



VARIACIÓN DE LA MORFOLOGÍA Y TAMAÑO DE NANOPARTÍCULAS DE ORO CON LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS.

Zuleima Vela⁽¹⁾, Julio Osuna⁽¹⁾, Caribay Urbina de Navarro^{(2)*}, Edgar Cañizales⁽³⁾

(1) *Laboratorio de Síntesis Organometálica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela*

(2) *Centro de Microscopía Electrónica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela*

(3) *PDVSA-INTEVEP, Estado Miranda, Venezuela.*

caribayurbina@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio de la síntesis de nanopartículas de oro a partir del precursor ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), empleando borohidruro de sodio como agente reductor y el ácido 11-mercaptoundecanoico como agente estabilizante, variando la relación metal /estabilizante entre el 1% y 75% p/p de Au a fin de emplear estos materiales como biomarcadores para el diagnóstico de enfermedades. La distribución de tamaño se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y dispersión dinámica de luz y la morfología se observó a través de HRTEM. En general en todas las condiciones se encontraron formas tipo rodillo, icosaédrica multimacladas e irregulares. Se determinó un aumento de tamaño de las nanopartículas a medida que se incrementa la relación metal-estabilizante. Para la relación 5%, los resultados de microscopía electrónica permitieron encontrar un tamaño promedio ($1,9 \pm 0,4$) nm y para la mayor relación metal /estabilizante un tamaño de (4 ± 1) nm.

Palabras claves: nanopartículas, oro, ácido 11-mercaptoundecanoico, HRTEM, síntesis.

ABSTRACT

In the present work, a study of the gold nanoparticle synthesis from the precursor ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) was carried out, using sodium borohydride as reducing agent and 11-mercaptoundecanoic acid as stabilizing agent, varying the metal / stabilizer ratio between 1 % and 75% p/p of Au in order to use these materials as biomarkers for the diagnosis of diseases. The size distribution was studied by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and dynamic light scattering and the morphology was observed through HRTEM. In general, under all conditions, roller, icosahedral, multitwined and irregular forms were found. An increase in the size of the nanoparticles was determined as the metal-stabilizing ratio increased. For the 5% ratio, the results of electron microscopy allowed to find an average size (1.9 ± 0.4) nm and for the highest metal / stabilizer ratio a size of (4 ± 1) nm.

Keywords: nanoparticles, gold, 11-mercaptopundecanoic acid, HRTEM, synthesis

INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas se definen como partículas con un rango de tamaño entre 1-100nm. Debido a esta escala de tamaños tan pequeños las mismas poseen una gran superficie por unidad de volumen, una alta porción de átomos en la superficie y en las capas cercanas a la superficie. Las nanopartículas existen con una gran diversidad química en forma de metales, óxidos metálicos, semiconductores, polímeros, materiales de carbono, compuestos orgánicos o biológicos. También muestran una gran variedad morfológica tales como esferas, cilindros, discos, plaquetas, esferas huecas, tubos, etc. Las nanopartículas se pueden generar a través de una serie de rutas sintéticas. En la mayoría de los casos las nanopartículas sintetizadas deben ser modificadas con el fin de neutralizarlas y estabilizarlas debido a su gran reactividad química, su superficie es funcionalizada con el objetivo de satisfacer las necesidades de aplicaciones específicas [1]. Particularmente las nanopartículas de oro son de gran interés debido a sus interesantes propiedades como las electrónicas, ópticas y catalizadoras, atribuibles al tamaño y morfología de las nanopartículas y lo cual le ha valido usos en diversas áreas tales como electrónica, medicina, catálisis, óptica, higiene, etc. En los últimos años, la evolución en el desarrollo de productos elaborados a partir de nanotecnología ha experimentado un espectacular crecimiento. En particular, las nanopartículas de oro han despertado gran interés en los sectores biomédico y alimentario, donde se ha descrito su utilización en el tratamiento frente al cáncer o como parte integrante de envases resistentes a la abrasión, con propiedades antimicrobianas [2,3].

La forma y el tamaño y de las partículas pueden controlarse a través de las condiciones de síntesis y por ende adaptarlas a la aplicación requerida. De una manera general, podemos clasificar los métodos de síntesis de nanomateriales en químicos tales como el método coloidal, reducción fotoquímica y radiolítica, irradiación con microondas, y el método sol-gel y métodos físicos entre los que figuran la evaporación térmica, la preparación de clusters gaseosos, la implantación de iones y el depósito químico en fase vapor [4]. Una vez que se obtienen materiales nanométricos estos tienden a aglomerarse hasta alcanzar un mínimo de energía, pues representan sistemas metaestables, por tal motivo, las nanopartículas coloidales requieren de una estabilización para perdurar en el tiempo [4]

METODOLOGÍA

La presente investigación es parte del proyecto grupal (PG-03-7408-2008/1,CDCH-UCV), “Materiales Nanoestructurados con aplicaciones en Biodiagnóstico”, en el cual se desea sintetizar y caracterizar nanopartículas de oro con posibles aplicaciones como biomarcadores. Las nanopartículas de oro (NPs) se obtuvieron por reducción en solución acuosa con borohidruro de sodio y adición simultánea del ácido 11-mercaptopundecanoico como agente estabilizante. La síntesis se llevó a cabo mediante el método propuesto por Brust y colaboradores [6] con algunas modificaciones[3]. Se utilizaron relaciones variables de Metal/Estabilizante entre 1% y 75% p/p[3], la nomenclatura de las nanopartículas de oro (NPs): M 5%, M 15%, M 25% y M 75% corresponde a una relación Metal/Estabilizante determinada. Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía de IR, Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), Dispersión Dinámica de Luz (DDL), espectroscopía de UV-visible y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

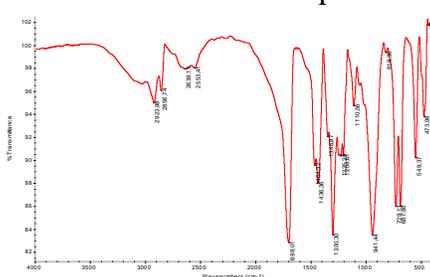
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se resumen los resultados Uv-visible y emisión de fluorescencia de las NPS sintetizadas, los mismos parecen indicar que en general la absorción del plasmón superficial de las nanopartículas cambia a una longitud de onda mayor con el aumento del tamaño de la partícula. La muestra con 5% no mostró la señal correspondiente a la banda de resonancia de plasmones en espectroscopía Uv-visible lo cual pudiera atribuirse a la baja relación del oro en relación al estabilizante, lo que probablemente favorezca la formación del complejo entre el oro y el mercaptotiol en lugar a la formación de las nanopartículas, debido a la gran capacidad coordinativa del mercaptotiol con iones y átomos de oro, mientras que, a medida que se aumenta la relación Metal/Estabilizante se ve favorecida la formación de sistemas nanométricos los cuales dan señales tanto en UV-visible como en fluorescencia.

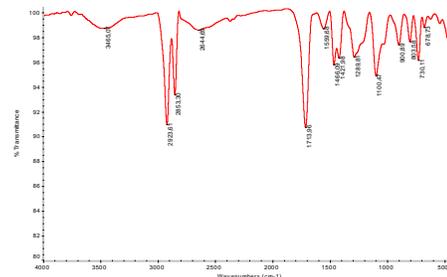
Tabla 1: Absorción Uv-visible y emisión de fluorescencia

Muestra	Absorción Uv-visible (nm)	Emisión fluorescencia (nm)
M 5%	Sin señal	Sin señal
M15%	525	539
M2,25%	536	542
M2,75%	550	561

Los análisis de IR efectuados a todos los sólidos obtenidos indican la presencia del mercaptotiol en las NPs. A manera de ejemplo de los resultados obtenidos, en la Figura 1a se muestra un espectro IR del ácido 11-mercaptiundecanoico y un espectro de las nanopartículas de oro de 5% Au/Estabilizante en la Figura 1b, en el espectro correspondiente a las NPs pueden observarse bandas de IR correspondientes al estabilizante lo cual como se indicó previamente pone en evidencia la asociación del mercaptotiol con las partículas metálicas.



a) Espectro IR del ácido 11-mercaptiundecanoico



b) Espectro IR de NPs 5% Au/Estabilizante.

Figura 1: Espectros de IR

En la Figura 2 se muestran imágenes obtenidas para la muestra M 5% mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) para este sólido se determinó un tamaño promedio de partículas igual a 35,2 nm mientras que los estudios de microscopía electrónica de transmisión permitieron medir un tamaño promedio igual a $(1,9 \pm 0,4)$ nm, la Figura 3 corresponde a una imagen de MET y el Histograma de frecuencia de tamaños de partícula correspondiente. Las observaciones de MET no mostraron partículas con formas definidas.

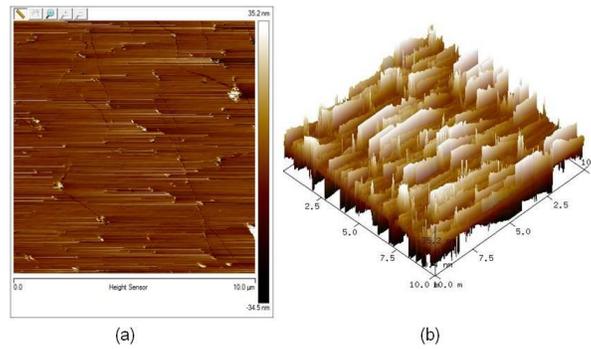


Figura 2: Imágenes MFA muestra M 5%: a) Imagen de Alturas 2D b) Imagen de Alturas 3D.

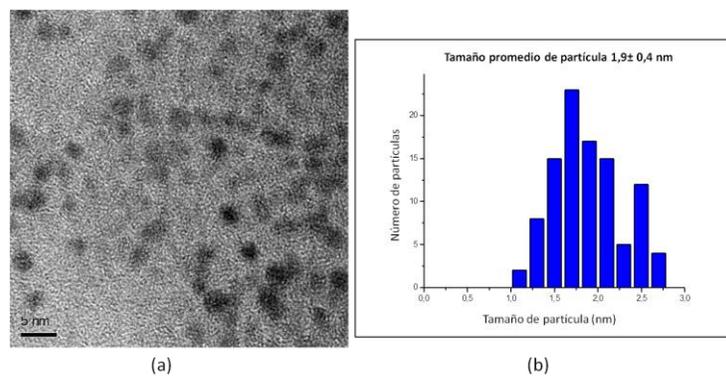


Figura 3: (a) Imagen de MET para la muestra M 5% b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula.

Para la muestra M 25% el tamaño promedio determinado mediante MFA fue de 6,8 nm, Figura **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, mientras que el tamaño promedio de partícula obtenido por DDL fue de 32,8 nm. Por MET el tamaño promedio medido fue de (3 ± 1) nm, la imagen de alta resolución en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra partículas con formas de rodillo, icosaédricas e irregulares.

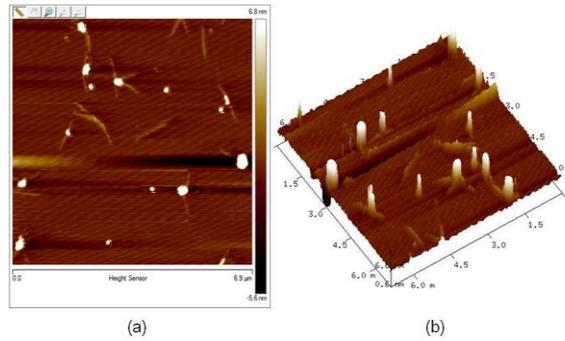


Figura 4: Imágenes de MFA para M 25% (a) Imagen de Alturas 2D (b) Imagen de Alturas 3D.

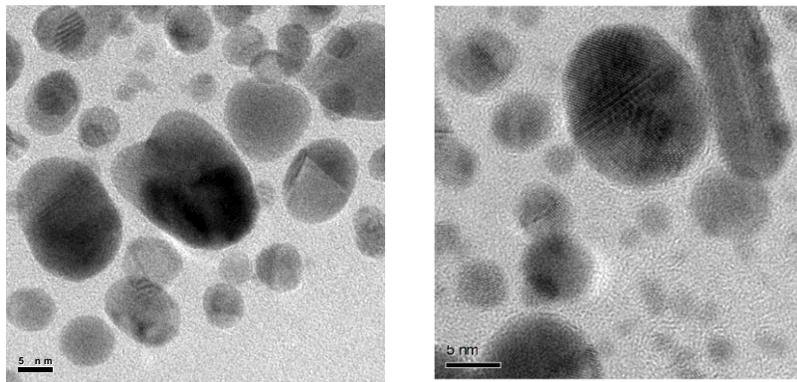
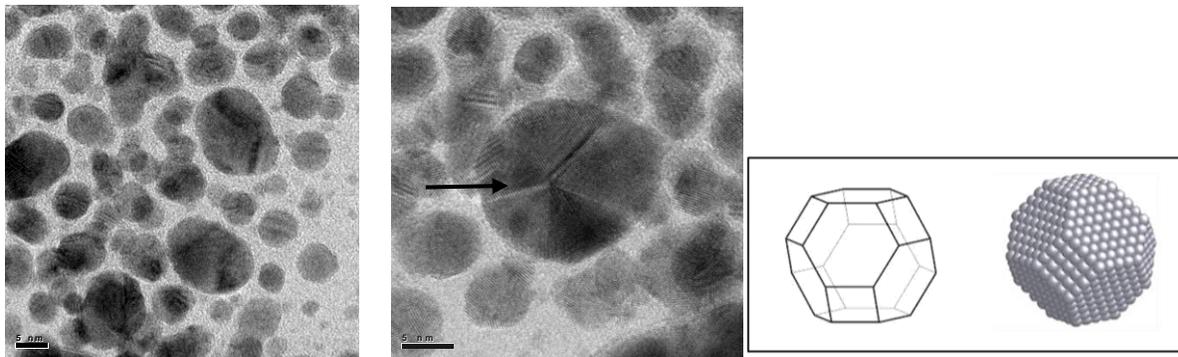


Figura 5: Imagen de HRTEM para la muestra M 25%

Los análisis de tamaño mediante MFA de la muestra M 75% indican un tamaño promedio de 20,8 nm; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, mientras que el tamaño promedio de partícula obtenido por DDL fue de 84,1 nm. Por MET el tamaño promedio medido fue de (4 ± 1) nm. En la **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observan cristales de oro con diferentes formas y tamaños. Se propone la geometría cubo-octahédrica para los cristales de Au como el señalado con la flecha. En este caso la orientación corresponde a la familia de planos (111) con un distanciamiento de 0,233 Å, Tarjeta JCPDS No. 02-1095.



a) Diferentes formas

b) Partícula cubo-octahédrica

c) Geometría cubo-octahédrica.

Figura 6: Imágenes de HRTEM para la de la muestra M 75%.

En la Tabla 2 se resumen los tamaños promedio de la serie de NPs presentadas en este trabajo. Es interesante comentar que los tamaños conseguidos por dispersión dinámica de luz (DDL) son mucho mayores que los medidos conseguidos por MET. Esto se puede atribuir a que las medidas obtenidas por DDL incluye la capa estabilizadora del agente maercaptotiol por lo que posiblemente resulte un mayor tamaño de partículas que cuando se observan por MET, en cuyas imágenes solamente se detectaron las NPs.

Tabla 2. Tamaños promedio de la serie de las nanopartículas de oro.

Relación Au/Estabilizante	Tamaño promedio HRTEM (nm)	Tamaño promedio MFA (nm)	Tamaño promedio DDL (nm)
5%	1,9 ± 0,4	35,2	19,6
15%	2,1 ± 0,3	63,4	22,4
25%	3 ± 1	6,8	32,8
75%	4 ± 1	20,8	84,1

CONCLUSIONES

Se logró obtener nanopartículas de oro controlando el tamaño de las mismas utilizando ácido 11-mercaptopundecanoico y como estabilizante el borohidruro de sodio como agente reductor. En las condiciones de síntesis empleadas se encontró que en general la absorción del plasmón superficial de las nanopartículas cambia a una longitud de onda mayor con el aumento del tamaño de la partícula.

REFERENCIAS

- [1] Nagarajan, R., Hatton, T., (2008) En: Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization, American Chemical Society, Washington, DC; p 2-14.
- [2] Mateo, D., Morales, P., Ávalos, A., Haza, A. Acta toxicológica argentina, versión On-line: Nanopartículas de oro: aplicaciones y toxicidad in vitro, 21,2, 2013
- [3] Vela, Z. (2014) Trabajo Especial de Grado: Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro. Universidad Central de Venezuela.
- [4] Zanella, R. 2012 Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. , vol.5, No. 1 www.mundonanao.unam.mx
- [5] Schmid, G., Chi, L., Advance Materials: Metal Clusters and Colloids, 10 (1998) 515.
- [6] Brust, M., Bethell, D., Schiffrin, D.J., Kiely, C. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications: Synthesis and reactions of funcionalised gold nanoparticles, (1995) 1655.