

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Oro

Llojan Chuquisengo[†], J.M. Montes de Oca[‡], H. Alarcón[§]
Laboratorio de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias,
Universidad Nacional de Ingeniería;

[†]*l.chuquisengo@gmail.com,* [‡]*bturok4007b@yahoo.es,* [§]*halarcon@uni.edu.pe*

Recibido el 25 de abril del 2011; aceptado el 09 de mayo del 2011

En el presente trabajo se presenta la síntesis y caracterización de nanopartículas de oro en medio acuoso y medio orgánico. En medio acuoso se utilizaron como surfactante citrato de sodio y como agente reductor al borohidruro de sodio NaBH_4 . Para la síntesis en medio orgánico se utilizaron como solvente al tolueno, y como transfusor de fase del $\text{BrN}(\text{H}_{17}\text{C}_8)_4$ para llevar el complejo de oro desde el medio acuoso al medio orgánico, posteriormente se adicionó dodecanotiol como agente estabilizador y NaBH_4 como agente reductor. Se caracterizaron las nanopartículas por las técnicas de espectroscopía visible (UV-Visible), Dinamic Light Scattering (DLS), microscopía de transmisión y espectroscopía infrarroja (FTIR).

Palabras Claves: Nanopartículas, surfactante, resonancia de plasmones superficiales, autoensamblaje.

In this paper we present the synthesis and characterization of gold nanoparticles in aqueous and organic medium. In aqueous medium was used sodium citrate as surfactant and NaBH_4 as reducing agent. In organic medium (toluene) was used as phase transfer $\text{BrN}(\text{H}_{17}\text{C}_8)_4$ to carry auric complex from aqueous medium to organic medium, using dodecanethiol as agent stabilizer and NaBH_4 as reducing agent. For the characterization of nanoparticles was used techniques such as UV-Vis, DLS (Dynamic Light Scattering), TEM and FTIR.

Keywords: Nanoparticles, surfactant, surface Plasmon resonance, self-assembly.

1. Introducción

Cuando el tamaño de un metal es reducido al tamaño nanométrico, tanto sus propiedades electrónicas como químicas cambian tremendamente. En nanopartículas semiconductoras, el cambio de sus propiedades resulta del confinamiento cuántico del movimiento electrónico [1]. En los metales, las propiedades superficiales llegan a ser predominantes y proporciona a las nanopartículas nuevas propiedades [2]. En los metales nobles la oscilación coherente de electrones en la banda de conducción induce a un gran campo eléctrico en la superficie lo cual incrementa sus propiedades como nanopartículas de oro cuando interactúan con un campo magnético resonante [3]. Esto hace que la absorción de la sección transversal de dichas nanopartículas tenga un orden de magnitud más fuerte que la absorción de las moléculas [4]. La luz difractada llega a ser en orden de magnitud más intensa que la fluorescencia de los colorantes orgánicos [5]. Estas propiedades dan a las nanopartículas un gran potencial para ser usado como sensores bioquímicos [6] y también como posible fuente laser, imágenes biológicas y medidas terapéuticas, como también en catálisis dado su alta relación superficie-volumen.

Propiedades de las nanopartículas de oro. Absorción de plasmones superficiales de las nanopartículas de oro.

Las nanopartículas de oro muestran una fuerte banda de absorción en la región visible cuando la frecuencia del campo electromagnético es resonante con el movimiento coherente de los electrones, el cual es llamado Resonancia

de Plasmones Superficiales (Surface Plasmon Resonance) [7]. La absorción de plasmones superficiales resulta de las oscilaciones dipolo de los electrones libres con respecto a la protección iónica de las nanopartículas esféricas. Una diferencia de carga neta aparece en la superficie de la nanopartícula cuando ocurre la interacción con el campo eléctrico, dando como resultado la polarización de los electrones con respecto a la protección iónica de una nanopartícula (ver figura 1) [8].

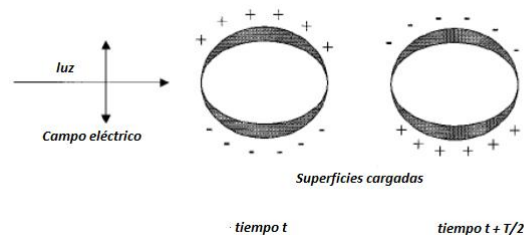


Figura 1. Esquema de absorción de plasmones superficiales de nanopartículas esféricas ilustrando la excitación del dipolo de oscilación de plasmones superficiales.

Esto induce a una oscilación dipolar de todos los electrones que se encuentran en la misma fase. Cuando la frecuencia del campo electromagnético llega a ser resonante con el movimiento coherente de los electrones, una fuerte banda de absorción alrededor de 520 nm es observado en el espectro (figura 2), el cual es el origen del color brillante, lo cual se observa en las nanopartículas.

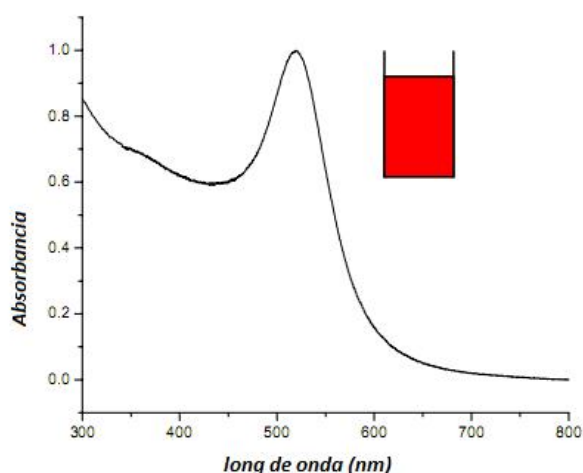


Figura 2. Espectro típico de absorción de plasmones superficiales de nanopartículas esféricas. Una fuerte banda de absorción alrededor de 520 nm en el espectro es el origen del color rojo observado de las nanopartículas.

X = ADN, ARN, lípidos, péptidos, biotina, proteínas...

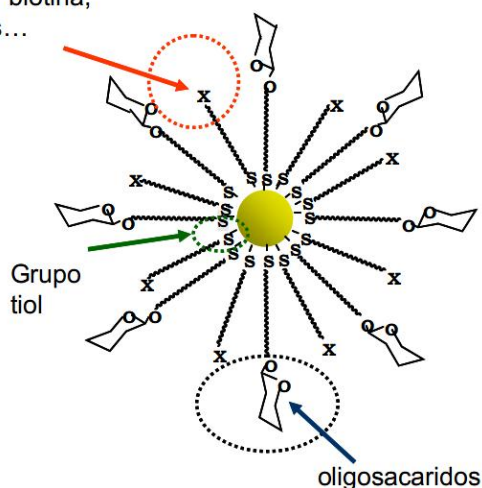


Figura 3. Esquema de una nanopartícula de oro funcionalizada con diferentes agentes a través de grupos tiol [10].

Monocapas autoensambladas en las nanopartículas de oro.

Desarrollada y perfeccionada en los últimos años por distintos grupos alrededor del mundo, la técnica de formación de monocapas autoensambladas (MAEs) se ha convertido en la estrategia más utilizada para diseñar y preparar superficies caracterizadas por grupos funcionales orgánicos específicos. La técnica de preparación de MAEs se combina muy bien con el empaquetamiento y control morfológico de las moléculas orgánicas superficiales que brinda la técnica de Langmuir-Blodgett, con la estabilidad característica de los recubrimientos poliméricos.

Entre los tres métodos comúnmente utilizados para modificar sustratos mediante la adsorción covalente de compuestos orgánicos, la técnica de anclaje más entendida la constituye sin duda la adsorción química de tioles

(-SH) y de disulfuros (-S-S-) en superficies de oro.

El oro, como metal noble, apenas reacciona con el medio que le rodea. Presenta una gran capacidad de funcionalización con agentes químicos o biológicos a través de los fuertes enlaces que forma con el grupo tiol, figura 3 [10].

2. Parte Experimental

Síntesis de nanopartículas de oro en medio acuoso.

Reactivos:

Sal de tetra cloruro áurico (HAuCl_4), borohidruro de sodio (NaBH_4), citrato tri-sódico.

Se utilizó una solución de HAuCl_4 (10^{-5}M) al cual se agrega el citrato-trisódico (4, 6, 8, 10, 12, 14 ml de citrato-trisódico al 2% w/v), cuando la solución inicial se encuentra caliente y en constante agitación; se varió la acidez de la solución hasta un pH=4; posteriormente se adiciona muy lentamente y con fuerte agitación una solución recién preparada de borohidruro de sodio (10 ml, 0,04 mol/L) durante 30 min. Se observan cambios de color en la solución hasta llegar a un color rojo vino. Estas semillas preparadas se dejaron reposar por un día para poder ser utilizadas.

Síntesis de nanopartículas de oro en medio orgánico.

Reactivos:

Sal de tetra cloruro áurico (HAuCl_4). Bromuro de tetraoctilamonio ($\text{BrN}(\text{H}_{17}\text{C}_8)_4$), tolueno (C_6H_5) (CH_3), borohidruro de sodio (NaBH_4), dodecanotiol ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$).

En este caso el HAuCl_4 se transfiere de la solución acuosa al tolueno usando como reactivo al bromuro de tetractilamonio como agente tranfusor de fase y se realizó la reducción con borohidruro de sodio en presencia de dodecanotiol y luego se observa cómo el agente reductor cambia de naranja a marrón. Las condiciones de la reacción fueron las siguientes:

Hidrógeno de tetracloruro áurico 30 ml (2,88 mmol/L); fue mezclado con una solución de romuro de tetraoctilamonio en tolueno 80 ml (5 mmol/L); la mezcla de las dos fases fue con agitación vigorosa hasta que todo el anión cloruro áurico AuCl_4^- haya sido transferido en la solución orgánica. Luego se agregó dodecanotiol ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$) en las siguientes proporciones (9, 17, 35, 70 μL) para que la relación de concentraciones entre el Au y el dodecanotiol varíe en las siguientes proporciones Au/Tiol (4:1 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, 1:0), luego una solución recién preparada de borohidruro de sodio (25 ml, 0,04 mol/L) fue adicionó lentamente con agitación vigorosa durante 4 horas. Luego la fase orgánica fue colectada.

La fase orgánica se vuelve a separar y se concentra hasta unos 10 ml en un rotavapor y se mezclaron con 400 ml de etanol. La mezcla se guardó en un congelador por unas 4 horas. En este paso prácticamente todas las NPs se depositan en el fondo del recipiente. Finalmente, se filtra y se lava con etanol para eliminar los restos orgánicos. El producto resultante es fácilmente soluble en disolventes orgánicos apolares, como el tolueno. Esto nos permite

disolver fácilmente las partículas para tenerlas en fase líquida nuevamente.

3. 3. Resultados y Discusión

Síntesis de nanopartículas de oro en medio acuoso.

En la obtención de nanopartículas de oro en medio acuoso de acuerdo a lo detallado anteriormente, variando la cantidad de citrato-trisódico adicionado se obtuvo diferentes tamaños de nanopartículas entre 40 y 100 nm. Se observa que a medida que el tamaño de las nanopartículas aumenta, la longitud de onda máxima se desplaza hacia longitudes de onda cortas (redshift) como se muestra en los espectros UV-Visible en la figura 4.

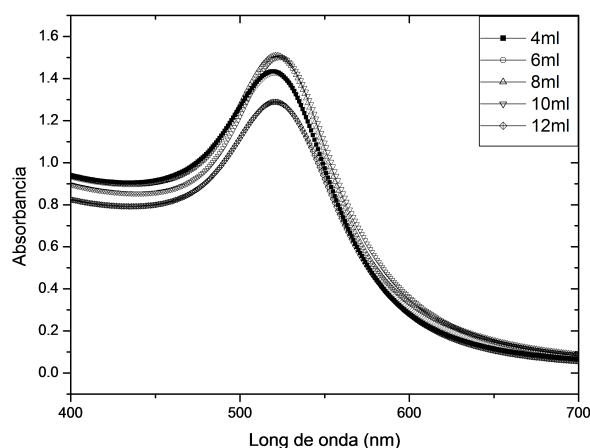


Figura 4. Espectro de absorción de las superficies plasmónicas en nanopartículas de oro, con diferentes cantidades de citrato de sodio.

Los resultados mediante DLS muestran que a medida que se aumenta la concentración de citrato a la solución, las nanopartículas obtenidas son de menor tamaño y esto se debe al hecho que al agregar citrato estabiliza mejor las nanopartículas creando una mejor estabilización electrostática, logrando así partículas más pequeñas.

Tabla 1. Muestra los resultados de DLS para las nanopartículas de oro a pH=4. [Au]= 6×10⁻⁵M. Cantidades de citrato-trisódico. Agregados: a) 4, b) 6, c)8, f) 14 mL.

	a	b	c	f
Polidispersidad(%)	28,6	36,8	32,3	35,1
Diámetro efectivo (nm)	115,2	83,4	41,6	40,7

Así mismo se observa de estos resultados que no se han logrado obtener nanopartículas de oro monodispersas logrando obtener como mínimo 28 % de polidispersidad lo que indica que se tienen nanopartículas muy pequeñas como también grandes, y esto se debe principalmente al agente reductor usado para la síntesis, dado que es uno de

los agentes reductores más vigorosos, esto hace que el proceso de nucleación no sea fácil de controlar, y por lo tanto la nucleación y crecimiento se producen al mismo tiempo. Las fotografías TEM realizadas muestran nanopartículas de forma esférica con tamaños no homogéneos (ver figura 5).

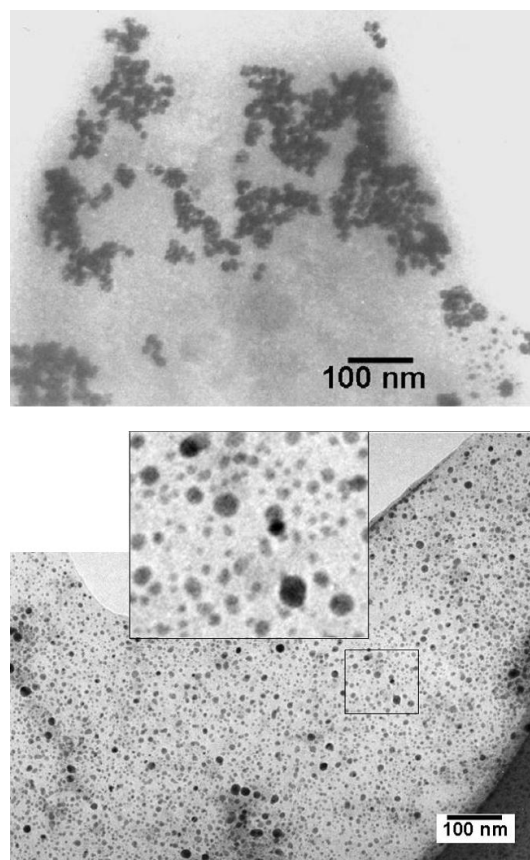
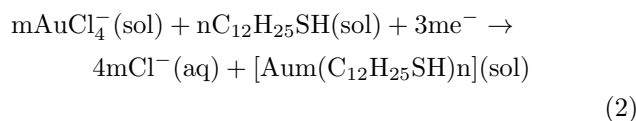
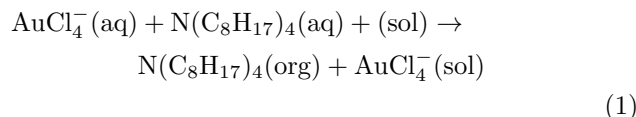


Figura 5. Microfotografía TEM para nanopartículas de oro a pH=4 [Au]= 6×10⁻⁵M, 10mL de citrato-trisodico (superior), 12mL de citrato-trisodico (inferior).

Síntesis de nanopartículas de oro en medio orgánico.

Las nanopartículas (NPs) de oro cubiertas con dodecanotiol, se realizaron de acuerdo a lo explicado anteriormente. Las ecuaciones de las reacciones químicas que se llevan a cabo son las siguientes.



Son muchos los factores que afectan a la cinética de la reacción química como: El tamaño de las partículas, está controlado principalmente por la relación molar de la sal metálica respecto al grupo tiol AuCl₄⁻ : Dodecanotiol. Otros factores que afectan son la temperatura y el ritmo

de aporte del reductor. En la figura 6, se muestra un esquema sobre la interacción existente entre las partículas de oro y el dodecanotiol.

Se demostró en este trabajo que el incremento en la cantidad de dodecanotiol produce una disminución del tamaño de las NPs, ya que los clusters metálicos se ven rápidamente recubiertos por el exceso de dodecanotiol presente en la reacción y que impide que continúe el crecimiento de las partículas. Por otro lado, cuanto más rápido se incorpore el reductor a la reacción, la distribución de tamaños de NPs será más estrecha. Por lo tanto, actuando sobre estos parámetros, podemos conseguir un buen control sobre el tamaño de las NPs.

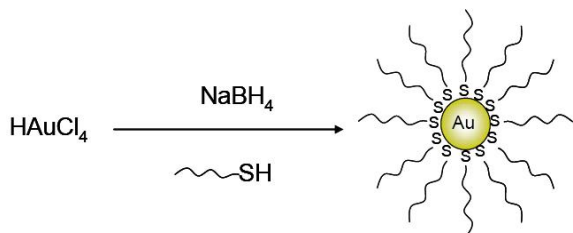
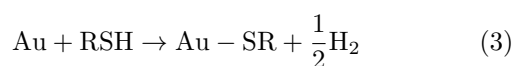


Figura 6. Esquema de una nanopartícula de oro cubierta con dodecanotiol.

Se sintetizaron nanopartículas de oro en relación molar Au/dodecanotiol: (4:1 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, 1:0), respectivamente. Las soluciones con mayor cantidad de oro presentan una textura de tipo polvo y exhiben el brillo característico del oro metálico en algunas zonas. Por el contrario, las muestras con mayor proporción de dodecanotiol, son oscuras y su textura es como una cera o un betún. Se estudió la absorción óptica de las nanopartículas; como se explicó anteriormente, la resonancia de plasmones superficial (SPR) es la propiedad óptica más destacable de las nanopartículas metálicas, donde la banda de absorción depende del tamaño de la partícula así como también de la molécula protectora.

Como la SPR se produce básicamente por el movimiento oscilatorio de los electrones libres en el metal con respecto a la estabilización electrostática, para el caso de la molécula estabilizada con dodecanotiol, en presencia de estas moléculas receptoras, ocurre un recubrimiento de la superficie del agregado incipiente, evitando así su excesivo crecimiento y la pérdida de sus propiedades coloidales.

Esta adsorción ocurre por la formación de enlaces covalentes Au-S, según la ecuación 3:



La fortaleza de estos enlaces está dada por la alta afinidad química del grupo tiol (base blanda de Pearson) por los átomos de oro (ácido blando). Para este tipo de estabilización estérica por quimisorción, los electrones ya no pueden oscilar libremente y por ende no se muestra un máximo de absorción óptica en estas nanopartículas, dependiendo de la relación molar entre el Au y Dodecanotiol como se muestra en la figura 7.

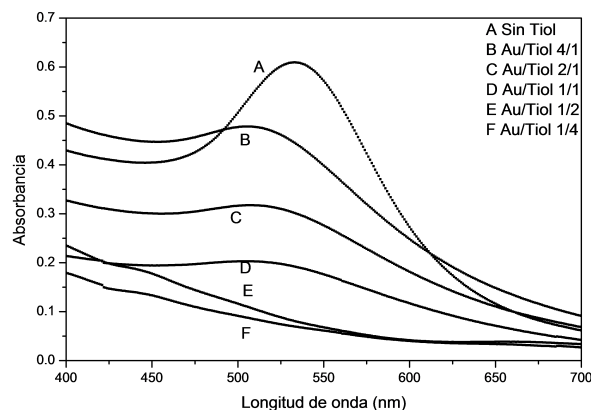


Figura 7. Muestra los espectros UV-Visible de nanopartículas de oro en medio orgánico; se observa el cambio de los plasmones superficiales a medida que cambia la relación Au/Tiol: 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4.

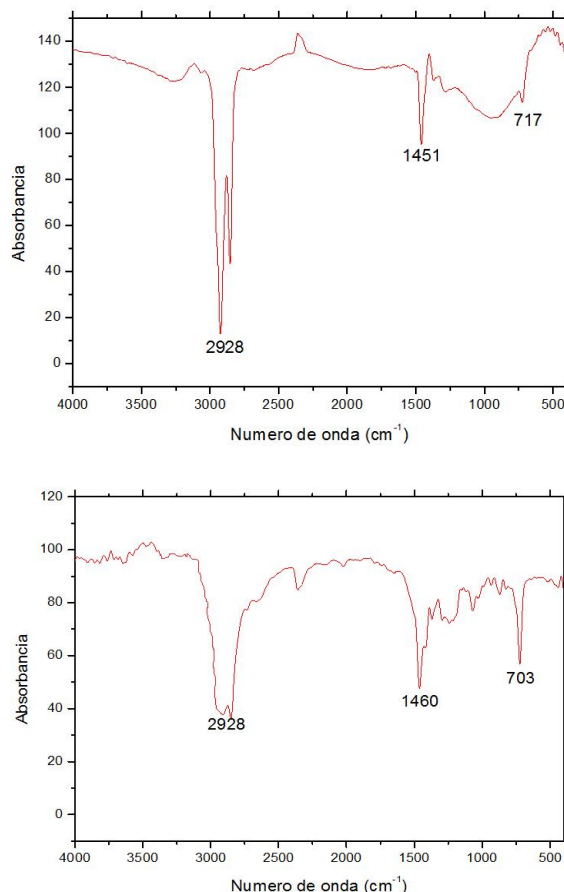


Figura 8. Espectro FTIR de dodecanotiol superior); nanopartículas preparadas en el presente trabajo (inferior).

Donde se observa que la resonancia de plasmones superficiales es más destacable es cuando el Au está en una mayor relación molar que el dodecanotiol, logrando desaparecer por completo cuando el dodecanotiol está en menor relación molar que el Au.

En caso que no exista el dodecanotiol en el medio las nanopartículas éstas son estabilizadas con el tetraoc-

til amonio bromuro presente en el medio después de ser usado como transfusor de fase.

Para corroborar la existencia de que efectivamente el dodecanotiol está unido a las nanopartículas se realizaron medidas de FTIR tanto para el dodecanotiol solo como para las nanopartículas en sólido, las cuales se muestran en la figura 8.

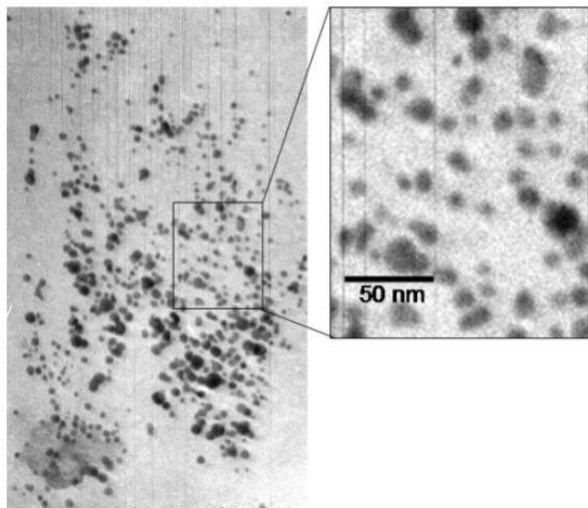


Figura 9. Microfotografías TEM obtenidas para nanopartículas obtenidas en medio orgánico las cuales muestran un tamaño de 2 a 15 nm, aproximadamente.

El espectro FTIR de las nanopartículas y del dode-

canotiol son similares lo cual indica que el tiol es parte de la composición de las nanopartículas y la ausencia de la banda de absorción óptica en el espectro UV-Visible demuestra que el dodecanotiol está enlazada por enlace químico a la superficie del oro. Los resultados de microscopía TEM (ver figura 9) muestra tamaño de partículas comprendidas entre 2 a 15 nanómetros.

4. Conclusiones

Se obtuvieron nanopartículas de oro con una polidispersidad del 30 % en medio acuoso usando como surfactante citrato de sodio y NaBH_4 como agente reductor de distintos tamaños a medida que se cambió la cantidad de citrato. Por medio orgánico se obtuvieron nanopartículas con un tamaño comprendido entre 2 a 15 nm, como muestran los resultados TEM. La caracterización UV-visible muestra cómo cambia la absorción óptica de las nanopartículas de oro a medida que cambiamos tanto la cantidad Au/Tiol, así como el tipo de molécula estabilizadora, observándose un cambio de la resonancia de plasmones superficiales.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias-UNI y al Concytec, por su apoyo económico para la realización del presente trabajo.

1. Alivisatos, A. P. *Science*, 1996, 271, 933-937.
2. Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*; New York: Springer, 1995.
3. El-Sayed, M. A. *Acc. Chem. Res.* 2001, 34(4), 257.
4. Link, S.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 8410.
5. Yguerabide, J.; Yguerabide, E. E. *Anal. Biochem.* 1998, 262, 137.
6. Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, J. *J. Nature*, 1996, 382, 607
7. Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York: Wiley, 1983
8. Link, S.; El-Sayed, M. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2003, 54, 331.
9. Xiaohua Huang "Gold Nanoparticles Used in Cancer Cell Diagnostics, Selective Photothermal Therapy and Catalysis of NADH Oxidation Reaction" In Partial Fulfillment Of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy in Chemistry Georgia Institute of Technology May, 2006.
10. José de la Venta Granada "Propiedades Magnéticas de nanopartículas de oro" memoria para optar el grado de Doctor, Universidad Complutense de Madrid, Madrid 2009.