

Efecto de la temperatura y homogenización del Bromuro de Cetiltrimetilamonio en el proceso de síntesis de Nanoesferas de Au

David Asmat^{1,*}, Luis Angelats¹, Juan Estrada², Rusber Minaya¹, Alcides López^{3,4}

¹ Universidad Nacional de Trujillo, Av. Juan Pablo II S/N, Trujillo, Perú

² Institut Nationale de Sciences Appliquées de Lyon, École Centrale Lyon, France

³ Instituto Peruano de Energía Nuclear-IPEN, Lima 41, Perú

⁴ Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210 Lima, Perú

Resumen

En este trabajo se ha evaluado el efecto de la temperatura (65, 75, 85 y 95 °C) y el tipo de homogenización (agitación ultrasónica y agitación magnética) en la disolución del bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), empleado como estabilizante en el proceso de síntesis de nanoesferas de Au por el método de química húmeda. Como agente reductor se ha utilizado borohidruro de sodio (NaBH₄). El entendimiento y el control de los diferentes parámetros experimentales durante la síntesis, son la clave para una exitosa fabricación de nanoesferas de Au. Los patrones de difracción por rayos X (DRX) mostraron los picos (111) y (200) característicos del oro a las temperaturas de 75, 85 y 95 °C. Los espectros de absorbancia óptica muestran picos en 528, 527 y 537 nm a las temperaturas de 75, 85 y 95 °C respectivamente, típicos de las nanoesferas de oro, cuyas intensidades se incrementan con mayores temperaturas de disolución del CTAB. No fue observado el pico plasmónico del CTAB a 65 °C. Los análisis por dispersión de luz dinámica (*Dynamic Light Scattering*) en soluciones coloidales mostraron baja dispersidad y tamaño nanométrico cuando se estabilizó con CTAB, disuelto a la temperatura de 95 °C, resultados que fueron contrastados con imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión.

Abstract

In this work we have evaluated the temperature effect (65, 75, 85 and 95 °C) and type of homogenization (ultrasonic and magnetic agitation) in the solution of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), used as a stabilizer in the synthesis process of Au nanospheres by the wet chemistry method. Sodium borohydride (NaBH₄) was used as reducing agent. The understanding and control of experimental parameters during synthesis are the key for a successful production of Au nanospheres. The x-ray diffraction patterns (XRD) showed peaks (111) and (200) characteristic of the gold structure at temperatures of 75, 85 and 95 °C. Absorbance spectra show optical peaks at 528, 527 and 537 nm at temperatures of 75, 85 and 95 °C respectively, typical of the nanospheres of gold, whose intensities were increased with higher temperature of dissolution of CTAB. The plasmonic peak of CTAB at 65 °C was not observed. Analysis by Dynamic Light Scattering in colloidal solutions, shown low dispersity and nanometer size when stabilized with CTAB dissolved at a temperature of 95 °C, results that were compared with Transmission Electron Microscopy images.

1. Introducción

Las nanoestructuras (NE) de oro han atraído, en la última década, una masiva atención de la comunidad científica por sus potenciales aplicaciones en el campo de la medicina y el medioambiente debido a sus nuevas propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas, alta estabilidad, compatibilidad biológica y fácil funcionalización superficial [1-5]. Las NE de oro se pueden sintetizar de diversas formas: (a) esferas[6], (b) cilindros, llamados también nanobarras o *nanorods*(c) estructuras esféricas de núcleo-cáscara, también llamadas *core-shell*, (d) estrellas, etc.

Todas estas formas son altamente reproducibles y pueden ser bien controladas. Las interesantes propiedades ópticas de las NE de Au, son atribuidas a su interacción única con la luz incidente. En presencia del campo electromagnético oscilante de la luz, los electrones de la banda de conducción se someten a oscilaciones colectivas coherentes en resonancia con la frecuencia de la luz, denominada resonancia de plasmón superficial (RPS) [7]. La oscilación de RPS induce una fuerte absorción de la luz,

* Correspondencia autor:davidasmat88@gmail.com

observado en el espectro ultravioleta-visible (UV-vis), que es el origen del color de la solución coloidal como lo explica la teoría de Mie [8]. La condición de RPS es dependiente del tamaño, forma, estructura de la NE. El ancho, la posición, la intensidad y el número de los picos de absorbancia dependen de la morfología [9], la permitividad eléctrica del solvente en que está embebida, del proceso de síntesis y del tamaño de la NE. Las nanopartículas esféricas de Au muestran una fuerte banda RPS en la región visible.

Las nanoesferas de Au presentan un extraordinario potencial de aplicación como agentes fototerapéuticos en el tratamiento del cáncer, así como para la elaboración de nanoestructuras útiles para el transporte y la vectorización selectiva de fármacos y macromoléculas terapéuticas y en terapia génica (vehiculización de plásmidos, ADN, ARN) [10].

Existen diversos métodos de síntesis de nanoesferas de Au por procesos de química húmeda. Todos ellos con el objetivo de lograr una mayor producción de nanoesferas de menor tamaño, alta estabilidad y baja dispersidad.

El proceso de síntesis de nanoesferas de Au empleado en el presente trabajo está basado en el método de Brust [11], en el cual, para realizar el proceso de reducción del Au^{III} a Au⁰ se añade una solución de borohidruro de sodio (NaBH₄), antecedido por una solución precursora de ácido cloroáurico (HAuCl₄) estabilizado con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). En este caso, se ha evaluado el efecto de la temperatura y el tipo de homogenización de la disolución del CTAB, usado en el proceso de síntesis de nanoesferas de Au.

2. Desarrollo Experimental

2.1 Preparación de soluciones

Como solución precursora se utilizó ácido cloroáurico (HAuCl₄) a 0,025 M, el cual fue preparado disolviendo 1 gramo de oro de 24 kilates en agua regia. Todo este proceso se realizó en el Laboratorio de Física de Materiales (Sección Nanociencia y Nanotecnología) de la UNT [12]. Como agente estabilizante se usó CTAB disuelto en 20 mL de agua ultrapura contenido en una matraz Erlenmeyer, lo que equivale a una

concentración de 0,1 M. La disolución se realizó con agitación magnética a las temperaturas de 65, 75, 85 y 95 °C durante 1 hora. La homogenización ultrasónica se realizó a temperatura ambiente (~20 °C) por 25 minutos. El CTAB se consideró disuelto cuando la solución se volvió completamente transparente, mostrando algunas burbujas en la superficie cuando solo fue agitada magnéticamente. Por otro lado, en un tubo de ensayo de vidrio, se preparó una solución acuosa de NaBH₄ a 1 °C (0,01 M) con la ayuda de agitación ultrasónica por 25 min.

2.2 Síntesis de nanoesferas de Au

A la solución de CTAB (Bromuro de Cetiltrimetilamonio) se le añadió 197 µL de solución madre HAuCl₄(0,025M), resultando una solución de color amarillo intenso, la que se homogenizó mediante agitación magnética a temperatura ambiente. Luego, se le agregó 1,2 mL de NaBH₄ bajo rápida agitación magnética. También se experimentó lo mismo bajo agitación ultrasónica a temperatura ambiente. En ambos casos, las soluciones mostraron un color marrón característico. Las concentraciones finales resultaron ser: 9,4x10⁻² M CTAB, 2,4x10⁻⁴ M HAuCl₄ y 5,7x10⁻⁴ M NaBH₄.

2.3 Caracterización

Las nanopartículas fueron caracterizadas utilizando un difractómetro de rayos X (DRX) RigakuMiniFlex II, en configuración Bragg-Brentano 2 Theta con fuente de CuKα (1,5405Å) y por microscopía electrónica de transmisión (MET), mediante un TEM Philips 300. Las soluciones coloidales de nanopartículas de Au fueron analizadas mediante dispersión de luz dinámica (*Dynamic Light Scattering, DLS*) con un equipo 90 Plus-Brookhaven Instrument.

3. Resultados y discusión

3.1 Efecto de la temperatura del CTAB

En la Figura 1 se presentan los espectros de absorbancia de las nanopartículas de Au estabilizadas con CTAB (0,1M) disuelto con agitación magnética a las temperaturas de 65, 75, 85 y 95 °C durante 1 hora. Se observan picos de absorbancia en 528, 527 y 537 nm a las temperaturas de 75, 85 y 95 °C respectivamente, los cuales corresponden a la resonancia de plasmón superficial (RPS)

típicos de las nanoesferas de oro. La no presencia de un pico plasmónico, a la temperatura del CTAB a 65 °C nm, se debería posiblemente a la incompleta disolución del CTAB a dicha temperatura.

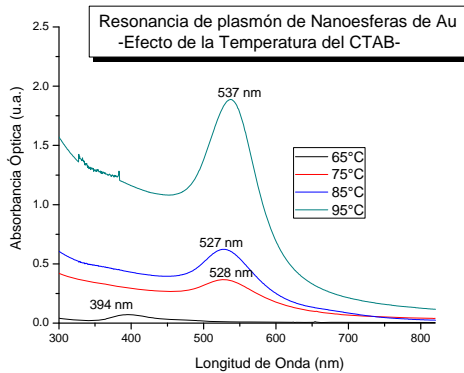


Figura 1. Espectros de absorción óptica de nanopartículas de Au en función de la temperatura de disolución del CTAB.

En la Figura 2 se muestra un gráfico representando la intensidad del pico plasmónico en función de la temperatura de disolución del CTAB. El aumento de la intensidad de resonancia de plasmón, conforme se incrementa la temperatura se debería posiblemente a una mayor población de nanoesferas de Au coloidales favorecido por la temperatura.

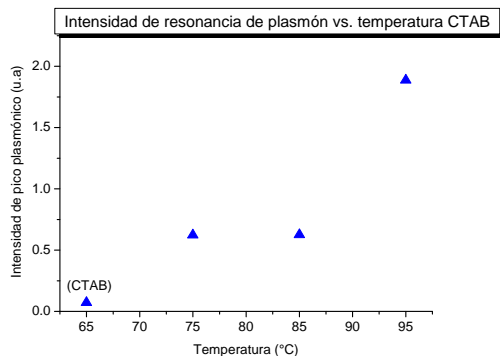


Figura 2. Intensidad de absorción de plasmón por nanopartículas de Au en función de la temperatura del CTAB.

Los patrones de difracción de rayos X mostrados en la Figura 3 presentan 2 picos característicos del oro: (111) y (200), indicando la presencia de nanopartículas de Au en las soluciones coloidales preparadas con CTAB disuelto a las temperaturas de 75, 85 y 95 °C. Los otros picos no identificados

pueden corresponder a cristales formados por el CTAB no disuelto completamente.

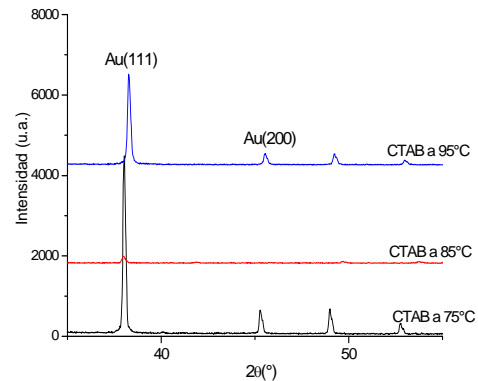


Figura 3. Difractogramas de rayos X de nanoesferas de Au estabilizadas con CTAB a 75, 85 y 95 °C.

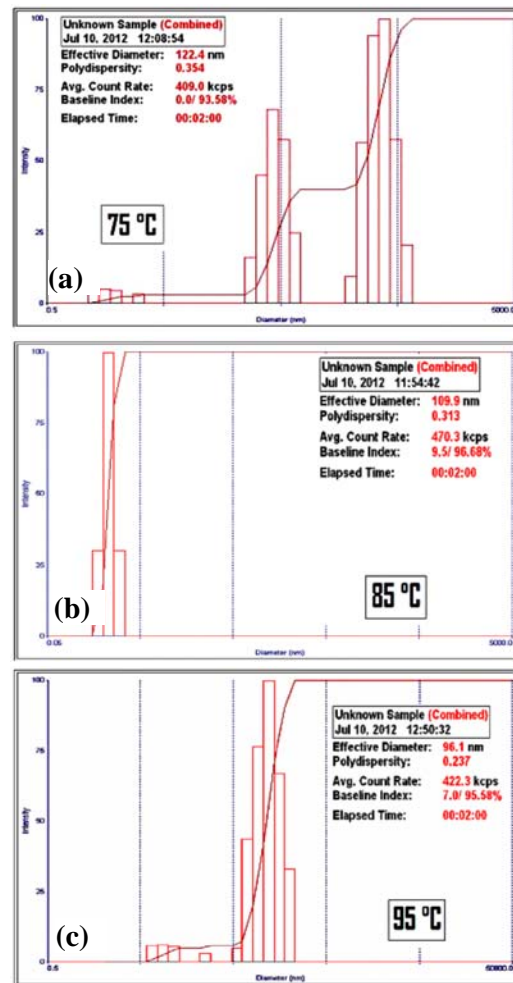


Figura 4. Dispersión de Luz Dinámica (DLS) en soluciones coloidales de nanoesferas de Au estabilizadas con CTAB disuelto a temperaturas de (a) 75 °C, (b) 85 °C y (c) 95 °C.

Tabla 1. Grado de dispersión y diámetro efectivo de las nanoesferas de Au por efecto de la temperatura de CTAB.

Temperatura del CTAB (°C)	Diámetro efectivo (nm)	Dispersión de partículas	Diámetro Mínimo (nm)
75 °C	122,4	0,354	1,25
85 °C	109,9	0,313	0,17
95 °C	96,1	0,237	6,62

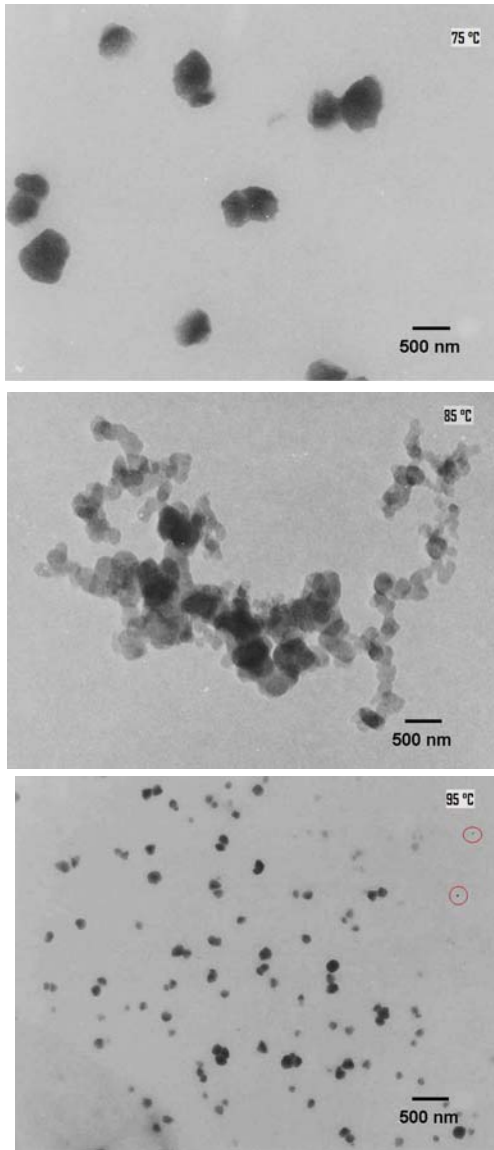


Figura 5. Imágenes MET de nanopartículas de Au estabilizadas con CTAB a 75, 85 y 95 °C.

En los resultados de Dispersión de Luz Dinámica (*DLS*) mostrados en las Figuras 4a, 4b y 4c, puede observarse el efecto que tiene la temperatura de disolución del CTAB sobre el grado de dispersión en el tamaño y diámetro efectivo de las nanoesferas de Au.

La Tabla 1 resume estos resultados. Se nota claramente que el grado de dispersión y el diámetro efectivo de las nanoesferas de Au, disminuyen de 0,354 a 0,237 nm y de 122,4 a 96,1 nm respectivamente, de acuerdo con el incremento de la temperatura de disolución del CTAB en el rango de 75 °C a 95 °C.

Las imágenes MET de la Figura 5 corroboran estos resultados, donde se observa que las nanoesferas estabilizadas con CTAB disueltas a 95 °C tienen una distribución más homogénea y de menor tamaño que a las temperaturas de 75 °C y 85 °C.

3.2 Efecto del tipo de homogenización del CTAB

Los dos espectros de absorbancia mostrados en la Figura 6 corresponden a nanoesferas de Au estabilizadas con CTAB homogenizado, mediante agitación magnética (*stirring*) (línea de color negro) y por agitación ultrasónica (línea roja).

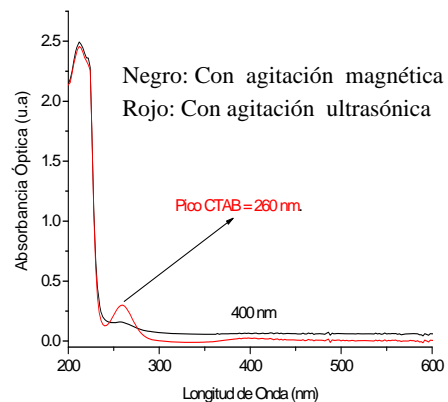


Figura 6. Efecto en la absorbancia óptica debido al tipo de homogenización del estabilizante CTAB en el proceso de síntesis de nanoesferas de Au.

El espectro de absorbancia cuando el CTAB es homogenizado con agitación ultrasónica, muestra un pico plasmónico en 400 nm ligeramente intenso, lo que indicaría nanoesferas del orden nanométrico (de 3 a 7 nm)[13]. Sin embargo, este espectro también presenta un pico de absorbancia en 260 nm, el cual se debería a la presencia de cristales de CTAB no disueltos completamente por este modo de agitación. En cambio, una disolución completa del CTAB se presenta cuando es homogenizado por agitación magnética al no observarse picos de

absorbancia menores a 400 nm. Es muy posible que para este modo de agitación, se generen nanoesferas de diámetros muy pequeños y que el pico de plasmón se haga más intenso con mayor tiempo de reposo de la solución coloidal [12].

4. Conclusiones

Se ha evaluado el efecto de la temperatura de disolución del CTAB de 65 a 95 °C y del tipo de homogenización por agitación magnética y ultrasónica en el proceso de síntesis de nanopartículas de Au con geometría esférica basado en el método de Brust.

Los espectros de absorbancia óptica muestran picos en 528, 527 y 537 nm a las temperaturas de 75, 85 y 95 °C respectivamente, los cuales corresponden a la resonancia de plasmón superficial (RPS) típicos de las nanoesferas de oro. La intensidad de estos picos plasmónicos se incrementa con mayores temperaturas de disolución del CTAB, lo que indicaría una mayor población de nanoesferas de Au coloidales. No fue observado un pico plasmónico a 65 °C del CTAB debido a la posible disolución incompleta del CTAB.

La caracterización por Dispersión de Luz Dinámica y las imágenes por MET a partir de soluciones coloidales de nanoesferas de Au, mostraron baja dispersidad y de tamaño nanométrico cuando se estabilizó con CTAB a 95 °C.

Se ha observado que para lograr una mejor disolución del CTAB y obtener nanoesferas de Au de tamaño nanométrico es recomendable homogenizarlo mediante agitación magnética.

5. Agradecimientos

Al Instituto Peruano de Energía Nuclear por su apoyo en la caracterización de las muestras por DRX.

Al Ing. Dr. Noé Costilla de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Trujillo, por facilitarnos el Espectrofotómetro UV-Vis.

Al Lic. Hugo Alarcón, del Laboratorio de Físico-Química de la Universidad Nacional de Ingeniería, por facilitarnos los equipos Dynamic Light Scattering y Espectrofotometría UV-vis.

6. Referencias

- [1] Chandra P, Das D, Abdelwahab A. Gold nanoparticles in molecular diagnostics and therapeutics. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2010 April; 5(2):363-367.
- [2] Liang Z, Zhang J, Wang L, Song S, Fan C, Li G. A Centrifugation-based method for preparation of gold nanoparticles and its application in biodetection. *Int. J. Mol. Sci*. 2007; 8:526-532.
- [3] Patra HK, Banerjee S, Chaudhuri U, Lahiri P, Dasgupta A. Cell selective response to gold nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. 2007; 3:111-119.
- [4] Warren CW Chan, Editor. *Bio-Applications of nanoparticles*. New York: Springer Verlag Inc.; 2007.
- [5] Kan C, *et al.* Formation of gold and silver nanostructures within polyvinylpyrrolidone (PVP) gel. *Journal of Solid State Chemistry*. 2010; 183:858-865.
- [6] Nguyen Ngoc Long, *et al.* Synthesis and optical properties of colloidal gold nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*. 2009; 187(1). doi:10.1088/1742-6596/187/1/012026.
- [7] Huang X, Neretina S, El-Sayed M. Gold nanorods: From synthesis and properties to biological and biomedical applications. *Advanced Materials*. 2009 Dic; 21:4880-4910.
- [8] Mie G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*. 1908; 330(3):377-445.
- [9] Tréguer-Delapierre M, *et al.* Synthesis of non-spherical gold nanoparticles. *Gold Bulletin*. 2008; 41:195-207.
- [10] Bhattacharya R, *et al.* Biological properties of "naked" metal nanoparticles. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2008; 60:1289-1306.
- [11] Brust M, *et al.* Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. 1994; 801-802.
- [12] Estrada J. Influencia del proceso de síntesis sobre la razón de aspecto de *nanorods* de oro preparados por el método de química húmeda mediado por semilla. [Tesis para optar el Grado de Licenciado en Física].

Trujillo, Perú: Universidad Nacional de Trujillo; 2011.

[13] Sharma V, Park K, Srinivasarao M. Colloidal dispersion of gold nanorods:

Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly. *Materials Science and Engineering*. 2009; R65:1-38.