transición [Fernández, 2017]. Las partículas de plata cargadas positivamente son llamados cationes (Ag^+) y son utilizados como desinfectantes en bajas concentraciones y se utilizan para tratar quemaduras, heridas y úlceras. Las nanopartículas de plata (NPs-Ag) se encuentran en el auge de la investigación médica en los productos de la salud humana tales como, apósitos para heridas, dispositivos anticonceptivos, instrumental quirúrgico y prótesis óseas [Flores, 2014].

Otro ejemplo es el recubrimiento de alambres para ortodoncia con efecto antibacterial [Fernández, 2018].

Existen diversos métodos para la obtención de nanopartículas tales como: ablación láser, catálisis, evaporación de metales, electrodeposición y electroquímica, por mencionar algunos (Güzel, 2018). Sin embargo, la generación de nanopartículas por medio de la electrólisis ha tenido algunas ventajas importantes, fundamentalmente relacionadas con la posibilidad de controlar variables experimentales: potencial aplicado, corriente de electrólisis, material de electrodos, uso de tensioactivos, entre otros. Cabe mencionar que otra característica favorable es lo simple del equipamiento y el bajo costo del método.

Una vez obtenidas las nanopartículas de plata, es recomendable realizar un procedimiento de caracterización del material. Comúnmente, las técnicas utilizadas son microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), espectroscopía Raman, entre otros. En este trabajo, se presenta el proceso de diseño, construcción y pruebas experimentales de un sistema de electrolisis automatizado para la síntesis de nanopartículas de plata desarrollado en laboratorio. Los detalles de la electrólisis automatizada y los resultados en función de los parámetros de síntesis son exhibidos. El procedimiento experimental se basó en el método de Khaydarov [Khaydarov, 2009], el cual fue modificado para su automatización. La interface entre el microcontrolador y la instrumentación virtual en LabVIEW es presentada con detalle. Con el fin de confirmar la obtención de las Nps-Ag, las técnicas de caracterización de Dispersión Dinámica de Luz (DLS, por sus siglas en inglés) y Absorbancia UV-Vis fueron utilizadas.

2. Métodos

En la figura 1 se muestra el diagrama esquematizado del sistema automatizado de electrólisis propuesto para la síntesis de NPs de plata con todos sus componentes. Del diagrama se puede apreciar los siguientes elementos:

- Equipo de cómputo integrado con el software LabVIEW: con el fin de realizar la interface entre Arduino y la computadora, es necesario utilizar los drivers NI-VISA de LabVIEW para obtener comunicación utilizando el protocolo de comunicación serial.

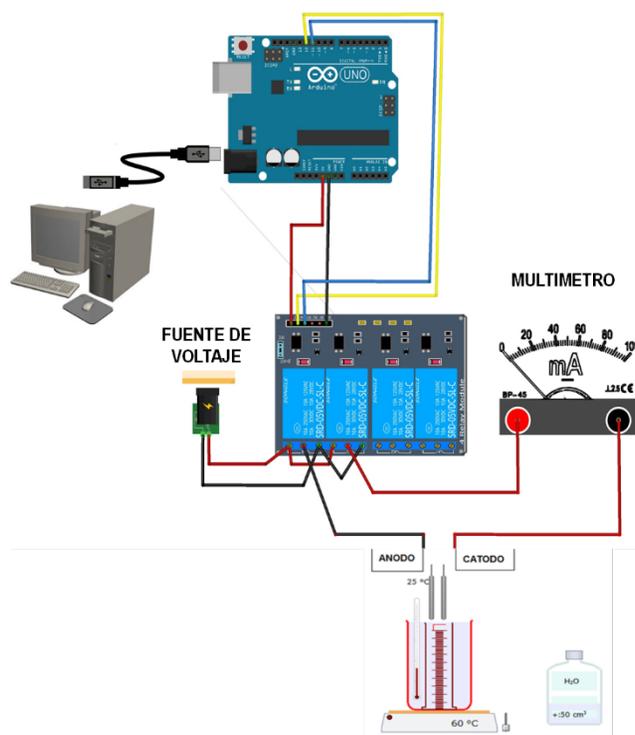


Figura 1. Sistema automatizado de electrolisis para la síntesis de nanopartículas de plata.

- Tarjeta Arduino UNO: es un microcontrolador basado en el ATmega328. Cuenta con 14 salidas/entradas digitales. El ATmega328 tiene 32 KB, 2 KB de SRAM y 2 KB de EPROM. El Arduino UNO puede ser energizado por conexión USB o con una fuente externa.
- Multímetro Fluke 45: este equipo tiene la capacidad de realizar lecturas duales de corriente y voltaje. Este es un instrumento de medición de 4 dígitos y operación remota vía RS-232, cálculos rms (CA+CD), mediciones de frecuencia mayores a 1 MHz, sensibilidad de 1 μ V en CD. Además, se puede seleccionar entre 100,000, 30,000, y 3,000 conteos para su resolución, con una visualización de 2.5, 5 y 20 lecturas por segundo respectivamente.

- Fuente de corriente directa (CD) variable BK PRECISION: provee la energía para el sistema de electrolisis. Este equipo cuenta con una salida CD con una resolución de 10 mV/1 mA.
- Módulo de relevadores: realiza la conmutación de las cargas de potencia. Los contactos de los relevadores están diseñados para conmutar cargas de hasta 10A y 250 VCA o 30 VCD. Las entradas de control se encuentran aisladas con optoacopladores para minimizar el ruido percibido por el circuito de control mientras se realiza la conmutación de la carga. La señal de control puede provenir de cualquier circuito de control TTL o CMOS como puede ser un microcontrolador.
- Electrodo de plata: fuente de plata para la síntesis de nanopartículas.
- Comunicación serial:
 - ✓ Interfaz USB: el bus serie universal (USB, por sus siglas en inglés) es una interfaz para establecer la comunicación entre los dispositivos y un controlador anfitrión (generalmente una computadora personal).
 - ✓ Protocolo RS-232: implica el envío de datos un bit a la vez, a través de una sola línea de comunicaciones.

Para el proceso de electrólisis, los parámetros que influyen en la obtención de NPs de plata son: el tiempo de síntesis, temperatura, voltaje, corriente eléctrica, tiempo de conmutación entre los electrodos, agitación, pH y separación de los electrodos. En este sistema, se propone controlar el tiempo de síntesis, el tiempo de conmutación y monitorear la demanda de corriente durante la electrolisis. Se establece un control digital mediante el software LabVIEW.

Previo a los experimentos, se diseñó en el software Solidworks una estructura para el posicionamiento de los electrodos de plata. La figura 2 exhibe la pieza que soporta los electrodos de plata con una distancia de separación de 1 cm. Posterior al diseño, la pieza se fabricó utilizando impresión 3D utilizando material ABS. Cabe mencionar que para obtener el soporte de los electrodos de plata del sistema de síntesis de nanopartículas se tomaron las medidas de la probeta a utilizar con un vernier.



Figura 2 Diagrama esquemático de la estructura para la fijación de los electrodos de plata.

El desarrollo del sistema para la síntesis de nanopartículas de plata se dividió en cuatro etapas principales: el control de los tiempos de conmutación para los relevadores, la adquisición de datos, el procesamiento y la presentación de los datos. En las siguientes secciones, se describe cada una de estas etapas y se detalla el proceso de su funcionamiento.

Control de los tiempos de conmutación

El tiempo de conmutación utilizado para realizar el cambio de polaridad entre los electrodos de plata fue realizado por medio de los relevadores. Lo anterior con el fin de llevar a cabo un proceso de desgaste uniforme en los electrodos y promover la formación de NPs.

La tarjeta Arduino es utilizada para controlar el tiempo de conmutación, la cual, envía una instrucción, cambia la polaridad de los electrodos en un tiempo determinado por el usuario en el panel de control de LabVIEW. Por lo que al escribirse un carácter “a”, “b” o “c” en el puerto serial, el dato es leído por Arduino para realizar una tarea específica. En figura 3 se observa el código utilizado para ejecutar esta función. De acuerdo con lo anterior, el microcontrolador Arduino UNO lee tres caracteres de tipo texto, los cuales dependiendo del carácter realizara las siguientes funciones:

- Si la entrada es el carácter tipo texto ‘a’ enciende el relevador 1 y al mismo tiempo apaga el relevador 2.
- Si la entrada es el carácter tipo texto ‘b’ enciende el relevador 2 y al mismo tiempo apaga el relevador 1.
- Si la entrada es el carácter tipo texto ‘c’ apaga el relevador 1 y 2.

```
int rele1 = 11; // Declaramos el pin 11 de la placa Arduino para controlar rele 1
int rele2 = 12; // Declaramos el pin 12 de la placa Arduino para controlar rele 2
int data;

void setup() {
  Serial.begin(9600);
  pinMode(rele1, OUTPUT); // Declaramos rele 1 como salida
  pinMode(rele2, OUTPUT); // Declaramos rele 2 como salida
}

void loop() {
  if (Serial.available())
  {
    data = Serial.read(); // Informacin enviada por labVIEW
    if (data == 'a') // Si arduino lee un caracter 'a'
    { digitalWrite(rele1, HIGH); // Conmuta rele 1
      digitalWrite(rele2, LOW); // Apaga rele 2
    }
    if (data == 'b') // Si arduino lee un caracter 'b'
    { digitalWrite(rele2, HIGH); // Conmuta rele 2
      digitalWrite(rele1, LOW); // Apaga rele 1
    }
    if (data == 'c') // Si arduino lee un caracter 'c'
    { digitalWrite(rele1, LOW); // Apaga rele 1
      digitalWrite(rele2, LOW); // Apaga rele 2
    }
  }
}
```

Figura 3 Programación desarrollada para el control de los tiempos de conmutación.

Por medio de este procedimiento es posible establecer los cambios de polaridad precisos para el sistema de síntesis automatizado de nanopartículas de plata, para establecer el tiempo requerido por el usuario.

Adquisición

En la síntesis de nanopartículas, obtener información acerca del cambio de la conductividad de la solución coloidal ocasionada en la reacción es importante. Incluso, existe evidencia de que es posible estimar la cantidad de NPs producidas en un tiempo determinado, por medio de datos colectados. En este sistema, se ~~propone~~ utilizó un multímetro conectado en serie para medir la corriente que fluye a través de los electrodos. Además, este equipo envía los datos adquiridos al CPU mediante el protocolo serial RS-232. Para procesar los datos adquiridos por el multímetro, LabVIEW lee el puerto serial y posteriormente, por medio de funciones de programación, se procesa los datos. Cabe mencionar, que el cálculo de la estimación de la cantidad de nanopartículas sintetizadas está en proceso.

Procesamiento

En la figura 4 se muestra la estructura *while loop* del programa que se encarga de ejecutar los ciclos necesarios para desarrollar la medición, procesar e interpretar los datos adquiridos. Estos se obtienen mediante el puerto serial con ayuda de la función “*Serial Read*” (1), la cual se encarga de leer la información enviada por el multímetro. Una vez adquirida la lectura de corriente, se convierten los datos tipo *string* a tipo numérico, para poder ser visualizados en gráficas e indicadores. Esta conversión se realiza con ayuda de la función “*String to number*” (2). Cuando la información es obtenida de forma numérica, los valores de corriente pueden ser desplegados en indicadores numéricos individuales (3). Para presentar los datos se utilizó la función “*Waveform chart*” (4), que muestra las mediciones de corriente entre los electrodos en tiempo real. Al terminar la medición se utiliza un “*Waveform graph*” (5) para representar los datos en forma gráfica.

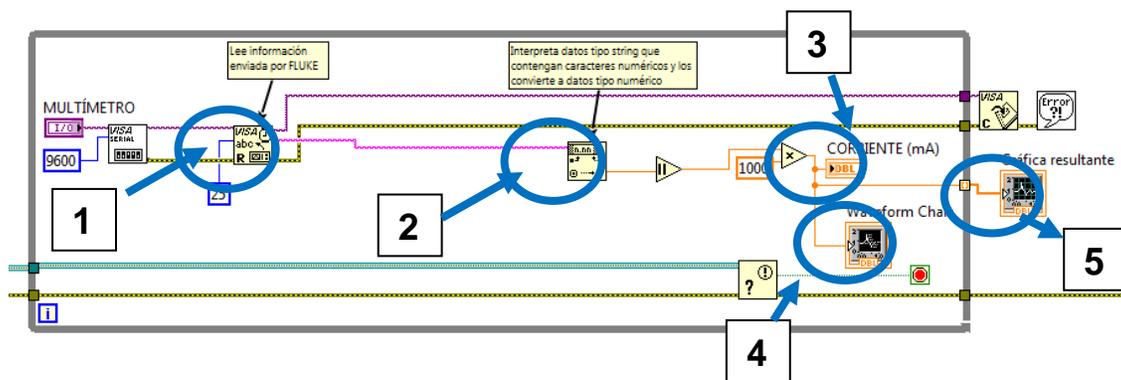


Figura 4 Estructura *while loop* para lectura de datos del multímetro.

Para poder encender y apagar los módulos de los relevadores en base a los tiempos deseados por el usuario, el software en LabVIEW usando una arquitectura de máquina de estados fue desarrollado.

En la figura 5, se muestra una estructura *while loop*, la cual contiene la estructura de casos que se encarga de cambiar los estados del programa. Cada estado tiene un carácter (“a”, “b” o “c”) que con ayuda de la función “*Serial Write*” (6), escribe los caracteres en el puerto serial, el cual, es leído por el Arduino que realiza una función determinada.

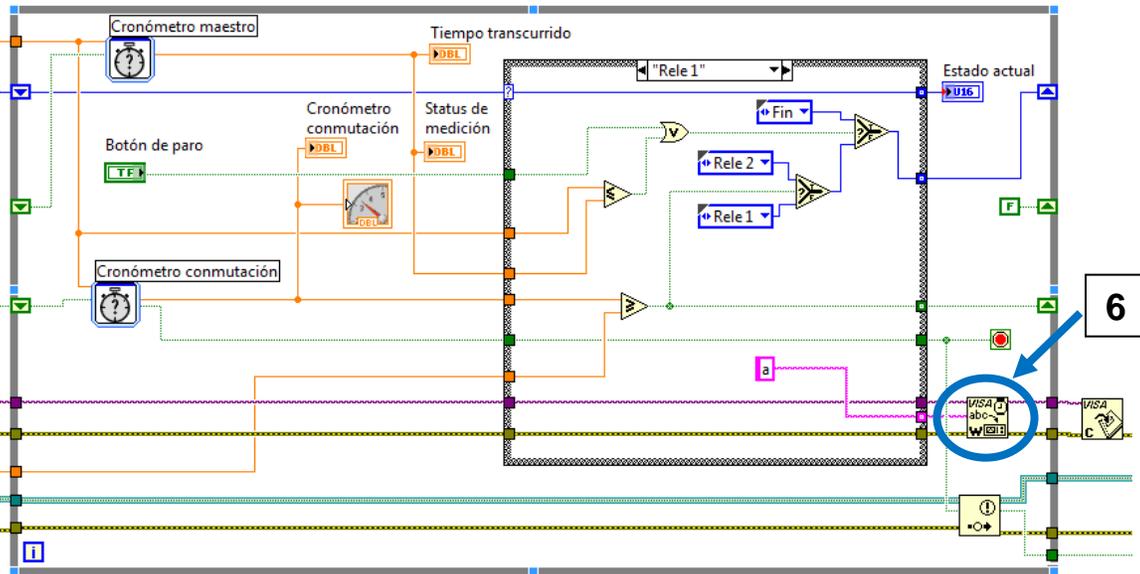


Figura 5. Estructura While Loop utilizada para la escritura de datos Arduino.

Presentación de los datos

La figura 6 muestra el panel de control creado por LabVIEW mediante el cual, se monitorea el flujo de corriente entre los electrodos de plata en tiempo real. De la imagen, se exhiben dos controles para asignar los puertos de comunicación serial para el Arduino y el multímetro Fluke (7).

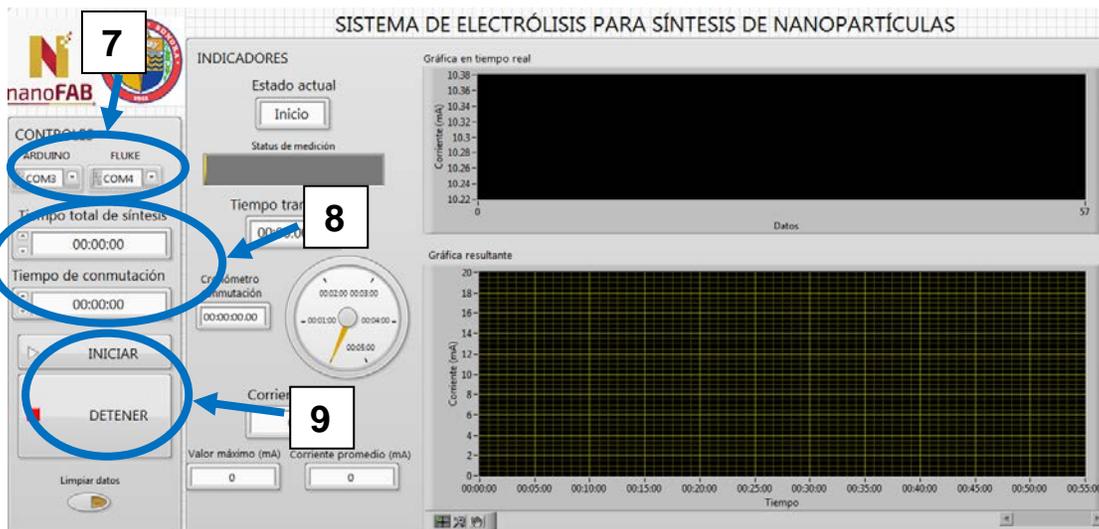


Figura 6 Pantalla diseñada para la instrumentación virtual del proceso de electrolisis.

También, se muestran dos controles numéricos (8), uno para el tiempo total de síntesis y otro para el tiempo de conmutación de los electrodos. Por último, se cuenta con dos controles booleanos (9) representados por botones, uno para iniciar la medición y otro para detener el proceso de síntesis en cualquier momento.

Proceso de Síntesis de Nps-Ag

Una vez ensamblado el sistema, el proceso de electrolisis automatizado fue puesto en marcha por medio de una serie de experimentos. La electrólisis utilizó una probeta con 30 ml de agua destilada, un agitador magnético, dos electrodos de plata y una estructura para separar los electrodos a una distancia de 1 cm. La síntesis requiere de un tratamiento térmico, el cual fue obtenido sumergiendo la probeta en un vaso de precipitado a una temperatura de 60 °C.

Para la síntesis de Nps-Ag por medio del sistema de electrólisis automatizado, dos voltajes fueron utilizados y acoplados al módulo de relevadores. En la tabla 1 se muestra una tabla con los parámetros de síntesis utilizados en dos muestras de nanopartículas de plata en agua destilada.

Tabla 1 Condiciones de síntesis de NPs de Ag.

Muestra	Tiempo de síntesis	Tiempo de conmutación	Voltaje	Temperatura
1Nps-Ag	30 min	5 min	5 V	60 °C
2Nps-Ag	30 min	5 min	10 V	60 °C

Para finalizar el proceso, la solución con Nps-Ag fue filtrada con una malla que elimina partículas superiores a 0.1 μm para remover óxido de plata o partículas coloidales de mayor tamaño.

3. Resultados

Caracterización de las NPs de Ag

Con el fin de confirmar el correcto funcionamiento del sistema y la obtención de la síntesis de las nanopartículas, es necesario realizar una serie de caracterizaciones de la solución coloidal resultante. En la figura 7 se presentan los

resultados de los espectros de absorción UV-Vis obtenidos de las Nps-Ag. El máximo de absorción fue observado en una longitud de onda alrededor de 400 nm, lo cual concuerda con lo reportado por Sifontes para nanopartículas esféricas sintetizadas método poliol en presencia de NaOH (Sifontes et al. 2010).

En la figura 8 se presentan las distribuciones de tamaños obtenidas por DLS. En la muestra 1Nps-Ag se obtuvieron nanopartículas con un tamaño promedio de 122 nm mientras que en la muestra 2Nps-Ag se obtuvo un tamaño de 106 nm.

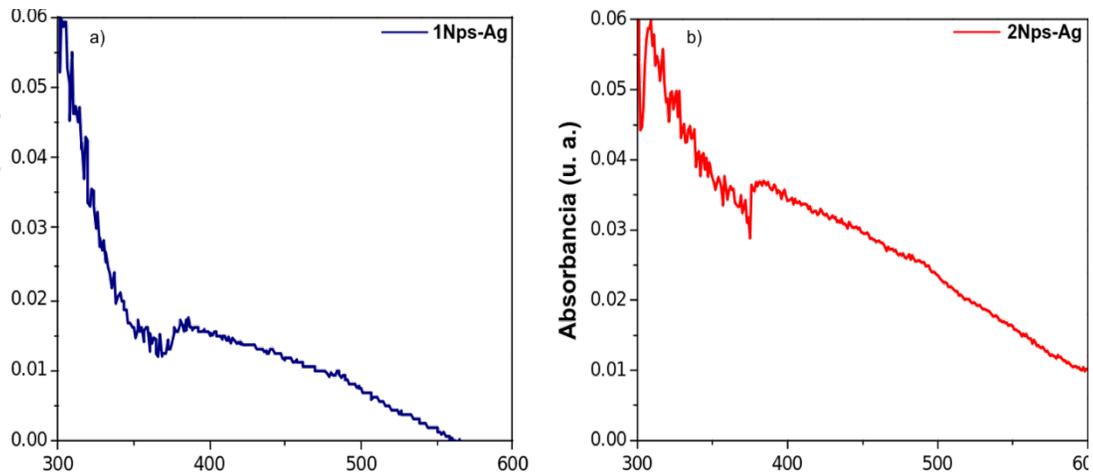


Figura 7 Absorbancia obtenida para Nps-Ag con voltajes de a) 5 V y b) 10 V.

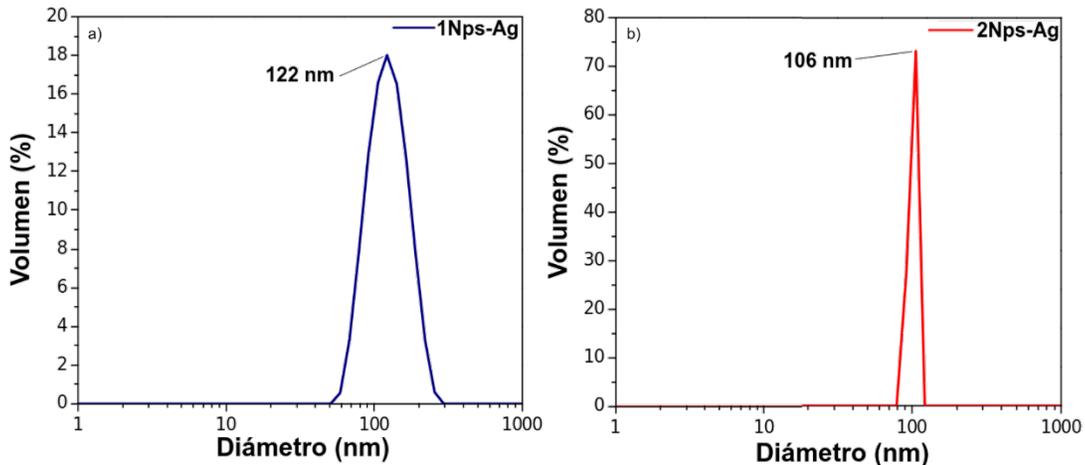


Figura 8. Distribuciones de tamaño de las Nps-Ag con voltajes de a) 5 V y b) 10 V.

Al realizar diferentes pruebas con diferentes tiempos de medición y conmutación de los electrodos, se obtuvieron mejores resultados en pruebas de 30 minutos de medición, con una conmutación de polaridad entre electrodos.

4. Discusión

Los resultados de absorbancia obtenidos mediante en la técnica UV-VIS para caracterización, muestran una curvatura en la gráfica del espectro electromagnético a una longitud de 400 nm esto es debido a la excitación del plasmón de superficie que se presenta en Nps-Ag el cual ha sido ampliamente estudiado [Mamun, 2013]. Por otro lado, la caracterización por DLS presento un tamaño de diámetro mayor a los 100 nm en las partículas, lo cual entra fuera del rango que establece la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales [Delgado, 2009]. Los datos arrojados son de carácter extraño ya que el filtro de membrana que se utilizo es de 0.1 μm (100 nm), este punto debe ser considerado a futuro y comenzar un análisis exhaustivo reproduciendo los experimentos para descartar posibles errores en el proceso de filtración. En el método de electrólisis del cual se basó el diseño del sistema automático [Khaydarov, 2009], operaron con una diferencia de potencial de 20 V en 500 ml de agua destilada en un vaso de precipitados, además que los electrodos presentaban unas dimensiones de mayor tamaño que los nuestros. Al intentar recrear estos experimentos, se observó que este voltaje provoco una reacción acelerada y una oxidación descontrolada en los electrodos posiblemente debido que sintetizamos en una menor cantidad de agua destilada, así como en un recipiente más pequeño. Se necesitan buscar mejoras para obtener más nanopartículas evitando que la mayoría de los materiales obtenidos sean electro-depositados en los electrodos.

Actualmente, el proyecto de investigación se encuentra caracterizando las nanopartículas usando la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X para obtener un mejor análisis químico del proceso de síntesis. Además, las nanopartículas están siendo utilizadas en la síntesis del semiconductor óxido de zinc (ZnO) contaminadas con Nps-Ag para que sea utilizado en la fabricación de dispositivos electrónicos como LEDs y celdas solares.

5. Conclusiones

Se diseñó y se puso en marcha un sistema automático para realizar síntesis de coloides metálicos mediante el método electrolisis. Se demostró que el sistema tiene

la capacidad de producir nanopartículas de plata con un tamaño mayor a 100 nm. El equipo puede ser programado con diferentes variables como son el tiempo de síntesis y tiempo de conmutación. Utilizando materiales relativamente económicos para el armado, se obtuvieron resultados comparables con equipos comerciales de técnicas electroquímicas (cronoamperometría). Además, se reporta un sistema seguro para cualquier operador, cuyo desempeño puede ser usado en docencia o investigación. Como trabajo futuro, para reducir el diámetro de las Nps-Ag se está desarrollando una variante del proceso aplicando peróxido de hidrogeno (H₂O₂).

6. Bibliografía y Referencias

- [1] Delgado, G. (2009). Nanotecnología y producción de alimentos: impactos económicos, sociales y ambientales. 11/marzo/2019: www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-45572009000200007.
- [2] Fernández, T. (2017). Estudio de las aplicaciones biomédicas de las nanopartículas de plata. 28/febrero/2019: <https://idus.us.es/xmlui/bitstream/handle/11441/66375/Fern%C3%A1ndez%20Bueno%2C%20Teresa.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [3] Fernández, L. (2018). Recubrimiento de arcos odontológicos con nanopartículas de plata para la inhibición bacteriana. 1/marzo/2019: <https://www.lamar.mx/innova/ojs/index.php/ciartec/article/view/13>.
- [4] Flores, C. (2014). Nanopartículas de plata con potenciales aplicaciones en materiales implantables: síntesis, caracterización fisicoquímica y actividad bactericida (Tesis doctoral). 28/febrero/2019: <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/34946>.
- [5] Güzel, R., & Erdal, G. (2018). Synthesis of Silver Nanoparticles. Silver Nanoparticles-Fabrication, Characterization and Applications. 22/julio/2019: <https://www.intechopen.com/books/silver-nanoparticles-fabrication-characterization-and-applications/synthesis-of-silver-nanoparticles>.
- [6] Khaydarov, R. et al. (2009). Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles. 3/marzo/2019: <https://www.researchgate.net/publication/225983563>.

- [7] Mamun et al. (2013). Synthesis of Silver Nano Particles (Ag-NPs) and their uses for Quantitative Analysis of Vitamin C Tablets. 20/mayo/2019: https://www.researchgate.net/publication/269563481_Synthesis_of_Silver_Nano_Particles_AgNPs_and_their_uses_for_Quantitative_Analysis_of_Vitamin_C_Tablets.
- [8] Sánchez, M. (2017). Nanopartículas de Plata: Preparación, Caracterización y Propiedades con Aplicación en Inocuidad de los Alimentos (Tesis de Maestría). 2/marzo/2019: http://espacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ_Msanchez/Sanchez_Moreno_Minerva_TFM.pdf.
- [9] Sifontes, A. et al (2010). Preparación de nanopartículas de plata en ausencia de polímeros estabilizantes. 1/mayo/2019: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-0422010000600009.