CÓMO É A QUÍMICA DOS NANOMATERIAIS METÁLICOS

ANA M. GONZÁLEZ NOYA
MARCELINO MANEIRO MANEIRO
ROSA PEDRIDO CASTIÑEIRAS
MANOLO R. BERMEJO PATIÑO
Departamento de Química Inorgánica. USC.

1. INTRODUCIÓN

Neste pasado ano 2015 celebramos o Ano Internacional da Luz e pareceunos interesante presentar no noso Boletín o tema de como é e cales son os resultados da interacción da luz con materiais inorgánicos de tamaño "*nano*": os chamados Nanomateriais Metálicos. Dun modo particular estamos interesados en estudar cales son os efectos cuánticos que se poden producir cando unha luz de lonxitude de onda moi cativa incide sobre unha ou máis partículas metálicas de tamaño nanométrico.

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 sería na práctica: os nanoamperios = 10^{-9} amperios; os nanomoles, os nanómetros = 10^{-9} metros; a nanomateria; ...etc.; polo tanto, as nanopartículas serían partículas tan cativas como indica a súa dimensión "*nano*": 10^{-9}m.

No mundo da química alcánzasenos a entender a transcendencia desta dimensión polo feito de que non estamos a falar dunha dimensión macroscópica senón microscópica; na realidade estamos a falar do mundo das partículas atómicas (lembremos que o tamaño dos átomos e das moléculas máis simples ou pequenas é da orde dos angstroms (10^{-10}m), pero as moléculas máis grandes –glicosa, proteínas, graxas,...etc- son do tamaño de decenas ou centenas de angstroms, é dicir do tamaño dos nanómetros).

Lembrar todo o anterior ven a conto para subliñar que o mundo dos "*nano*" estarán afectados polos fenómenos cuánticos, como acontece co mundo atómico, de modo moi particular cando sobre eses nanomateriais incide radiación luminosa de lonxitude de onda axeitada.

As propiedades que van presentar os nanomateriais serán, por estas razóns cuánticas, moi diferentes das que presentan eses mesmos materiais no mundo macroscópico, así: non terá nada que ver o comportamento do ouro metal co que presentan as "*nanopartículas de ouro*" nin na forma nin, sobre todo, no seu comportamento físico ou químico; outro tanto acontecerá co CdSe, no mundo macroscópico un sólido semicondutor ben caracterizado, pero que, no mundo nanométrico, se transforma nun "*Punto Cuántico*"; ou que dicir dos "*SPIONs*" (nanopartículas de óxidos de ferro superparamagnéticas) como a magnetita ($Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$) que son nanopartículas esféricas e non teñen nada que ver co comportamento das "*Espinelas*" macroscópicas aínda que teñan a mesma fórmula empírica.

O obxectivo deste traballo é dar a coñecer algúns dos nanomateriais manufacturados coñecidos na actualidade e, de modo especial, comprender e estudar aos Nanomateriais Inorgánicos, presentando dun modo particular os seguintes Nanomateriais Metálicos: os *Puntos Cuánticos* (*PCs*), chamados en inglés *Quantum Dots* (QDs); as Nanopartículas metálicas, máis en concreto as *Nanopartículas de ouro* (*NPAus*) e, finalmente, as *Nanopartículas de óxidos de ferro superparamagnéticas* (nas súas siglas inglesas *SPIONs*).

Presentaremos neste traballo tan só unha visión sintética pero completa destes Nanomateriais Metálicos seleccionados atendendo aos epígrafes clásicos da química: que son e como é a constitución destes 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. En futuros traballos seguiremos afondando na natureza e no interese práctico de cada un destes Nanomateriais Metálicos.

2. QUE SON E COMO SE OBTEÑEN OS NANOMATERIAIS METÁLICOS

Aínda hoxe non existe unha definición precisa do que se entende por un *nanomaterial*, pero a Unión Europea (na súa recomendación 2011/696/EU) 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 ($1nm=10^{-9}m$)".

Para unha mellor comprensión do tamaño destes nanomateriais a figura 1 presenta un estudo comparado do seu tamaño co dos átomos, as moléculas, outros microorganismos ou organismos celulares e algúns obxectos da vida cotiá. Cómpre resaltar que son do tamaño dos virus e dos anticorpos, pero notablemente inferiores aos das células.

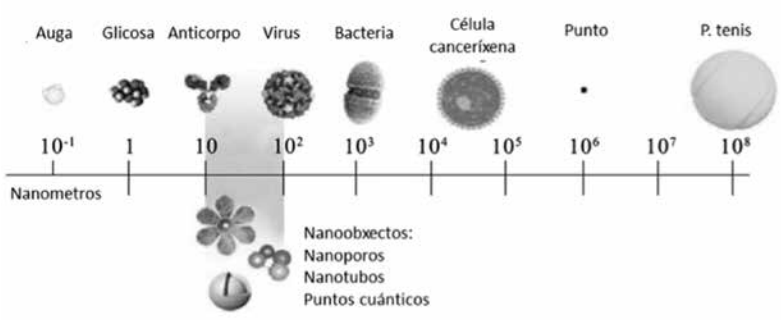

Figura 1. Tamaño relativo das nanopartículas
(adaptada de S. Y. Song, Korean Gastroenterol., 49 (2007), 271).

Na figura 2 presentamos comparacións de tamaños de nanopartículas con outros microorganismos e organismos cativos como: glóbulos vermellos, pelos, ácaros,...etc.

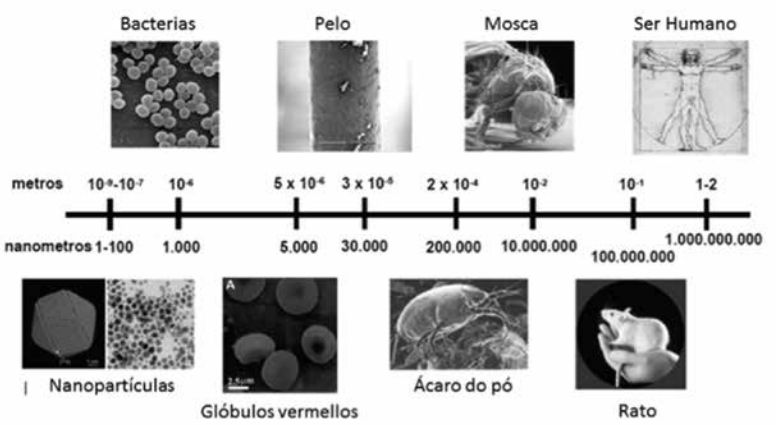

Figura 2. Comparación de tamaños.

Os nanomateriais recoñécense pola súa orixe, pero cómpre subliñar que se atopaban na natureza moito antes de que se identificaran, se crearan ou se transformaran polos científicos no laboratorio, por elo cómpre indicar os tipos de nanomateriais que, atendendo á súa natureza, se coñecen:

- Os *nanomateriais naturais*. Son creados pola propia natureza permanentemente e atópanse preferentemente na atmosfera, non obedecendo a ningunha intervención humana, como exemplos: as nanopartículas procedentes das fumarolas volcánicas, ou dos terremotos e demais movementos sísmicos; os aerosois de orixe mariño provocados pola inmersión na atmosfera de sales mariñas; as proxeccións de partículas que lanzan na atmosfera os "*geisers*"; a contaminación atmosférica natural que provoca na troposfera e na estratosfera as oxidacións dos óxidos de nitróxeno e de xofre, polo ozono, e que os transforman en sulfatos, nitratos; etc.
- Os *nanomateriais accidentais*. Son de orixe antropoxénico, orixinados pola acción non intencionada dos humanos, nomeadamente a contaminación atmosférica, deberiamos mencionar: os contaminantes sólidos, como as partículas de feluxe, procedentes das centrais térmicas e aqueles derivados da combustión dos combustibles fósiles; partículas sólidas das fábricas de cemento, das de alúmina-aluminio e outras; a contaminación derivada pola combustión incompleta das vivendas familiares, dos motores de combustión, dos transportes, etc.; 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 (nitratos, carbonatos, sulfatos, cloratos, etc.); e algúns contaminantes máis.
- Os *nanomateriais manufacturados*. Estes novos materiais son derivados, elaborados e sintetizados polos humanos con fins prácticos moi determinados 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 Cuánticos*, as *Nanopartículas de ouro*, os *SPIONs*, etc.

É importante comezar por resaltar a forma, mellor a dimensionalidade, que presentan os nanomateriais manufacturados. Na figura 3 amósanse algúns deste materiais. Pola súa forma poden ser: esféricos (dimensionalidade 0); fíos, arames, barras, fibras,... (1D); grades, láminas, placas, figuras planas,...(2D); agrupacións tridimensionais (3D); todos eles deben cumprir o principio de que o linde de tamaño debe estar entre 1-100nm.

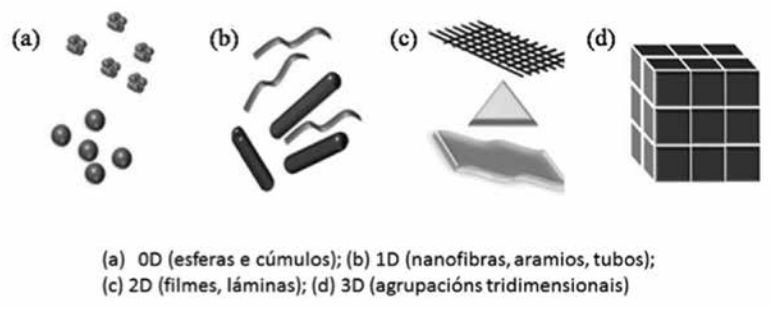

Figura 3. Forma e dimensionalidade dos nanomateriais.

O número de formas e a cantidade de nanomateriais diversos que se ten elaborado ata hoxe no mundo científico é enorme (ver figura 4), pero neste traballo seremos máis restritivos e consideraremos tan só os nanomateriais inorgánicos elaborados con metais e, aínda máis en concreto, tan só tres tipos de nanomateriais metálicos: os *Puntos Cuánticos (PCs)*, as *Nanopartículas de ouro* (*NPAus*) e os *SPIONs*.

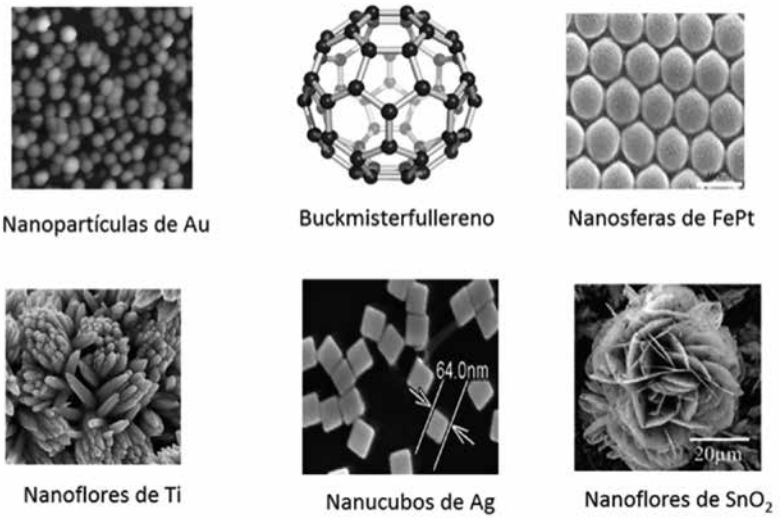

Figura 4. Distintos nanomateriais.

A obtención dos nanomateriais metálicos é un capítulo central no desenvolvemento e na elaboración destes novos materiais. Dado que as súas propiedades están relacionadas coa súa composición, estas propiedades dependerán da homoxeneidade e do tamaño do material elaborado. Por todo elo a preparación de mostras uniformes na súa composición, con tamaño e forma axeitada,

con estrutura interna precisa e boa química superficial será esencial para poder producir materiais dos que poder explotar as súas propiedades cuánticas.

Dado que a preparación destes materiais esixe un control minucioso da súa composición e do seu crecemento compre poñer en xogo todos os coñecementos de síntese inorgánica precisos.

Os métodos de síntese das nanopartículas inorgánicas poden seguir dous procedementos: o *Descendente* (*top down*) e o *Ascendente* (*bottom up*). Na figura 5 exemplifícanse estes dous procedementos.

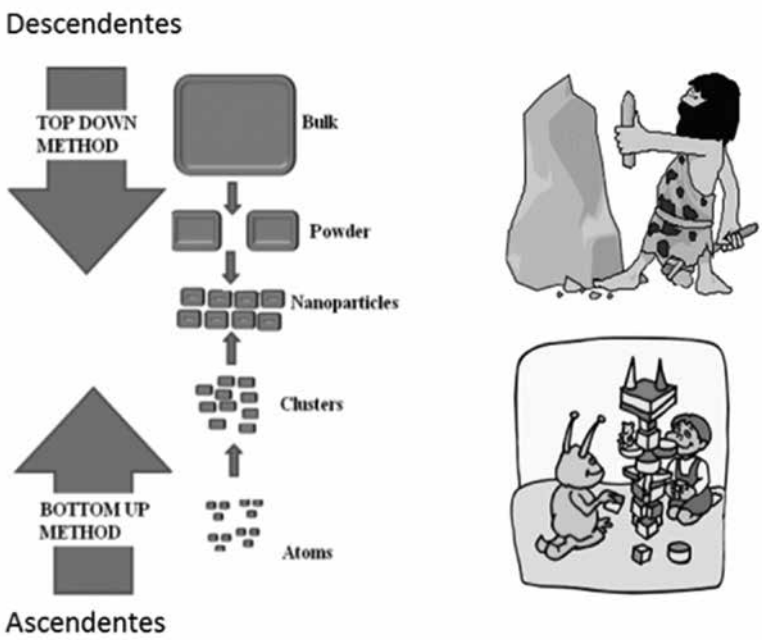

Figura 5. Métodos de síntese de nanomateriais inorgánicos.

Nótese que no procedemento *descendente* partimos dun material bruto que se vai disgregando ata acadar o tamaño de partícula desexado. No método *ascendente* facemos medrar as partículas, que nun inicio eran menores que o tamaño *nano*, ata que chegan ao tamaño que queremos acadar para os nosos propósitos.

Na actualidade os métodos que dominan na práctica diaria do laboratorio son os a*scendentes,* por ser os que permiten obter materiais de composición máis uniforme e con forma e tamaños máis acaídos, de modo que se poidan utilizar mellor as súas propiedades cuánticas.

3. PUNTOS CUÁNTICOS (PCS) OU QUANTUM DOTS (QDS)

Denomínanse *Puntos Cuánticos (PCs*) a certos semicondutores cuxos *excitóns* están confinados no espazo.

Os *PCs* están integrados por compostos derivados de elementos químicos dos grupos 12→16; 13→15 ou 14→16 da táboa periódica, son aproximadamente esféricos e teñen uns tamaños aproximados de 1-12nm de diámetro .

Nos últimos trinta anos estudouse amplamente a síntese e as propiedades fotofísicas dos *PCs* e púxose de manifesto o forte confinamento cuántico dos seus *excitóns*, o que determina unhas propiedades ópticas e eléctricas únicas. Ao conxunto e^-/h^+ (ver figura 6) chámaselle *excitón* e a súa recombinación, cando o electrón cae de novo na súa banda de valencia, orixina unha característica "*emisión fluorescente*": dita emisión é de menor enerxía que a que separa as bandas de valencia e condución.

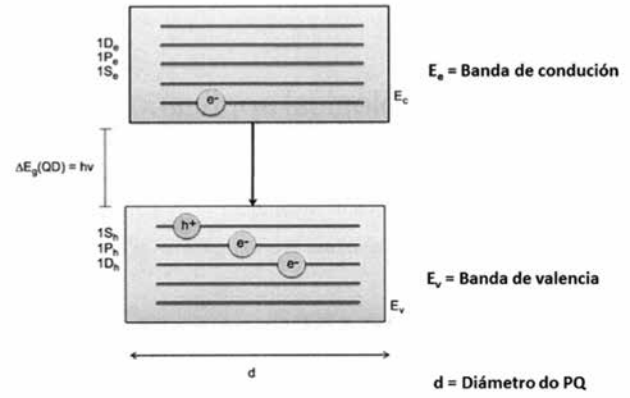

Figura 6. Ilustración esquemática da estrutura de bandas dos PCs.

Na figura 6 presentamos como son as bandas de valencia e condución características dun semicondutor constituído por un tipo de *PCs*. Pódese observar como con moi pouca excitación enerxética do semicondutor se pode facer saltar un electrón (e^-) da banda de valencia ata a banda de condución deixando un oco (h^+) na primeira banda. Compre subliñar que o salto de bandas nun nanocristal semicondutor se incrementa na medida en que o diámetro do nanomaterial aumenta o que determina "*emisións fluorescentes*" a maior lonxitude de onda.

Esta dependencia entre o tamaño da nanopartícula e a frecuencia de emisión é a propiedade óptica máis estudada dos *PCs*. Na figura 7 pódense observar os espectros de fluorescencia de *PCs* de CdSe con diferentes tamaños que emiten no intervalo de 500-700nm cando se excitan con luz visible de 400nm; tamén se pode observar, na mesma figura, o cambio de cor deses *PCs* cando se excitan con luz de 370nm.

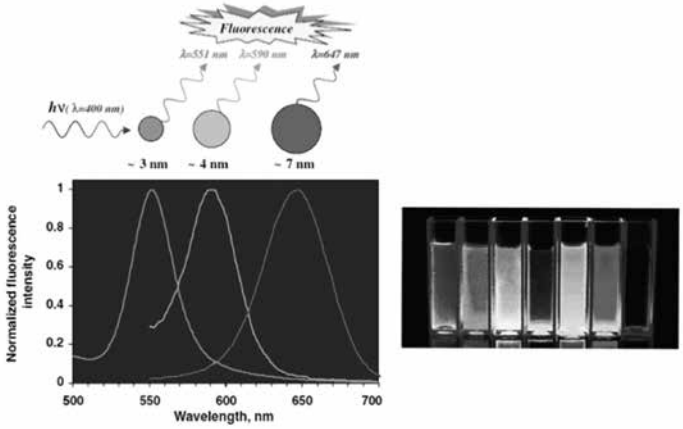

Figura 7. Espectros de fluorescencia de PCs de CdSe
(esquerda: excitación con luz visible a 400 nm; dereita: excitación con luz UV a 370 nm).

As bandas de fluorescencia son moi agudas (ver figura 7) e estreitas polo que serán moitos máis útiles e activas, na química analítica, que os colorantes clásicos e certas sondas colorimétricas actuais. Como resumo dicir que estes espectros serán máis finos, con bandas máis estreitas, máis eficaces para identificar analitos que os reactivos máis tradicionais.

Como se ve na figura 8, un *PC* está constituído 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. Finalmente, indiquemos que podemos modificar as propiedades superficiais dos *PCs,* acoirazados ou non, recubríndoos dos máis variados ligandos –lipófilos ou hidrófilos– variando completamente as solubilidades desas nanopartículas en moi diversos medios e facilitando a posibilidade de recoñecemento de moitos PCs por parte das máis variadas substancias.

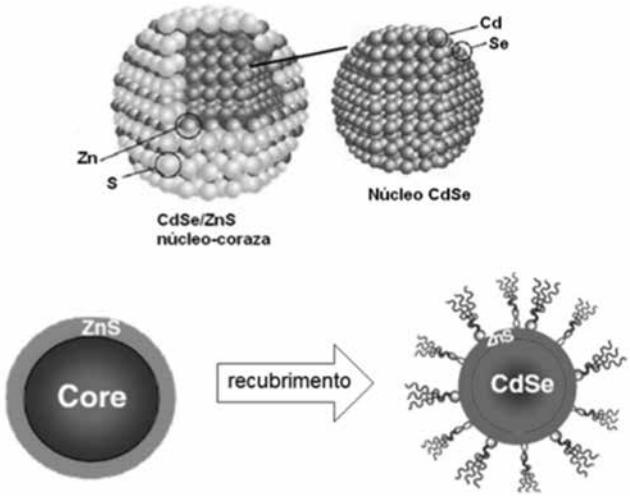

Figura 8. Representación da constitución dun PC.

3.1. A obtención dos PCs

As propiedades dos *PCs* dependen fundamentalmente do seu tamaño e da súa homoxeneidade, por elo na súa obtención cómpre preparar mostras uniformes en composición, tamaño, forma, estrutura interna e composición; tal e como acontece cando queremos preparar un axeitado material inorgánico.

A obtención dos *PCs* implica o procedemento tradicional de sintetizar o carozo (partindo dos precursores necesarios), facer logo que medren eses núcleos ata o tamaño preciso e pechalo cunha axeitada casca (preparada cos precursores axeitados) e, finalmente, recubrir todo o conxunto cun ligando que sexa o adecuado para o noso fin.

Podemos preparar *PCs* en disolventes orgánicos ou en auga. Se utilizamos auga como disolvente non teriamos necesidade de realizar a etapa final de funcionalizar/intercambiar ligandos hidrofóbos por ligandos hidrófilos; este procedemento é o máis habitualmente seguido na actualidade para a obtención dos *PCs*. Na figura 9 presentamos un esquema de obtención de *PCs* en disolución acuosa, concretamente a preparación do *PC* CdTe recuberto cunha carcasa de ZnS e con ligandos hidrófilos MPA (ácido 3-mercaptopropiónico).

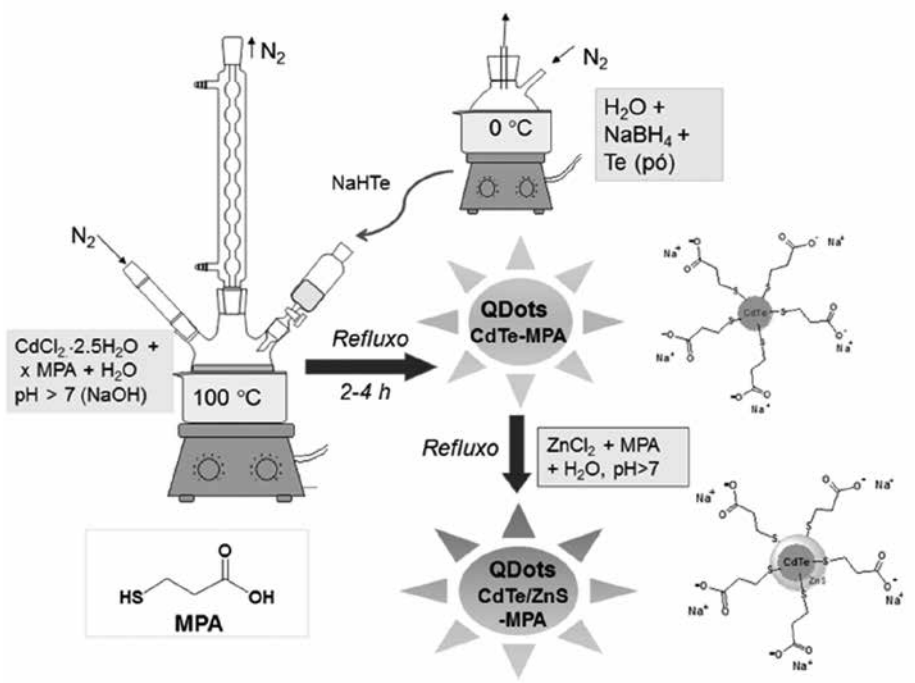

Figura 9. Exemplo de obtención de PCs do tipo CdTe/ZnS-MPA en disolución acuosa.

Os *PCs* obtéñense por precipitación, logo de concentrar a disolución final da reacción, lávanse con n-propanol, sepáranse por centrifugación, sécanse ao baleiro e caracterízanse.

3.2. A utilización dos PCs como Sondas Fluorescentes

Os *PCs* pódense utilizar para detectar os máis variados ións, tanto *in vivo* como *in vitro*, actuando como *sondas fluorescentes*.

Aprovéitase para esta aplicación a intensa fluorescencia dos *PCs* e as distintas modificacións que, estas bandas, poden experimentar polas súas interaccións con moi distintos substratos. Esta fluorescencia, 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. Na figura 10 presentamos dous *PCs* con distintos recubrimentos: un deles -o recuberto con TOPO (óxido de trioctilfosfina)- presenta importante fluorescencia en cloroformo, pero non na auga. Se intercambiamos o ligando TOPO por HDCT (2-hidroxidietiltiocarbamato) este novo *PC* presenta notable fluorescencia en auga, así: cando se ilumina con luz UV de 365nmn excítase e produce unha forte emisión sobre 600nm.

Figura 10. Sondas fluorescentes de PCs (adaptada de C. Yuan et al., Anal. Chem., 84 (2012), 9792).

Esta sonda CdSe/ZnS-HDCT é unha sonda perfecta para detectar o catión mercurio cunha grande sensibilidade e especificidade.

4. AS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Como o seu nome indica as *Nanopartículas Metálicas, NPMs*, son partículas metálicas de dimensión "*nano*" (dimensión entre 1-100nm) nalgunhas das súas direccións do espazo. Coñécense e prepáranse nanopartículas de: ouro, prata, titanio, FePt, SnO_2, etc. (ver figura 4). 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 *NPAus*, 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 50-70nm de diámetro distribuídas no interior do vidro (ver figura 11).

Figura 11. Copa de Licurgo (British Museum, Londres).

Nos últimos 20 anos é enorme a curiosidade e interese que ten espertado o estudo destas *NPAus* polo que se ten multiplicado moito o número das publicación 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 biocompatiblidade. Debido a estas e outras propiedades téñense incrementado moito as súas aplicacións: en usos biomédicos; en bioimaxe; en fototerapia; como biosensores; e, moi particularmente, como transportadores de xenes e de medicamentos no interior dos organismos vivos.

4.1. A obtención das NPAus

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

$$AuCl_4^- + P_4 + CS_2 \rightarrow Au(s) \quad (NPAu)$$

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

$$[AuCl]^- + 3e^- \rightarrow Au(s) + 4Cl^- \quad E^o = 0.93V$$

Por elo, redutores moi suaves como o fósforo, o ácido cítrico, o ácido ascórbico e similares poderán realizar esta redución dando lugar á formación de nanopartículas de ouro. Cando o redutor, o disolvente ou algúns dos ligandos presentes, poden recubrir esas nanopartículas formadas, o proceso resulta máis favorable podéndose xerar o embrión e, logo, ese núcleo das *NPAu* faise medrar ata alcanzar o tamaño desexado, finalmente podemos recubrir estas nanopartículas co ligando específico que queiramos.

Un dos métodos de obtención máis utilizados na actualidade consiste na síntese de *NPAu* en medio acuoso (ver figura 12).

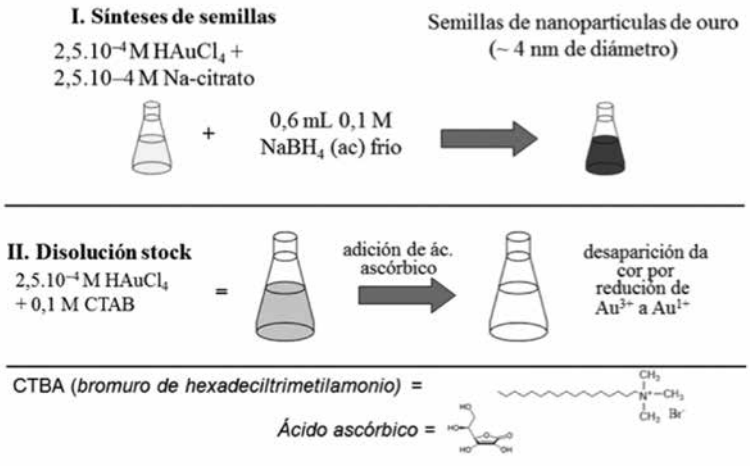

Figura 12. Obtención de NPAu en medio acuoso.

4.2. As aplicacións das NPAus

A alta sensibilidade que presentan as *NPAu*, xunto coa súa biocompatiblidade, constitúen e explican o enorme éxito das súas aplicacións e o interese por estudar con máis profundidade este fenómeno en medios biolóxicos. A modo de exemplo sinalaremos (ver figura 13) a banda *SPR* (*Resonancia de Plasmón Superficial*) dunha *NPAu* esférica de 12nm de diámetro que se sitúa no entorno dos 530nm de lonxitude de onda, pero que se pode modular a súa aparición no espectro en función do tamaño tal e como acontecía cos *PCs*. Estas *NPAu* absorben entre o visible e o infravermello próximo tal e como acontece cos *PCs*.

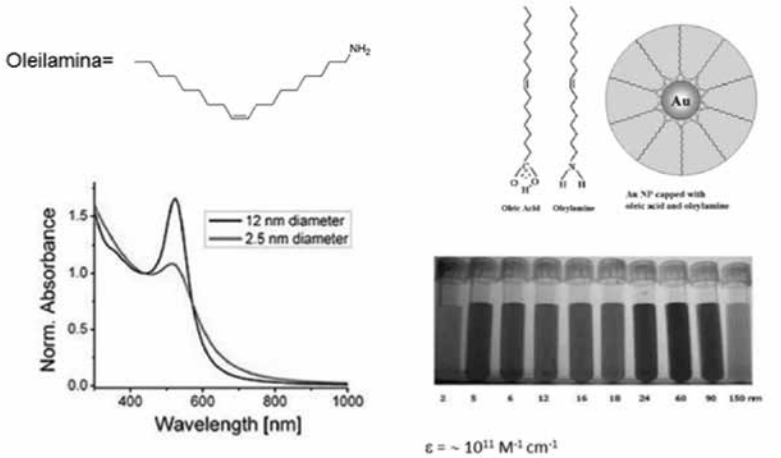

Figura 13. Espectro UV-vis dunha NPAu.

As *NPAus* orixinan tanto absorción como dispersión da luz e a importancia relativa de cada fenómeno é función do tamaño das nanopartículas.

As aplicacións das *NPAus* son, neste momento, moi interesantes e variadas, tanto como os *PCs;* como exemplo ilustrativo citaremos:

- o aumento da eficiencia das celas fotovoltaicas,
- o emprego na catálise (fotocatálise) de procesos de eliminación de refugallos 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).

4.3. As NPAus como sensores químicos

Indicadas as propiedades fotoquímicas das *NPAus* é doado comprender a súa utilidade como sensores moi sensibles e versátiles na detección de moitos analitos, así, detectar a presenza de potasio en medio doutros metais alcalinos e en moi pequena proporción respecto deles non era, ata o momento, un problema doado de resolver; pero hoxe pode resolverse utilizando sondas de *NPAu*.

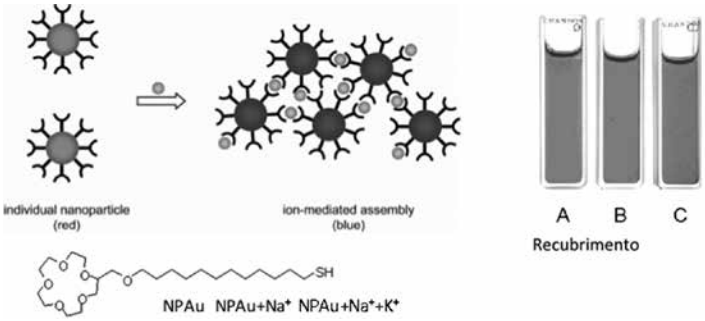

Figura 14. NPAu como sensor para detectar K^+.

Na figura 14 preséntase un sensor colorimétrico para ions K^+ nun medio químico con moi variados ións (Li^+, Cs^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+},...) e, para complicalo máis, cun gran exceso de sodio. O sensor é de cor vermella e continúa a selo na presenza dun gran exceso de Na^+; pero cambia a azul na presenza de moi cativas cantidades de K^+.

5. AS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO SUPERPARAMAGNÉTICAS *(SPIONs)*

Os *SPIONs* (nome en inglés destas nanopartículas) son nanopartículas de óxidos de ferro dunhas dimensións de 10-50nm, que presentan o fenómeno do superparamagnetismo, é dicir, cando se lles aplica un campo magnético externo magnetízanse acadando rapidamente a súa máxima intensidade de magnetización, pero cando se lle retira o campo magnético perden de súpeto e por completo a súa magnetización non retendo, na práctica, ningunha magnetización residual. Os *SPIONs* están constituídos por nanopartículas de *magnetita* (Fe_3O_4) ou de *maghemita* (Υ-Fe_2O_3). Ambas substancias son insolubles na auga e cando se someten a un campo magnético externo presentan o fenómeno do superparamagnetismo. Cando o tamaño é da orde dos 50nm chámanse *SPIONs*, pero se o tamaño é máis reducido chámaselles *USPIONs* (*ultra small superparamagnetic iron oxide).*

Os *SPIONs* son semellantes na súa composición química aos materiais chamados "*espinelas*": como elas teñen de composición química Fe_3O_4; e teñen un comportamento magnético brando. 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 diverso.

As nanopartículas dos *SPIONs* de tamaño duns 20nm non presentan múltiples dominios (como sucede no mundo das *espinelas*, que as leva a comportarse coma un macro dominio no momento de actuar o campo magnético externo e amosar un *super-spin)* senón que presentan dominios definidos, reducidos en número e desordenados. Cando estas nanopartículas se someten a un campo magnético, estes reducidos dominios, rapidamente se ordenan dando unha resposta magnética moito maior e máis rápida que aquela dada polas *espinelas.*

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

a) Poderán comportarse como bos transportadores de medicamentos.

b) Non se van aglomerar nos organismos vivos, pois cumprida a misión desactívanse magneticamente.

c) Son biocompatibles, por conter ferro.

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 moi complicada, cando se trata de preparar as nanopartículas. O proceso teórico consiste en precipitalos utilizando a reacción:

$$Fe^{2+}_{(ac)} + Fe^{3+}_{(ac)} + 8OH^{-}_{(ac)} \rightarrow Fe_3O_4^{+}{}_{(s)} + 4H_2O_{(l)}$$

No mundo nanométrico ou da nanoquímica, este proceso complícase por múltiples razóns que non serán explicadas agora.

Na actualidade empréganse métodos de obtención de *SPIONs* eficaces que operan a temperaturas elevadas (> 300ºC) en distintos disolventes orgánicos.

Algunhas das aplicacións máis importantes dos *SPIONs* recóllense no esquema da figura 15. Nela figuran algunhas das aplicacións máis exploradas ata o momento; pero tamén se sinalan algúns dos efectos negativos para a saúde que, o uso dos SPIONs, poden producir por mor da súa posible toxicidade.

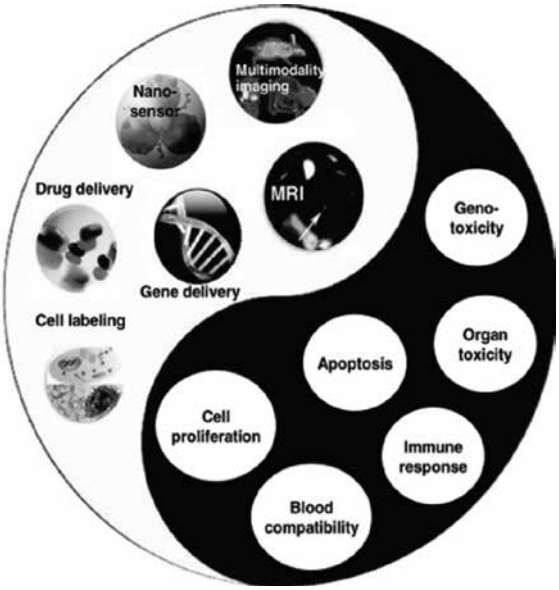

Figura 15. Aplicacións biomédicas e potencial toxicidade dos SPIONs
(G. Liu et al., Small, 9 (2013), 1533).

6. REMATE

Pretendiamos neste artigo presentar, dun xeito breve pero ilustrativo, como está na actualidade o campo de investigación dos nanomateriais. En vindeiros traballos daremos conta máis pormenorizada do interese e das aplicacións destes nanomateriais metálicos que fomos describindo neste artigo. Confiamos en ter espertado o voso interese de modo que vos teñamos animado a saber máis sobre este interesantísimo campo de investigación práctico e moderno.

7. BIBLIOGRAFÍA

- M. Faraday, *Philos.Trans. R. Soc. London*, **147** (1857), 145.
- C. B. Murray *et al*., *J. Res. & Dev*., **45** (2001), 47.
- S.-Y. Lin *et al*., *Anal. Chem*., **74** (2002), 330.
- E. R. Goldman *et al*., *JACS*, **121** (2002), 6378.
- X. Gao *et al*., *Nar. Bitech*., **22** (2004) 969.
- R. E.Bayley *et al*., *Physica E*, **25** (2004), 1.
- I.L. Medintz *et al*., *Nature Material*, **4** (2005), 435.
- J. M. Costa Fernandez *et al.* , *Trends Anal. Chem*., **25** (2006), 207.
- S. Y. Song, *Korean Gastroenterol*., **49** (2007), 271.
- L. Treguer-Delapierre *et al*., *Gold Bulletin*, **41** (2008), 195.
- Z. Xu *et al*., *Chem. Mater*., **21** (2009), 1778.
- I. Ojea-Jimenez, *J.Phys.Chem C*, **114** (2010), 1800.
- W .R.Algar *et al*., *Anal. Quim. Acta***, 673** (2011).
- Y Li *et al*., *JACS*, **133** (2011), 2092.
- Z.R. Stephen *et al*., *Mater. Today*, **14** (2011) 330.
- M. Xue *et al*., *Chem Commun*., **47** (2011), 4986.
- A. M. Alkilani *et al*., *Acc. Chem. Res*., **22** (2012), 8345.
- A. Taylor *et al*., *Chem. Soc. Rev*., **41** (2012) 2707.
- G. Liu *et al*., *Small*, **9** (2013) 1533.
- L. Dykman *et al*., *Chem. Soc. Rev*., **41** (2012), 2256.
- C. Yuan *et al*., *Anal. Chem*., **84** (2012), 9792.
- M. C. Kim *et al*., *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **14** (2014), 8703.
- M. P. Leal *et al.*, *RSC Advances*, **5** (2015), 76883.
- B. Jiang *et al*., *Biomaterials,* **69** (2015), 110.