

OS NANOMATERIAIS INORGÁNICOS

Ana M. González Noya

Marcelino Maneiro Maneiro

Rosa Pedrido

Manolo R. Bermejo

Departamento de Química Inorgánica

Universidade de Santiago de Compostela

1. Introducción

O mundo do “*nano*” é o mundo do moi cativo ou como din os dicionarios das academias: “é o mundo da dimensión 10^{-9} unidades métricas”. Para nós, os científicos e as científicas, sería na práctica: os nanoamperios= 10^{-9} amperios, os nanomoles= 10^{-9} moles, os nanómetros= 10^{-9} metros; polo tanto, as nanopartículas serían partículas tan cativas como indica a súa dimensión “*nano*”.

O obxectivo desta comunicación é dar a coñecer algúns dos nanomateriais manufacturados coñecidos na actualidade e, de modo especial, aos nanomateriais metálicos, presentando, particularmente, os seguintes nanomateriais: os *Puntos Cuánticos (PQs)*, chamados en inglés *Quantum Dots (QDs)*; as Nanopartículas metálicas, de modo particular as *Nanopartículas de ouro (NPAus)* e as *Nanopartículas de óxidos de ferro superparamagnéticas* (nas súas siglas inglesas *SPIONs*).

Presentaremos nesta comunicación unha visión completa pero sintética destes nanomateriais metálicos, seleccionados atendendo aos epígrafes clásicos da química: que son e como están constituídos estes novos materiais; como se sintetizan no laboratorio e na industria; cales son as súas propiedades físicas e químicas máis características, así como a súa reactividade; e cales están sendo na actualidade os seus campos de utilización e as súas aplicacións máis importantes.

2. Que son os Nanomateriais

Aínda hoxe non existe unha definición precisa do que se entende por un nanomaterial, pero a Unión Europea aceptou como válida: “Un *nanomaterial* é un material natural, incidental ou manufacturado que contén partículas non enlazadas, agregadas ou aglomeradas de

modo que máis do 50% das partículas teñan unha ou máis dimensións externas na marxe de 1 a 100 nm”.

Os nanomateriais recoñécense pola súa orixe, pero atopábanse na natureza moito antes de que se identificaran, se crearan ou se transformaran polos científicos e as científicas no laboratorio, por elo cómpre indicar que os tipos de nanomateriais que se coñecen poden ser:

-*Nanomateriais naturais*. Creados pola propia Natureza e atópanse preferentemente na atmosfera, como exemplos: as nanopartículas procedentes das fumarolas volcánicas ou dos terremotos e demais movementos sísmicos; os aerosois de orixe mariña provocados pola inmersión na atmosfera de sales mariños;...etc.

-*Nanomateriais accidentais*. Son de orixe antropoxénico, orixinados pola acción non intencionada dos humanos, nomeadamente a contaminación atmosférica. Deberíamos mencionar: os contaminantes sólidos, coma as partículas de feluxe, procedentes das centrais térmicas ou derivados da combustión dos fósiles; partículas sólidas das fábricas de cemento, das de alumina-aluminio e outras; a transformación na atmosfera, por oxidación catalítica con ozono, dos contaminantes gasosos habituais (NO_x, SO_x, CO_x,...etc.) que se converten en partículas de tamaños moito maiores; e algúns contaminantes máis.

-*Nanomateriais manufacturados*. Estes novos materiais son derivados, elaborados e sintetizados polos humanos con fins prácticos e son de dous tipos: orgánicos e inorgánicos. No primeiro grupo considéranse os nanomateriais derivados do carbono (grafitos, buckminsterfullerenos, grafenos,...etc.) e certas estruturas poliméricas con características nanométricas. Entre os nanomateriais inorgánicos debemos presentar a certos metais, óxidos metálicos e arxilas con tamaño *nano*, así como os *Puntos Quánticos*, as *Nanopartículas de Ouro*, os *SPIONs*,...etc.

Nesta comunicación seremos máis restritivos e consideraremos tan só os nanomateriais inorgánicos elaborados con metais e, particularmente, tres tipos de nanomateriais metálicos: os *Puntos Quánticos (PQ)*, as *Nanopartículas de Ouro (NPAus)* e os *SPIONs*.

3. Puntos Quánticos (PQ) ou Quantum Dots (QD)

Denomínanse *Puntos Quánticos (PQ)* a certos semicondutores cuxos *excitóns* están confinados no espazo.

Os *PQ* están integrados por compostos derivados de elementos dos grupos químicos II→VI; III→V ou IV→VI da táboa periódica, son aproximadamente esféricos e teñen uns tamaños aproximados de 1-12 nm de diámetro .

Tense estudado moito a síntese e as propiedades fotofísicas dos *PQs* e púxose de manifesto o forte confinamento cuántico dos seus *excitóns*, que determinan unhas propiedades ópticas e eléctricas únicas. Ao conxunto das partículas/ocos [e^- / h^+] chámase *excitón* e a súa recombinación orixina unha “*emisión fluorescente*”.

As bandas de fluorescencia son moi agudas e estreitas (anchuras duns 15-40 nm) polo que serán moito máis útiles e activas, na química analítica, que os colorantes orgánicos e certas sondas colorimétricas actuais. Estes espectros de fluorescencia serán máis finos, máis estreitos e máis eficaces para identificar analitos que os reactivos máis tradicionais.

Un *PQ* está constituído (ver figura 1) por un núcleo ou carozo e unha casca ou coiraza que o protexe, evitando ou minimizando a perda por recombinación non radiante dos *excitóns* e mellorando o seu rendemento cuántico; podemos modificar as propiedades superficiais dos *PQs*, acoirazados ou non, recubrindoos dos máis variados ligandos –lipófilos ou hidrófilos– variando completamente as solubilidades das nanopartículas en moi diversos medios e facilitando a posibilidade do seu recoñecemento.

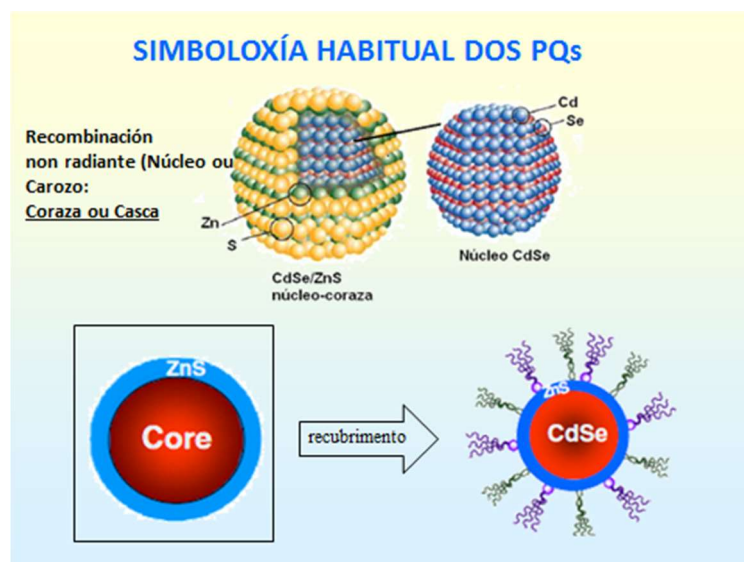


Figura 1. Constitución dun PQ.

3.1. Obtención dos *PQs*

As propiedades dos *PQs*, ao igual que as de todas as nanopartículas, dependen fundamentalmente do seu tamaño e da súa homoxeneidade, por elo na súa obtención cómpre preparar mostras uniformes en tamaño, forma, estrutura interna e composición.

A obtención dos *PQs* implica o procedemento tradicional de sintetizar o carozo (partindo dos precursores), facer logo que medren eses núcleos ata o tamaño preciso e pechalo cunha casca (preparada cos precursores precisos) e, finalmente, recubrilo cun ligando que sexa o axeitado para o noso fin e que será o propio disolvente ou algún dos reactivos.

Podemos preparar PQs en auga ou nos máis variados disolventes. Os PQs obtéñense por precipitación, logo de concentrar a disolución final da reacción, lávanse con disolventes orgánicos -coma o n-propanol-, sepáranse por centrifugación, sécanse e caracterízanse.

3.2. A utilización dos PQs como *Sondas Fluorescentes*

Os PQs pódense utilizar para detectar os máis variados ións, tanto *in vivo* como *in vitro*, actuando como *sondas fluorescentes*. Aproveítase para esta aplicación a intensa fluorescencia dos PQs e as distintas modificacións que estas bandas poden experimentar polas súas interaccións con moi distintos substratos. Esta fluorescencia, xunto coas súas modificacións, utilízase como medio de identificación dos máis variados analitos.

Como exemplo desta importante aplicación seleccionamos a identificación do catión contaminante (Hg^{2+}) en moi pequena concentración na presenza doutros catións moi diversos e en concentracións notablemente máis elevadas. Para elo preparamos un PQ que presente fluorescencia en auga (ao iluminarse con luz UV de 365 nm produce unha forte emisión sobre 600 nm) e podemos observar como a cor da sonda vai variando ata apagarse para unha determinada concentración do catión Hg^{2+} .

4. As Nanopartículas Metálicas

Como o seu nome indica as *Nanopartículas Metálicas*, “NPMs”, son partículas metálicas de dimensión “nano” (dimensión entre 1-100 nm) nalgunha das súas dimensións do espazo. Coñécense e prepáranse nanopartículas de: ouro, prata, titanio, FePt, SnO_2 , ...etc. De todas elas as máis coñecidas na historia, e as máis utilizadas na actualidade, son as de ouro e prata e, pola súa transcendencia hoxe, escribiremos no que segue sobre as “*Nanopartículas de Ouro*” (NPAus).

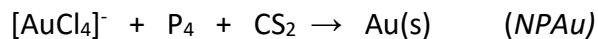
Na historia son coñecidas e utilizadas, as NPAu, dende cando menos o século IV desta era, cando uns xoieiros e vidreiros romanos fabricaron, moi probablemente sen saber ben o que facían, a chamada “copa de Licurgo” (unha fermosa copa de vidro que se atopa no Museo Británico de Londres) utilizando nanopartículas de ouro e prata duns 50-70 nm de diámetro distribuídas no interior do vidro.

Nos últimos 20 anos é enorme a curiosidade que ten despertado o estudo destas NPAu polo que se ten multiplicado moito o número das publicacións realizadas sobre elas; esta curiosidade deriva das singulares propiedades de superficie, físicas, ópticas e eléctricas que amosan estas nanopartículas. Entre as súas aplicacións podemos avanzar: a súa enorme capacidade para penetrar as paredes celulares, por endocitose, e a súa biocompatibilidade. Debido a estas e outras propiedades tense incrementado moito as aplicacións das NPAu: en

usos biomédicos; en bioimaxe; en fototerapia; como biosensores; como transportadores de xenos e de medicamentos no interior dos organismos vivos; ...etc.

4.1. A obtención das NPAu

Michael Faraday pasa por ser o primeiro en obter no laboratorio estas *NPAu* xa que, no ano 1857, publicou un traballo sobre a súa obtención reducindo un tetracloroaurato con fósforo, nun disolvente axeitado como disulfuro de carbono:



Esta reacción é hoxe doada de entender ao coñecerse o carácter oxidante do Au(III), de acordo co seu semipar:



Polo que redutores moi suaves como o fósforo, o ácido cítrico, o ácido ascórbico e similares poderán reducir os compostos de Au(III) dando lugar á formación de Nanopartículas de Ouro.

4.2. As aplicacións das Nanopartículas de Ouro (*NPAu*)

A alta sensibilidade que presentan as *NPAu*, xunto coa súa biocompatibilidade, constitúen e explican o enorme éxito das súas aplicacións e o interese por estudar con máis profundidade este fenómeno en medios biolóxicos.

As aplicacións das *NPAu* son, neste momento, moi interesantes e variadas, tanto como os *PQs*; como exemplo ilustrativo citaremos: o aumento da eficiencia das celas fotovoltaicas; o emprego na catálise (fotocatálise) de procesos de eliminación de refugallo industriais; o seu uso como sensores químicos moi eficientes; o seu emprego nas tecnoloxías da información (ler e escribir información dun modo máis compacto); as aplicacións en biomedicina (diagnose da enfermidade e terapia);...etc.

5. As Nanopartículas de Óxidos de Ferro Superparamagnéticas (*SPIONs*)

Os *SPIONs* son nanopartículas de óxidos de ferro dunhas dimensións de 10-50 nm, que presentan o fenómeno do superparamagnetismo, é dicir, cando se lles aplica un campo magnético externo magnetízanse alcanzando rapidamente a súa máxima intensidade de magnetización, pero cando se lle retira o campo magnético perden por completo a súa magnetización non retendo, na práctica, ningunha magnetización residual. Os *SPIONs* están constituídos por nanopartículas de *magnetita* (Fe_3O_4) ou por *maghemita* ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Ambas

substancias son insolubles na auga e cando se someten a un campo magnético externo presentan o fenómeno do superparamagnetismo.

Os *SPIONs* son semellantes, na súa composición química, aos materiais cerámicos integrados por óxidos mixtos chamados “*espinelas*”: como elas, teñen de composición química Fe_3O_4 ; e teñen un comportamento magnético brando (magnetízanse axiña na presenza dun campo magnético externo e cando desaparece este campo a súa coercitividade faise rapidamente cero). A diferenza radica en que as *espinelas* danse no mundo macroscópico e os *SPIONs* preséntanse no mundo microscópico do nanométrico, polo que o seu comportamento magnético faise moi distinto.

As nanopartículas dos *SPIONs* de tamaño duns 20 nm non presentan múltiples dominios (como sucede no mundo das *espinelas* o que as leva a comportarse coma un macro dominio no momento de actuar o campo magnético externo e amosar un *Super-Spin*) senón dominios definidos, reducidos en número e desordenados. Cando estas nanopartículas se someten a un campo magnético, os seus dominios rapidamente se ordenan dando unha resposta magnética moito maior e máis rápida que aquela dada polas *espinelas*. O resultado é que os *SPIONs* amosan unha “*remanencia*” (magnetización residual) e unha “*coercitividade*” (o campo que cómpre para levar a cero a súa magnetización) practicamente desprezables.

Este superparamagnetismo único que presentan estes nanomateriais é moi importante na súa utilización, pois:

- a) Comportaranse como bos transportadores de medicamentos, ao poder dirixirse con facilidade cara dianas biolóxicas na presenza de campos magnéticos axeitados.
- b) Non se van aglomerar nos organismos vivos, pois cumprida a misión desactívanse magneticamente ao non presentar magnetismo residual, evitando a formación de trombos ou coágulos.
- c) Son biocompatibles, por conter ferro, e non sufrirán o enfrontamento cos fagocitos, pois cumprida a súa misión de transportador asimílanse polo organismo entrando a formar parte do ciclo biolóxico do ferro no organismo dos seres superiores.

5.1. A obtención dos *SPIONs*

A síntese dos *SPIONs* é un proceso complexo e motivo de múltiples investigacións. Na realidade o proceso teórico é moi simple, pero a realización práctica vólvese moito máis complicada, cando se trata de preparar nanopartículas. O proceso teórico consiste en:



No mundo nanométrico ou da nanoquímica, este proceso complícase por múltiples razóns.

5.2. Aplicacións dos SPIONs

A modo de exemplo da utilización dos SPIONs sinalaremos o seu emprego na *RMI* (“*Imaxe por Resonancia Magnética*”).

A *RMI* é unha das técnicas de diagnose máis importante na actualidade na detección de moitas enfermidades e cómpre saber como se pode utilizar e como os *SPIONs* se poden empregar nesta técnica. Sinalemos que os *SPIONs* serven como especiais compostos de contraste na *MRI*.

A *MRI* pódese utilizar para: xerar imaxes cerebrais e do sistema nervioso central; analizar a función cardíaca; detectar tumores varios en distintas partes do organismo humano;...etc. Dado que permite xerar imaxes anatómicas de alta resolución dos tecidos brandos confíase en que chegue a ser unha técnica moi efectiva na obtención de imaxes celulares.

6. Remate

Pretendiamos neste artigo presentar, dun xeito breve pero ilustrativo, como está na actualidade o campo de investigación dos nanomateriais, confiamos en telo logrado. En vindeiros traballos daremos conta máis pormenorizada do interese e das aplicacións destes nanomateriais metálicos.

7. Bibliografía

1. M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **147** (1857), 145.
2. C. B. Murray *et al.*, *J. Res. & Dev.*, **45** (2001), 47.
3. Sui-Yi Lin *et al.*, *Anal. Chem.*, **74** (2002), 330.
4. E. R. Goldman *et al.*, *JACS*, **121** (2002), 6378.
5. X. Gao *et al.*, *Nan. Biotech.*, **22** (2004) 969.
6. R.E. Bayley *et al.*, *Physica E*, **25** (2004), 1.
7. I.L. Medintz *et al.*, *Nature Material*, **4** (2005), 435.
8. J.M. Costa Fernandez *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, **25** (2006), 207.
9. S. Y. Song, *Korean Gastroenterol.*, **49** (2007), 271.
10. L. Treguer-Delapierre *et al.*, *Gold Bulletin*, **41** (2008), 195.

11. Z. Xu *et al.*, *Chem. Mater.*, **21** (2009), 1778.
12. I. Ojea-Jimenez, *J.Phys.Chem C*, **114** (2010), 1800.
13. Y Li *et al.*, *JACS*, **133** (2011), 2092.
14. Z.R. Stephen *et al.*, *Mater. Today*, **14** (2011) 330.
15. Mei Xue *et al.*, *Chem Commun.*, **47** (2011), 4986.
16. A. M. Alkilani *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **22** (2012), 8345.
17. A. Taylor *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **41** (2012) 2707.
18. G. Liu *et al.*, *Small*, **8** (2012) 1336.
19. L. Dykman *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **41** (2012), 2256.
20. M. C. Kim *et al.*, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **14** (2014), 8703.
21. M. P. Leal *et al.*, *RSC Advances*, **5** (2015), 76883.
22. B. Jiang *et al.*, *Biomaterials*, **69** (2015), 110.