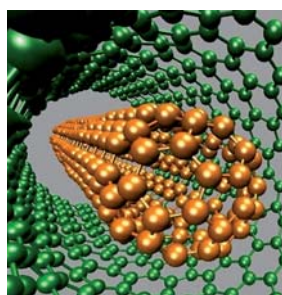


Síntesis de nanopartículas de oro empleando halloysita como soporte tubular activo

Pablo A. Ruiz Flores, Selene Sepúlveda Guzmán,
Virgilio A. González González

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL
Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo de Tecnologías
pabloruiz@kemet.com, selene.sepulvedagz@uanl.edu.mx
virgonzal@gmail.com



RESUMEN

Los nanocompuestos de metales con halloysita, son materiales potencialmente útiles en diversos campos de la medicina y la biología, por lo que son de gran interés actual en investigación y desarrollo. En este artículo se reporta la síntesis en el interior de los nanotubos naturales de halloysita de nanopartículas de oro por reducción con borohidruro de sodio. Para lograrlo se modificó previamente la superficie interna de la halloysita con el compuesto (3-aminopropil)-trietoxi-silano. La modificación de la halloysita se corroboró mediante espectroscopía de infrarrojo y se determinó el efecto de esta modificación en la morfología del material compuesto cerámico – metálico resultante mediante microscopía electrónica.

PALABRAS CLAVE

Nanopartículas de oro, halloysita, funcionalización.

ABSTRACT

The metal/halloysite composites have potential applications in medicine and biology then they are of great actual interest in research and development. In this article a composite of gold nanoparticles obtained by reduction with sodium borohydride into the natural nanotubes of halloysite are reported. To synthesize the composite, the internal surface was previously modified with (3-aminopropyl)-triethoxy-silane. The chemical modification of halloysite was corroborated by infrared spectroscopy and the effect of this modification on the morphology of the ceramic – metallic nanocomposite, was analyzed by electron microscopy.

KEYWORDS

Gold nanoparticles, halloysite, functionalization

INTRODUCCION

A partir del conocimiento generado en el área de la síntesis de nuevos materiales, se ha establecido que las propiedades físicas y químicas de estos se ven modificadas cuando la escala se reduce a dimensiones nanométricas.¹ De ahí el interés por sintetizar y caracterizar nanomateriales, no obstante el abundante trabajo de investigación sobre el tema, aún hay mucho campo de investigación

en cuanto al desarrollo de métodos de síntesis más eficientes. Al respecto, el estudio de nanopartículas metálicas, en particular las nanopartículas de oro (npAu), es un área de interés actual debido a su aplicación hoy en día en áreas como: catálisis, electrónica, biología y medicina.²

El encapsulamiento de las nanopartículas de oro en halloysita con las aplicaciones potenciales expresadas en el párrafo anterior, se ha logrado mediante un método de re-disolución/re-precipitación en condiciones supercríticas con CO₂,² en este documento se reporta la formación directa de las nanopartículas de oro en la superficie interna de los nanotubos de halloysita.

Adicionalmente, cuando las npAu son dispersadas en soluciones acuosas, estas presentan una elevada actividad gracias a la alta área superficial que poseen. No obstante, construir estructuras funcionales a partir de nanopartículas es un reto, esto debido a la dificultad de manipular materia a escala nanométrica. Al respecto, variadas alternativas se han buscado, desde el auto-ensamblaje de partículas hasta el uso de soportes nano-estructurados.³

En el contexto de lo expresado en los párrafos anteriores, es interesante saber que: materiales como los nanotubos de carbono y algunas arcillas, muestran de forma natural estructuras tubulares de tamaño nanométrico, las cuales pueden ser aprovechadas como soportes para el depósito y/o síntesis de algún nano-material. Este es el caso de las halloysitas que es un filosilicato de composición química semejante a la caolinita (Al₂O₃·2SiO₂·4H₂O), y que puede formar nanotubos (figura 1) con un radio de 15-30 nm y una longitud de entre 0.1 a 10 μm. En esta

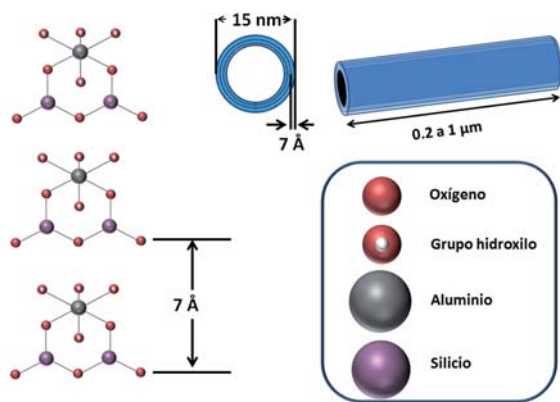


Fig. 1. Esquema de la estructura química de los nanotubos de un mineral hipotético de halloysita.

configuración tubular, la superficie externa de la halloysita está compuesta por una capa de silicato con aniones que presentan un pH ≥ 2, mientras que la capa interna se compone de una capa de alúmina.⁴

Esta morfología ha llevado a la propuesta de aplicación de la halloysita como soporte para nanorellenos en la liberación controlada de agentes activos y en la elaboración de nanocompuestos con nanoestructuras como la representada en la figura 2,^{5,6} habiéndose encapsulado aditivos para plásticos y fármacos así como elaborado nanoestructuras para la conducción y almacenamiento de energía.⁵⁻⁷

Otra aplicación recientemente reportada es el uso de halloysitas como soportes activos.^{8,9} Hasta el momento se ha documentado la síntesis de nanopartículas de metales como paladio,¹⁰ níquel¹¹ y oro.¹² En el caso de las nanopartículas de paladio, la síntesis se realiza sobre la halloysita usando metanol como solvente y agente reductor. A diferencia del paladio, el níquel es obtenido en forma de nanopartículas mediante un proceso de electrodeposición, usando metanol como solvente y sulfamato de níquel como electrolito; en este caso, la formación de nanopartículas es posible únicamente a través de la activación superficial de la halloysita. No obstante la investigación realizada en la preparación de nanopartículas de paladio y níquel, usando halloysita como soporte activo, el control en el tamaño de partícula obtenido sigue siendo un reto.^{10,11}

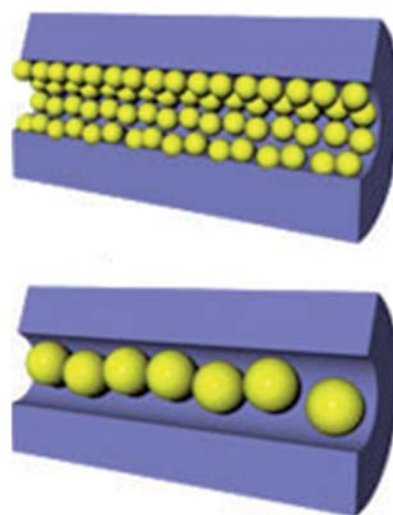


Fig. 2. Esquema de posibles materiales nanoestructurados de un metal (esferas) en los nanotubos naturales de halloysita.

La síntesis de nanopartículas de oro usando soportes activos ha sido reportada ampliamente para el caso de nanotubos de carbono,⁷ mientras que para el caso de halloysitas, se ha reportado la obtención de npAu mediante la reducción de complejos metálicos, como H₂AuCl₄ en soluciones diluidas, empleando agentes reductores como citrato de sodio, borohidruro de sodio, ácido tánico, ácido ascórbico, y otros.^{12,13}

Nuestra investigación se centró en la síntesis de npAu sobre y dentro de nanotubos de halloysita que actúan como soporte activo, el precursor fue H₂AuCl₄ y como agente reductor se utilizó borohidruro de sodio. Para promover la afinidad electrostática entre las paredes internas de la halloysita y las npAu, se funcionalizaron selectivamente dichas paredes usando un organosilano bifuncional, el (3-aminopropil)-trietoxi-silano, el cual está reportado^{14,15} que actúa como agente de acoplamiento en otros casos. Es de esperarse que el grupo amino interactúe con el oro y el grupo silano con la alúmina de la halloysita, esto es en la parte tubular interna de los nanotubos (figura 3).

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Todos los materiales y reactivos se obtuvieron de Sigma-Aldrich, utilizándose tal como llegaron.

La funcionalización de la halloysita se realizó preparando una solución 1.5 milimolar de (3-aminopropil)-trietoxi-silano en 10 ml de alcohol etílico, una vez disuelto se adicionaban 0.2 g de halloysita, previamente secada a 60°C por una hora.

La dispersión se dejaba reaccionar durante 7 días y posteriormente se lavaba repetidas veces con agua destilada, para posteriormente secarla durante 30 min en un horno a 150 grados centígrados.

El proceso para la síntesis de npAu en halloysita fue el siguiente: 0.0125 g de halloysita funcionalizada se adicionaba a una solución acuosa de H₂AuCl₄ 0.5 milimolar, posteriormente, se adicionaba borohidruro de sodio en una proporción molar de menos de 1:10 entre la concentración de oro y del borohidruro, todo el proceso bajo agitación constante. Después de 10 minutos de agitación, se sedimentaban por centrifugación a 1,000 RPMs durante 30 min, para posteriormente remover el líquido sobrenadante, y lavar con agua destilada. Se realizaban 3 lavados con agua destilada. Y finalmente las muestras se dejaban suspendidas en 10 ml de agua.

Con el fin de determinar la influencia de la funcionalización sobre la morfología resultante, el procedimiento descrito en el párrafo anterior se realizó tanto sobre halloysita sin funcionalizar como funcionalizada.

La morfología de las muestras fue analizada por microscopía electrónica de barrido-transmisión (STEM) utilizando un equipo JEOL JSM-7401F y por microscopía electrónica de transmisión (TEM) empleando un microscopio FEI/Titan. Las muestras para el análisis en el TEM se prepararon depositando una gota de la dispersión en una rejilla de grafito y se dejaron secar 12 horas antes de su análisis.

La distribución del tamaño de partícula se obtuvo a partir de las imágenes por TEM, mediante

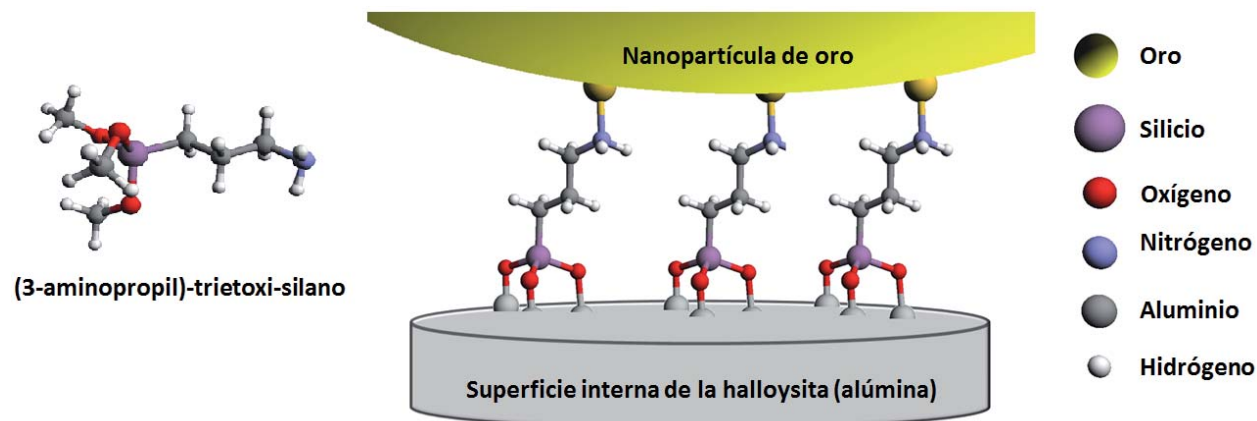


Fig. 3. esquema de la estructura química del (3-aminopropil)-trietoxi-silano e interacciones esperadas de acoplamiento alúmina - oro.

el software especializado “Image J”, en el cual la imagen es procesada digitalmente para cuantificar el tamaño de las nanopartículas. La presencia de grupos silanos, resultado del proceso de funcionalización de la halloysita se verificó mediante espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR), utilizando un equipo Perkin Elmer Paragon 1000 preparando la muestra en pastilla de KBr.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La figura 4 muestra la morfología de la halloysita en una imagen STEM, apreciándose tubos de diámetros externos que fluctúan entre 80 y 200 nm, diámetros internos de entre 15 y 50 nm y largos variados de entre de 0.8 a 1.5µm.

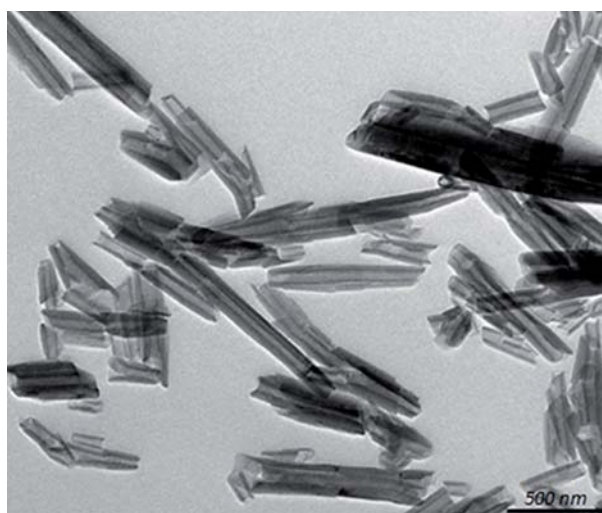


Fig. 4. Imagen por TEM de los nanotubos de halloysita empleados como plantilla para la síntesis de nanopartículas de oro.

La apariencia de la muestra sin funcionalizar es la de un polvo color blanco marfil (figura 5a) que al ser funcionalizada con el silano cambia a color rosado (figura 5b).

Los espectros de infrarrojo de las muestras antes y después de la modificación se muestran en la figura 6, en ellos, como se reporta en la tabla I, se aprecian las bandas típicas de la halloysita, tanto los estiramientos O-H en las paredes internas como del agua, así como los estiramientos Al – O – Si y Si – O – Si, mientras que las bandas típicas metilos y metilenos, exclusivas del organosilano, solo se presentan en el espectro de la halloysita modificada, lo que es una evidencia de su modificación exitosa.

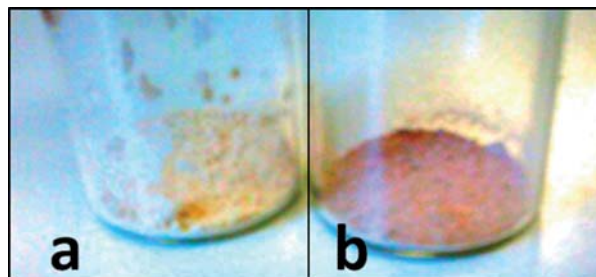


Fig. 5. Halloysita (a) funcionalizada y (b) no funcionalizada.

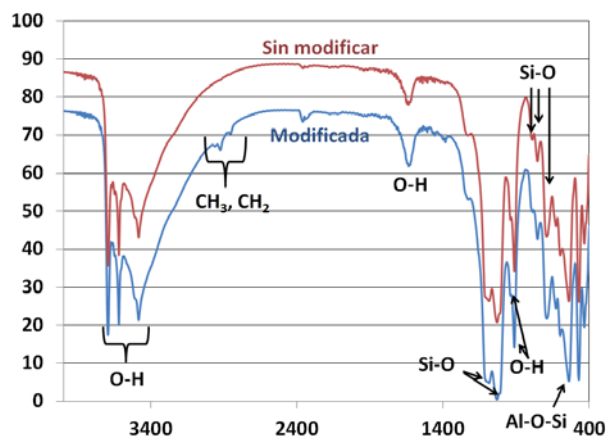


Fig. 6. Espectros de infrarrojo de la halloysita (línea roja) y la halloysita modificada (línea azul).

Tabla I. Asignación de bandas a los espectros de infrarrojo de la halloysita y halloysita modificada.

Posición (Cm ⁻¹)	Asignación	Nota
3691, 3620 y 3480	Estiramientos O-H, incluyendo H ₂ O	Ambas muestras
2930	Estiramiento C-H en metilos (CH ₃)	Solo modificada
1630	Deformación O-H del agua	Ambas muestras
1460	Deformación (tijera) CH ₂	Solo modificada
1384	Balanceo CH ₂	Solo modificada
1112, 1088, 1029	Estiramiento Si-O	Ambas muestras
940, 912	Deformación O-H	Ambas muestras
790, 755, 790	Estiramiento Si-O	Ambas muestras
536	Deformación Al-O-Si	Ambas muestras
470	Deformación Si-O-Si	Ambas muestras

La figura 7 muestra la imagen por TEM para la halloysita no-funcionalizada. Pueden apreciarse diversos tamaños de partículas de oro con formas irregulares-ovaladas, las cuales se presentan

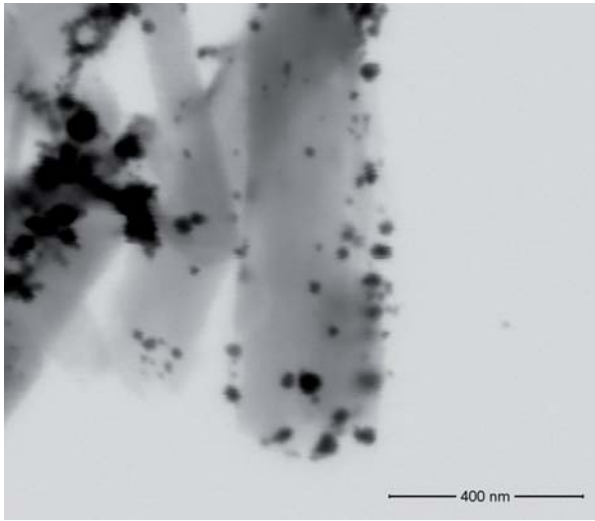


Fig. 7. Imagen por TEM de la halloysita no-funcionalizada.

adheridas a la capa externa de los nanotubos de halloysita. Así mismo, se observan aglomerados que alcanzan hasta 30 nm en su máxima longitud. Por su parte, la halloysita funcionalizada (figura 8) muestra nanopartículas de oro de menor tamaño, con una forma cuasi-esférica y adheridas principalmente a la pared tubular interna de la halloysita.

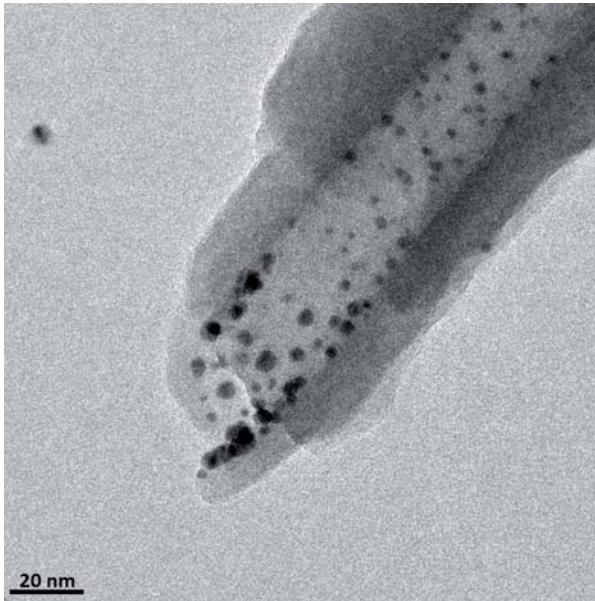


Fig. 8. Imagen por TEM de la halloysita funcionalizada.

La figura 9 muestra la etapa del tratamiento de las imágenes mediante el software comercial Image J de donde se determinan los tamaños de partícula, los resultados estadísticos de estos tamaños se presentan en las figuras 10 y 11, apreciándose en el

caso de la halloysita no funcionalizada, que aunque hay abundancia de nanopartículas con diámetros del orden de los 6 nm, la distribución de tamaños es bastante ancha, habiendo un considerable número de partículas con tamaños en el orden de varias decenas de nanómetros.

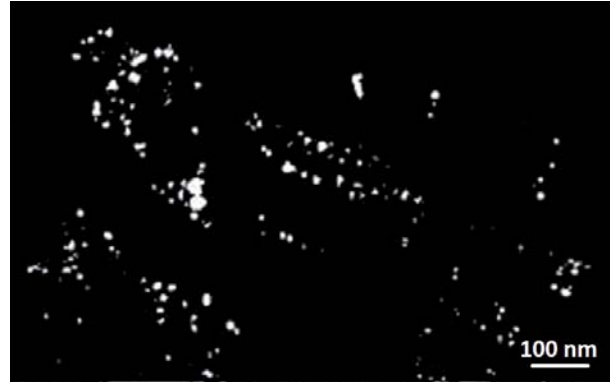


Fig. 9. Análisis de imágenes de STEM analizadas con ImageJ.

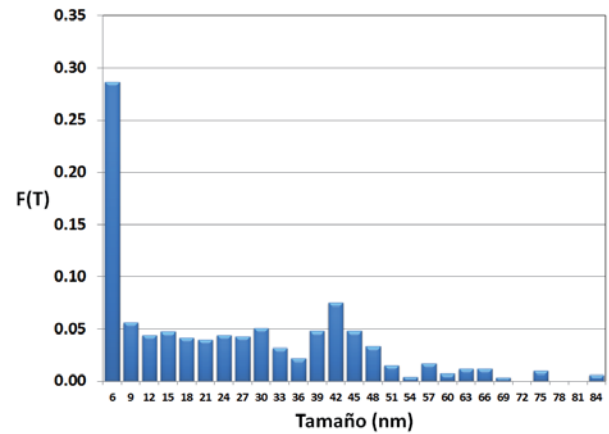


Fig. 10. Distribución del tamaño de partícula para la halloysita no-funcionalizada.

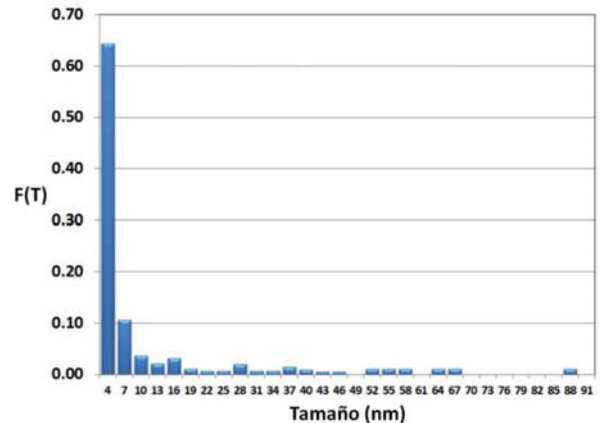


Fig. 11. Distribución del tamaño de partícula para la halloysita funcionalizada.

Por su parte en la halloysita funcionalizada, además de que las npAu están adheridas principalmente a la pared interna de los nanotubos, sus tamaños son más uniformes y la mayor población se encuentra a aproximadamente 4 nm.

Estos resultados indican que el proceso de funcionalización tiene una influencia importante, observándose una disminución en el tamaño de partícula, se observa también que el proceso promueve la adhesión de las npAu principalmente en la parte tubular interna de la halloysita, esto seguramente debido a las interacciones de los grupos amino con el oro y las interacciones de los grupos silanos con la parte tubular interna de la halloysita.

CONCLUSIONES

Se ha demostrado la factibilidad de funcionalizar nanotubos de halloysita con un organosilano bifuncional ((3-aminopropil)-trietoxi-silano) lo cual permite la preparación de nanocompuestos de halloysita/Au con las nanopartículas metálicas de tamaños promedio del orden de 4 nm y distribución estrecha adheridas en las paredes internas de los nanotubos de halloysita. Para proponer estos materiales en aplicaciones en electrónica, catálisis o medicina, es necesario optimizar el proceso y evaluar propiedades específicas para dichas aplicaciones.

REFERENCIAS

1. Guozhong Cao. *Nanostructures & Nanomaterials, Synthesis, Properties & Applications*. Imperial College Press, London, Edición 2004, Páginas 1-418. ISBN 1-86094-415-9.
2. Marie-Christine Daniel and Didier Astruc, *Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology*, Chem. Rev., 2004, 104 (1), pp 293–346.
3. Alessandro La Torre, Graham A. Rance, Jaouad El Harfi, Jianing Li, Derek J. Irvine, Paul D. Brown and Andrei N. Khlobystov, *Transport and encapsulation of gold nanoparticles in carbon nanotubes*. *Nanoscale*. 2010, 2, 1006-1010.
4. E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi and B. Delvaux, *Halloysite clay minerals — A review*, *Clay Minerals*; December 2005; v. 40; no. 4; p. 383-426.
5. Aaron L. Wagner, Sarah Cooper and Michael Riedlinger, *Natural nanotubes enhance biodegradable and biocompatible nanocomposite: Nanotubes in halloysite clay may provide increased strength and new capabilities for consumer product, packaging, medical, and other applications*. *Industrial Biotechnology*. September 2005, Vol. 1, No. 3: 190-193.
6. Yuri M. Lvov, Dmitry G. Shchukin, Helmuth Mhwald and Ronald R. Price, *Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Release of Protective Agents*. *ACS Nano*, 2008, 2 (5), pp 814–820.
7. Sarah J. Antill, *Halloysite: A Low-Cost Alternative*, *Australian Journal of Chemistry* 56(7) 723 – 723.
8. S. Barrientos-Ramírez, E.V. Ramos-Fernández, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, M.M. Pastor-Blas and A. González-Montiel, *Use of nanotubes of natural halloysite as catalyst support in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate*. *Microporous and Mesoporous Materials* Volume 120, Issues 1-2, 1 April 2009, Pages 132-140.
9. Zhen-Yu Cai, Ming-Qiao Zhu, Huan Dai, Yi Liu, Jian-Xin Mao, Xin-Zhi Chen, Chao-Hong He, *Halloysite Nanotubes Supported Gold Catalyst for Cyclohexene Oxidation with Molecular Oxygen*. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2011, 1, 15-19.
10. Fu, Yubin; Zhang, Lide; Zheng, Jiyong. *In-Situ Deposition of Pd Nanoparticles on Tubular Halloysite Template for Initiation of Metallization*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Volume 5, Number 4, April 2005, pp. 558-564(7).
11. Yubin Fua and Lide Zhanga, *Simultaneous deposition of Ni nanoparticles and wires on a tubular halloysite template: A novel metallized ceramic microstructure*. *Journal of Solid State Chemistry* Volume 178, Issue 11, November 2005, Pages 3595-3600.

12. Jianjin Cao, Xianyong Hu and Dan Jiang, Synthesis of Gold Nanoparticle Using Halloysites. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. Vol. 7 (2009) pp.813-815.
13. Peng Liu, and Mingfei Zhao, Silver nanoparticle supported on halloysite nanotubes catalyzed reduction of 4-nitrophenol (4-NP). *Applied Surface Science* Volume 255, Issue 7, 15 January 2009, Pages 3989-3993.
14. Chi-Fan Chen, Shien-Der Tzeng, Meng-Hsien Lin, and Shangjr Gwo, Electrostatic Assembly of Gold Colloidal Nanoparticles on Organosilane Monolayers Patterned by Microcontact Electrochemical Conversion, *Langmuir* (2006), 22, 7819-7824.
15. T. Furukawa, N. K. Eib, K. L. Mittal, and H. R. Anderson Jr., Inelastic electron tunneling spectroscopic study of the silane coupling agents: 1—Aminophenyltrimethoxysilane adsorbed on plasma grown aluminum oxide and effects of high humidity, *Surface Interface Anal.*, 4, 240 (1982).

ANFEI

Asociación Nacional de Facultades y Escuelas de Ingeniería

XXXVIII Conferencia Nacional de Ingeniería
La educación en Ingeniería para el desarrollo sustentable

XXXVIII Asamblea General Ordinaria

Conferencias
Presentación de ponencias
Entrega de Reconocimientos
Al Mérito Académico 2012
A los Mejores Egresados de Ingeniería del País del año 2011

6, 7 y 8 de junio 2012
Irapuato, Guanajuato

ITSEI
INSTITUTO TECNOLÓGICO SUPERIOR DE IRAPUATO

www.anfei.org.mx