

Transformación espontánea de películas metálicas a nanopartículas soportadas en polímeros multifuncionales

Lizeth Avila-Gutiérrez, Olivia Hernandez-Cruz, Josué E. Romero Ibarra, Gonzalo González, C. Alejandro Ibañez Pinacho, Mikhail G. Zolotukhin.
Instituto de Investigaciones en Materiales
'Instituto Nacional de Geriatria,
Centro de Investigaciones de Óptica

lavilag@inger.gob.mx
jeromero@iim.unam.mx

En los últimos años la nanociencia y la nanotecnología han cobrado gran interés, ya que ambas disciplinas estudian las propiedades físicas y químicas que presentan los materiales. Para el estudio y el entendimiento de estas áreas es importante contar con herramientas que permitan visualizar información directa o indirectamente de los materiales a escalas nanométricas, tales como; la microscopía electrónica de barrido (SEM), la microscopía electrónica de transmisión (TEM) la difracción de rayos X (DRX), entre otros. Sin embargo, lo interesante no es sólo contar con herramientas que nos permitan “ver” a escalas muy pequeñas, sino tener un entendimiento y una visión de cómo se modifican las propiedades de los materiales. Esto con el propósito de diseñar, crear y emplear materiales que permitan avanzar en el desarrollo del entendimiento de los nanomateriales, sus teorías e implicaciones en la tecnología.

También se sabe que los modelos de la mecánica clásica no son suficientes para el entendimiento y el

estudio a nivel nanométrico, por lo cual es necesario considerar las leyes de la mecánica cuántica [1]. Teniendo en cuenta esta consideración, se pueden emprender a estudiar los nanomateriales y comprender que cambian sus propiedades físicas y químicas a través de su alta energía superficial, composición, ordenamiento, forma, entre otras características.

Nanopartículas y nanocompuestos

Existen diferentes métodos de síntesis para la obtención de nanopartículas (NP), que se pueden agrupar en dos categorías [2,3]:

•*Top-down*: Esta categoría consiste en la reducción física o química del tamaño del material hasta una escala nanométrica. En su mayoría por procesos físicos como molienda con molinos de alta eficiencia y algunos métodos químicos como: la evaporación térmica, preparación de clusters gaseosos e implantación de iones.

•*Bottom-up*: En esta categoría es una síntesis de nanopartículas mediante el ensamble de unidades más pequeñas en fase gaseosa o solución. A partir de la reducción de iones metálicos a átomos metálicos, seguido

de una agregación controlada de los átomos metálicos.

Es importante considerar que las nanopartículas cuentan con una alta energía superficial, por lo que es necesario estabilizarlas para evitar la aglomeración de las mismas. Normalmente se hace con tenso-activos y estos pueden influir en las propiedades de las mismas.

Por otro lado, los nanocompuestos abarcan una extensa variedad de sistemas, hechos a partir de distintos materiales orgánicos o inorgánicos a escala nanométrica. Las propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas de los nanocompuestos, pueden ser controladas cambiando: el tamaño de las nanopartículas, su naturaleza química, su forma, su distribución y el material con el que están hechos (silicato o metales). Existen cuatro categorías de nanocompuestos, según su tipo de matriz: cerámicos, metálicos, híbridos y poliméricos.

Los nanocompuestos poliméricos se caracterizan por una dispersión de las nanopartículas homogéneas al interior de una matriz polimérica. Actualmente existen muchos nanocompuestos poliméricos con nanopartículas, derivados de metales de transición, como

el oro, los óxidos de hierro, el dióxido de titanio, el óxido de zinc o el paladio, que se están aplicando en diversas investigaciones en catálisis, transferencia energética y en la medicina [4].

En la medicina resulta de gran interés las aplicaciones con nanopartículas de oro (AuNP) [5], debido a la gran variedad de usos en las áreas de diagnóstico, terapia e inmunología. En el área de diagnóstico las nanopartículas son utilizadas para la identificación de agentes químicos y biológicos. En el área de terapia, para la liberación de medicamentos, radioterapia, terapia fototérmica, terapia fotodinámica, y en inmunología como biosensores. De la misma forma, los nanocompuestos con nanopartículas metálicas de oro han demostrado ser candidatos prometedores debido a sus propiedades, su biocompatibilidad y facilidad de síntesis [6-9]

Estudios recientes han demostrado que el uso de nanocompuestos con mezclas físicas de AuNP y componentes orgánicos e inorgánicos sobre una matriz, son de bajo costo y de fácil preparación en comparación con los métodos químicos. Sin embargo, estos producen resultados poco

alentadores debido a la poca estabilidad de las nanopartículas con el material. Por ello se busca contar con un método eficiente de preparación de NP en polímeros multifuncionales, que excluya la presencia de agentes reductores y estabilizantes e incrementa la posibilidad de aplicaciones biomédicas [10-12]. Investigadores del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM han desarrollado un método de síntesis (polihidroxialquilación catalizada por superácidos) que permite la obtención de polímeros con diversas arquitecturas, alto peso molecular y excelentes propiedades térmicas y de solubilidad, a partir de compuestos carbonílicos y compuestos aromáticos en un solo paso de reacción. Además, presenta la ventaja de ser tolerante a distintos grupos funcionales como aminas, oximas, halogenuros de alquilo, ácidos carboxílicos, entre otros; y dependiendo de las especies reactantes es posible llevar a cabo la síntesis de polímeros a temperatura ambiente y en condiciones suaves de acidez [13]. Derivado de lo anterior, es posible obtener polímeros multifuncionales que contengan varios grupos funcionales en la cadena polimérica principal.

Este tipo de polímeros multifuncionales, favorecen el acoplamiento y la estabilización de las NP con los polímeros, sin la presencia de estabilizadores y reductores [14]. Y es posible procesarlos como nanofibras con la técnica de electrohilado, o como películas delgadas con la técnica de *spin-coating*.

Nuevo fenómeno de interfaz de metal polímero multifuncional

Estudios desarrollados en el Instituto de Investigaciones en Materiales, han demostrado que nanofibras de polímeros multifuncionales, como el poli[[1,1':4,1"-terfenil]-4,4"-diil (2-bromo-1-carboxietilideno)] (PTBC), pueden funcionar exitosamente como plataformas de acoplamiento y de estabilización de nanopartículas metálicas. La técnica de pulverización catódica permite controlar espesor de oro que se puede depositar sobre la muestra, después de la pulverización, las fibras presentan un cambio de tonalidad de gris a rosado con el paso del tiempo.

La figura 1 corresponde a la muestra después de haber realizado la pulverización catódica sobre las

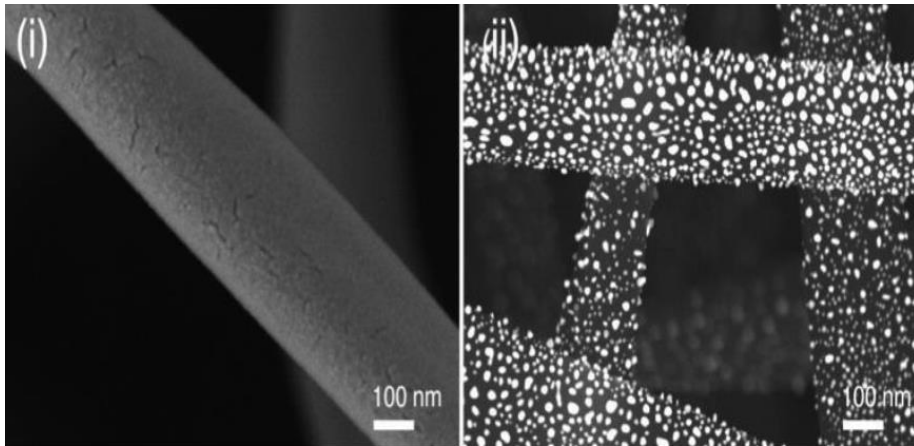


Figura 1. Micrografías de SEM (x100,000) de fibras de PTBC con película de 3 nm de espesor de Au. (i) Fibras después del depósito. (ii) Micrografía de la misma muestra 2 semanas después¹⁴.

fibras de PTBC (i), esa misma muestra se analizó dos semanas después con SEM y se observó la formación de AuNP (ii) sobre las fibras del material.

Hay que hacer notar que la transformación ocurrió de manera espontánea y a temperatura ambiente, y el fenómeno de transformación de películas delgadas de metales en superficies a nanopartículas es conocido que ocurre a temperaturas elevadas o posterior a termo-tratamientos.

La presencia de nanopartículas de oro se confirmó mediante espectroscopía de UV-Visible, difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopía de rayos X (SEM-EDS). Los espectros de absorción de UV- visible después de la pulverización catódica mostraron un pico importante aproximadamente en 700

nm, que corresponde a la absorción de la película de Au . Dos horas después se obtuvo el espectro de absorción de la misma muestra y

se identificó un pico en 550 nm, característico del plasmón de superficie de las nanopartículas de oro . A través de TEM se caracterizaron las AuNP sobre las fibras de PTBC, la figura 2 muestra la micrografía de una nanopartícula de Au sobre una nanofibra y la identificación de tres planos cristalográficos: zona A (i-ii), zona B (iii) y zona C (iv). En estas tres zonas se identificaron los parámetros de red cuyo grupo espacial es Fm3m (225) que pertenece a una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) a partir de la transformada rápida de Fourier (FFT).

123

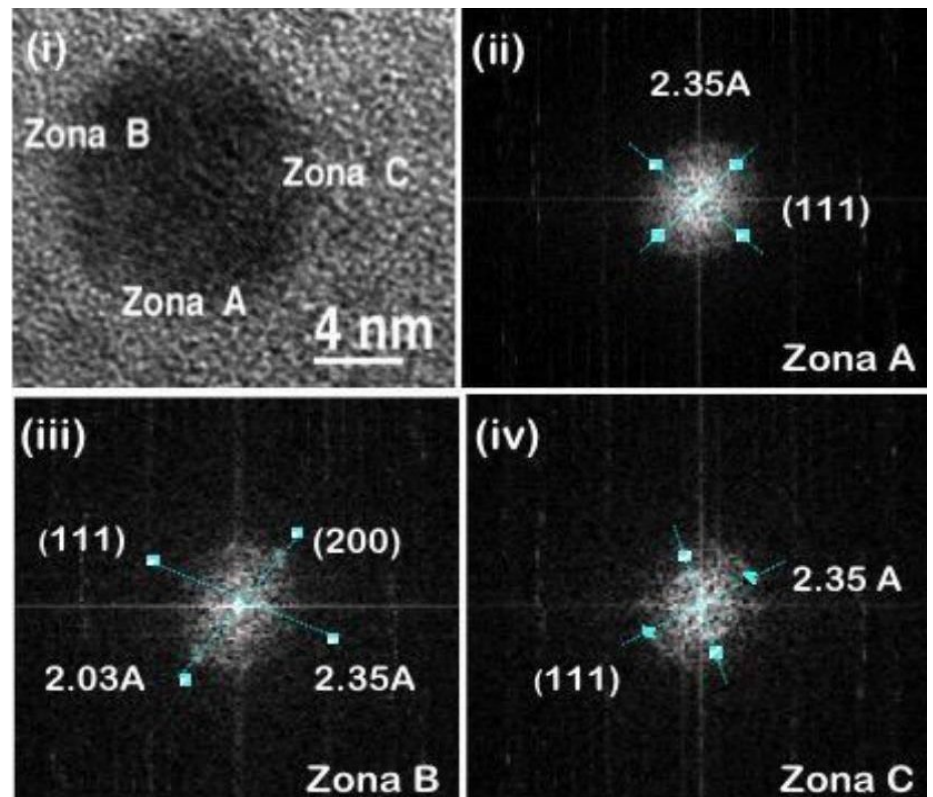


Figura 2 (i) Micrografía de TEM de una partícula de Au sobre las fibras de PTBC. FFT de tres planos identificadas. (ii) Zona A (iii) Zona B y (iv) Zona C.

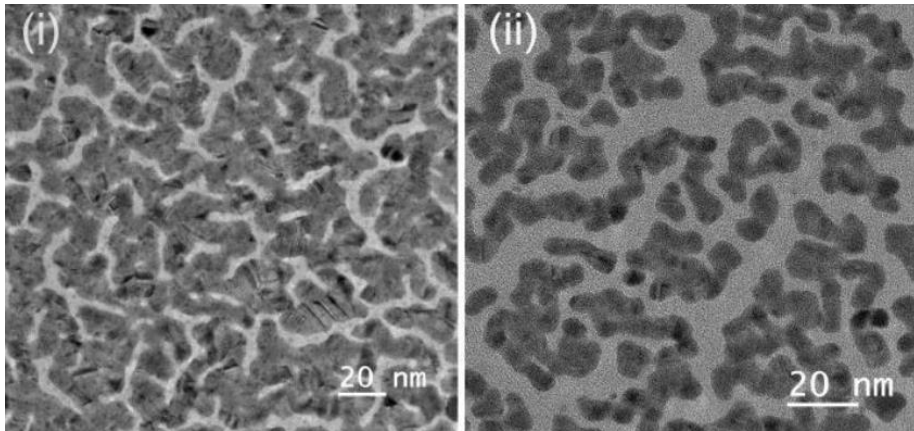


Figura 3. Micrografía de TEM (i) Cinética en películas de PTBC de 1 nm de espesor de Au. (ii) Película la 24 hrs. Después

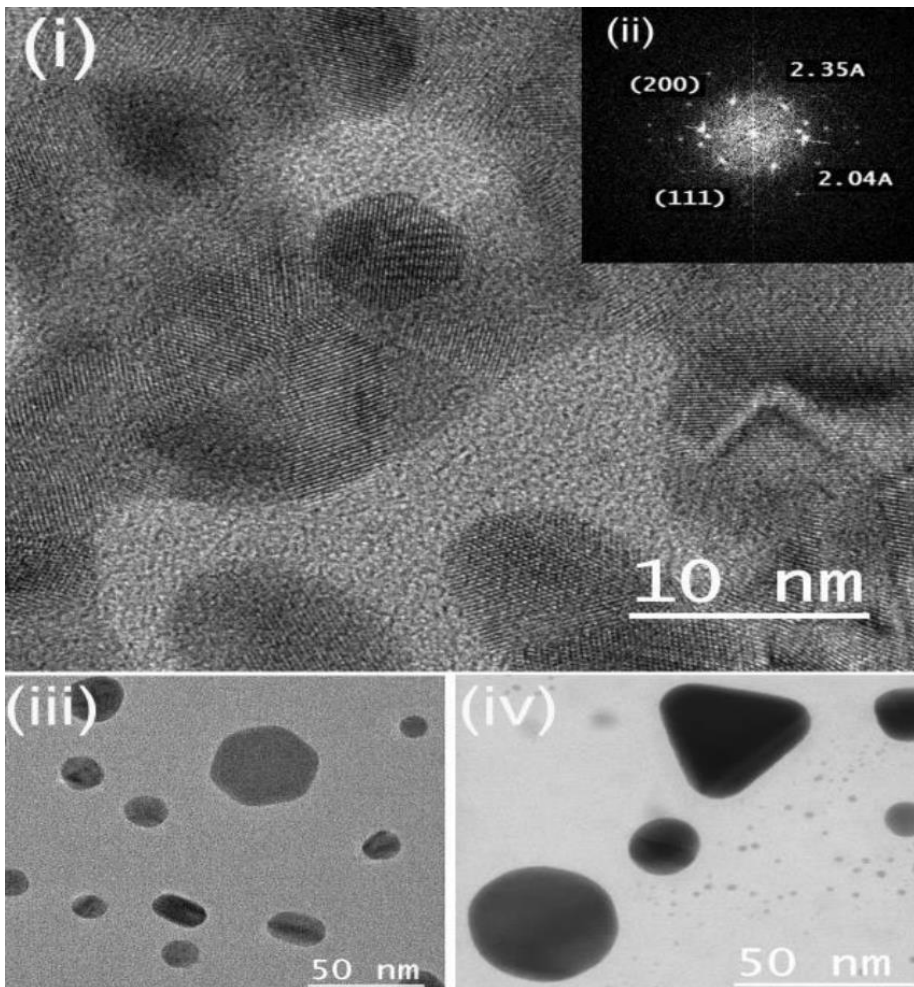


Figura 4. (i) Micrografía de TEM fenómeno de cristalización en partículas de Au. (ii) FFT de nanopartículas de Au. (iii) Tamaños de las nanopartículas (iv) Formas de las nanopartículas.

Este mismo fenómeno de transformación espontánea de películas delgadas de metales en superficie a nanopartículas se estudió en películas de PTBC, el cual ocurre de manera similar que, en las fibras, pero es más lento.

Con la técnica de transmisión convencional (C-TEM) se evaluó el fenómeno de redistribución en función del tiempo (de la película de oro a nanopartículas de oro), sobre las superficies de las fibras y películas de PTBC, fenómeno similar al dewetting, descrito en la literatura como la ruptura de una película delgada que se agrupa en forma de gotas del metal sobre la superficie del sustrato.

Se realizaron las cinéticas sobre películas de PTBC con diferentes espesores de oro (1, 3, 5, 7 y 10 nm). En la figura 3 se puede apreciar la cinética que corresponde a 1 nm de espesor, a las 0 hrs (i) y a las 24 hrs (ii) después de la pulverización catódica, se puede observar el fenómeno de dewetting, que también ocurrió para los demás espesores.

Durante el proceso de transformación de película delgada a AuNP se pudieron apreciar cambios de tamaño y morfología en el oro. En la Figura 4 se obser-

van nanopartículas de oro (i) con un arreglo cristalino que corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras [FCC (ii)]. Estas nanopartículas de oro pueden tener diferentes tamaños desde 10 nm hasta 50 nm (iii) y diversas geometrías: triángulos, hexágonos o barras (iv) dependiendo de la etapa del proceso.

Conclusión

Esta es la primera vez que se observa la transformación directa de películas metálicas a nanopartículas sobre polímeros multifuncionales, presentando importantes ventajas respecto a los métodos desarrollados hasta el momento, como son:

1) Alta pureza de las nanopartículas metálicas, 2) control de la forma, el tamaño y la separación entre partículas, 3) las nanopartículas formadas están libres de compuestos químicos residuales (precursores, estabilizantes, agentes reductores, etc.), 4) capacidad de controlar la velocidad de la transformación mediante la plastificación de la matriz polimérica. El uso de polímero no plastificado permite una transformación completa en menos de 2 hrs, mientras que la plastificación polimérica

disminuye la velocidad de transformación, 5) La estabilidad a largo plazo de las nanopartículas en las muestras con soporte de polímero y 6) la fácil manipulación de las nanopartículas como soporte de polímero.

Si bien este trabajo se centró en el fenómeno de transformación de películas delgadas de oro a nanopartículas, se espera un comportamiento similar para otros metales como plata y cobre, lo que incrementa las oportunidades de construcción de nuevas nanoestructuras complejas con polímeros multifuncionales.

Bibliografía

- Pan khurst Q A, Connolly J., Jones SK. and Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. O: App. Phys.* 36 (2003), R-167-R181.
- Herizchi R., Abbasi E., Milani M., Akbarzadeh A. Current methods for synthesis of gold nanoparticles. *Art. Ce//, Nanomed. Biotech.* 44 (2014), 1-7.
- Yoshikiyo H., Onishi K., Nishikawa K. Effects of sputtering conditions of formation of gold nanoparticles in sputter deposition technique. *RSC Advance.* 1 (2011), 1815-1821.
- Rangareddy P, Mohanaraju K., Subbaramireddy N. A Review on Polymer nanocomposites: Monometallic and Bimetallic Nanoparticles for Biomedical. *Optical and Engineering Applications.* *Chem. Sci. Rev. Lett.* 1 (2013), 228-235.
- Ostdiek A.M., Ivey J.R., Grant D.A., Gopaldas J., Grant S.A. An in vivo study of a gold nanocomposite biomaterial for vascular repair. *Biomaterials*, 65 (2015), 175- 183.
- Dykman L., Khlebtsov N. Gold nanoparticles in biomedical application: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012), 2256-2282.
- Da rae H., Eatemadi A., Abbasi E., Fekri Ava I S., Kouhi M., Akbarzadeh A. Application of gold nanoparticles in biomedical and drug delivery. *Artif Ce// Nanomed. & Biotech.* 44 (2016), 410-422.
- Shah M., Badwaik V. Biological Applications of Gold Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014), 344-362.
- Zhang X. Gold Nanoparticles: Recent Advances in the biomedical Applications. *Ce// Biochem. Biophys.* 72 (2015), 771-775.
- Shevach M., Fleischer S., Shapira A. and Dvir T. Gold Nanoparticles-Decellularized Matrix Hybrids for Cardiac Tissue Engineering. *Nanotechnology.* 14 (2014), 5792-5796.
- Dvir T., Timko P. Brighman D., Naik S., Karajanagi S., Levy O. Nanowired Three-dimensional cardiac patches. *Nanotechnology.* 6 (2011), 720-725.
- Shevach M., Maoz B., Feiner R., Shapira A., and Dvir T. Nanoengineering gold particle composite fibers for cardiac tissue engineering. *J. Mater. Chem. B.* 1 (2013), 5210-5217.
- Hernández-Cruz O., Zolotukhin M.G., Fomine S., Alexandrova L., Aguilar-Lugo C. High-Tg Functional Aromatic Polymers. *Macromolecules.* 48 (2015), 1026-1037.
- Hernández-Cruz O., Avila-Gutiérrez L., Zolotukhin M.G., Gonzalez G., Monroy B.M., Vera-Graziano R., Romero-Ibarra J. E., Novelo-Peralta O., Massó Rojas F.A. Spontaneous, Solvent-Free, Polymer-Templated, Solid-Solid Transformation of Thin Metal Films into Nanoparticles. *Nanotechnology.* 16, (2016), 5420-5427