

PCA y Espectroscopia Raman de nanopartículas de plata para aplicaciones médicas.

Andrea Valencia Ramírez (1), Rafael Guzmán Cabrera (2)

1 Ingeniería Física, Universidad Nacional de Colombia | anvalenciara@unal.edu.co

2 Física Médica e Ingeniería Biomédica, División de Ciencias e Ingeniería, Campus León, Universidad de Guanajuato | guzmanc@ugto.mx

Resumen

La plata ha sido uno de los metales más preciados por el ser humano, dadas sus relevantes propiedades, dentro de las cuales está su brillo, maleabilidad, entre otras. En los últimos años se ha encontrado que este elemento en forma de nanopartículas presenta fenómenos físicos que hacen que el potencial aplicativo de este aumente, especialmente en el campo biomédico (detección de componentes en células vivas, detección de genes relacionados con algún tipo de cáncer, entre otras.). Por su parte, las de magnetita también han venido ganando atención en el mencionado campo. En esta contribución, se presenta una breve descripción acerca de la síntesis y el comportamiento de estas nanopartículas caracterizadas bajo la técnica de espectroscopia Raman, así como un análisis breve por medio de infrarrojo, obteniendo espectros comparables con la literatura.

Abstract

Silver has been one of the most valued metals by humans, given their relevant properties, among which is its luster, malleability and some others. In recent years, it has been found that this element in the form of nanoparticles has physical phenomena that cause the increasing on potential applications, especially in the biomedical field including detection of components in living cells, detection of genes relate to any cancer type, and some others. For its part, magnetite nanoparticles have also been gaining attention on that field to similar achievements. In this contribution, there is a brief description of the synthesis and the behavior of these nanoparticles characterized under Raman spectroscopy technique, and a brief analysis by infrared, obtaining spectra that can be compared with the literature.

Palabras Clave

Síntesis; magnetita; espectros; plata; nanopartículas.

INTRODUCCIÓN

La espectroscopia raman es una técnica rápida de caracterización que brinda información relacionada con la estructura química de los materiales. Este análisis está basado en el estudio de la luz que se dispersa en un material por efecto de la incidencia de una luz monocromática (láser). El efecto raman fue establecido en 1928 por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman. [1-5]. Entre las ventajas de esta técnica se encuentra que las muestras no requieren de una preparación especial para ser analizadas, y no se generan alteraciones sobre ellas.

La nanotecnología es una ciencia que ha ganado mucha relevancia recientemente. Dentro de esta se destaca la síntesis y purificación de nanopartículas las cuales presentan propiedades ópticas, magnéticas, entre otras [5]. Dichas nanopartículas se han utilizado en la rama de la biomédica correspondiente a diagnóstico y detección de componentes en células vivas.

Se han utilizado las nanopartículas de Ag con el fin de amplificar la señal raman en la identificación de propiedades en células o en plasma sanguíneo [6]. Se pueden comparar resultados entre las intensidades raman de muestras con nanopartículas y muestras sin éstas.

Las nanopartículas de magnetita pueden ser sintetizadas por diferentes métodos, como lo son la descomposición térmica, también conocida como termólisis que consiste en la separación de un compuesto en varios al elevar su temperatura [7], y la coprecipitación en la cual se separa un solvente de una disolución, quedando usualmente un sólido precipitado.

En este trabajo se sintetizan nanopartículas de magnetita y se hace un estudio mediante espectroscopia raman tanto del material sintetizado como de nanopartículas de Ag.

MATERIALES Y MÉTODOS

En este caso se utilizó un equipo Raman Thermo Scientific DXR (IMAGEN 1). Se ajustan en la interfaz de usuario los valores correspondientes a potencia de láser, tiempo de exposición, número

de muestras (número de veces que el láser penetrara sobre la muestra). A su vez, se puede observar el video de la muestra sobre el portamuestras y así poder enfocar la luz en el punto deseado, utilizando también los mecanismos de desplazamiento de los cuales dispone el equipo [8].



IMAGEN 1: Raman Thermo Scientific DXR

Una vez enfocada la muestra, se pudo proceder a realizar una medición sobre toda esta o a un mapeo sobre una sección específica.

En este caso para probar el funcionamiento del equipo, se realizaron pruebas de medidas sobre muestras diferentes previas a las de nanopartículas. Entre los materiales se utilizó: cabello, granos de café, arándanos, alacranes y paracetamol; esto con el fin de comparar los espectros contenidos (de algunas muestras) en la librería predeterminada del equipo, variando parámetros como: longitudes de onda de láser ya que el equipo cuenta con filtros de 633 nm y 760 nm.

Se realizaron medidas en las nanopartículas de plata sintetizadas por Ted Pella Inc. El material se encuentra disuelto en agua.

Para caracterizar por raman estas nanopartículas se utilizó un portaobjetos forrado previamente en papel aluminio con el fin de que este disperse la luz y así la señal aumente.

Sobre el portaobjetos se ponen una o dos gotas de nanopartículas y se ubica en el espectrómetro. Este procedimiento se realizó para nanopartículas de 20, 40, 60 y 80 nm de diámetro, utilizando el láser de 633 nm y una potencia de 2.5 mW tomando como base lo que reporta la literatura, sin embargo, se utilizan otros valores de potencia para comparar resultados.

Para el proceso de sintetización de nanopartículas de magnetita se hizo el proceso de descomposición térmica preparando 20 ml de magnetita, para lo cual se utilizaron los siguientes materiales: Acetil, Dodecanediol, Ácido oleico, Oleylamine, Octadeceno, los cuales se mezclaron en un matraz mediante agitación magnética durante 5 minutos, tiempo en el cual también se llevó la mezcla a 200°C. Cuando se alcanzó esta temperatura, se mantuvo el sistema a los mismos 200 °C durante dos horas sin dejar de agitar; aquí se efectúa el proceso de nucleación. Pasadas las dos horas, se elevó el sistema a la temperatura máxima que da la plancha de calentamiento (220°C) y se continuó agitando por un periodo de 30 minutos.

Para la síntesis de nanopartículas de magnetita por coprecipitación se utilizó FeCl₃ y FeCl₂, se mezclaron dichos componentes durante 10 minutos y luego se le añadió cierta cantidad de hidróxido de amonio, el cual funciona en dicha mezcla como un agente reductor. Al agitar toda la mezcla por un tiempo más, se vertió en un matraz la magnetita para luego realizar un lavado de la muestra con etanol y acetona. Con un imán se indujo la precipitación de la muestra y así deshacerse fácilmente de los residuos del lavado. Posterior a esto, la muestra fue tratada térmicamente a 500°C por un fin de semana completo. Se le realiza espectroscopia raman a diferentes valores de potencia y tiempos de exposición e infrarrojo al producto obtenido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observan imágenes en tiempo real de las muestras al estar enfocadas (IMAGEN 2). Esta muestra corresponde a las primeras nanopartículas de magnetita obtenidas por el método de coprecipitación.

Entre las pruebas piloto que se realizaron con el espectrómetro, se destaca aquí el resultado de una prueba a un alacran disecado y sumergido en alcohol, presentando una curva con un máximo en 1121 cps (IMAGEN 3); este análisis se realizó solamente para comprobar el funcionamiento del raman.

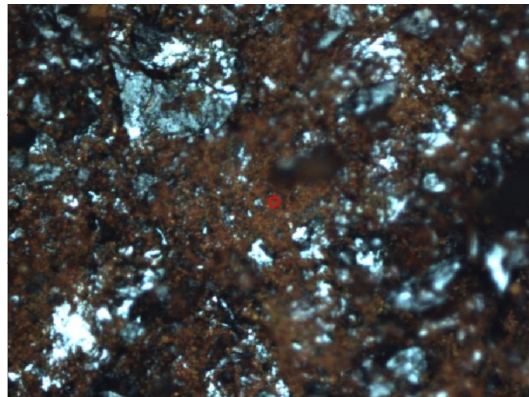


IMAGEN 2: Nanopartículas de magnetita obtenidas por coprecipitación vistas con el espectrómetro raman.

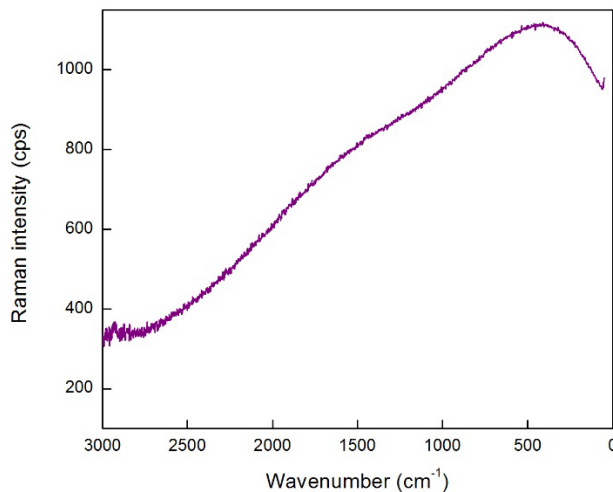


IMAGEN 3: Espectro de un alacran disecado.

Para el caso de la caracterización raman de las nanopartículas de Ag, se observa en la IMAGEN 4 que entre los 3000 y 3500 cm⁻¹, se presentan los picos de mayor intensidad entre los diferentes tamaños de partícula. También se obtuvo que las nanopartículas de 20nm y 40 nm presentan valores cercanos de intensidad. Haciendo referencia a los tamaños 20, 40 y 60 nm, cabe destacar que no se observa una relación o proporcionalidad entre el valor de intensidad máxima y el tamaño de partícula.

Se presenta también en los espectros, un pico pequeño entre 1750 y 1500 cm⁻¹, con un

corrimiento significativo en las nanopartículas de 80 nm.

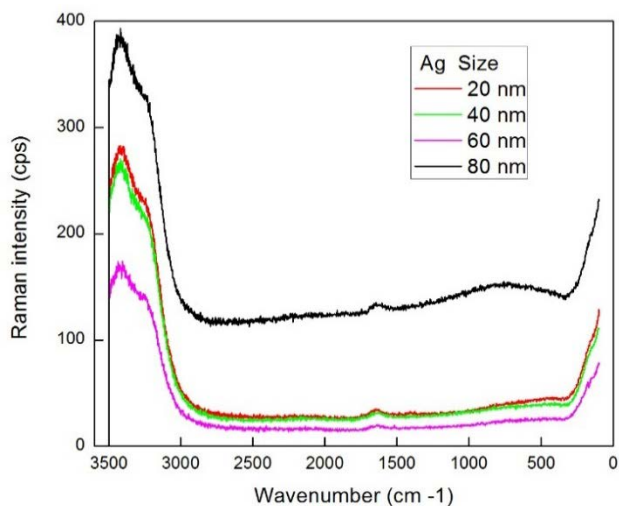


IMAGEN 4: Espectros raman de nanopartículas de Ag de 20, 40, 60 y 80 nm de diámetro

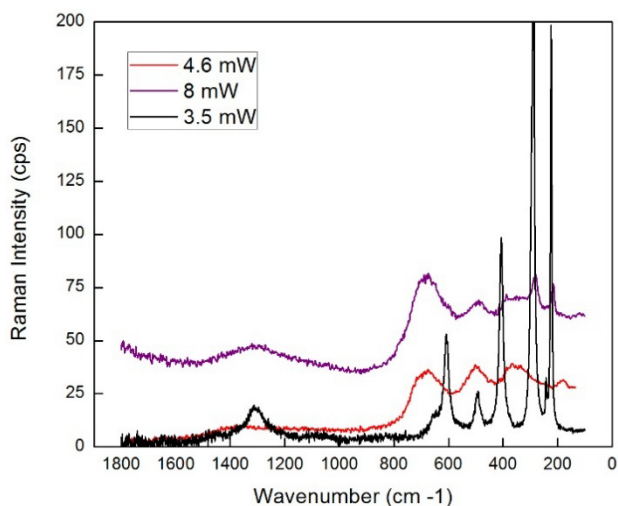


IMAGEN 5: Espectros raman para nanopartículas de magnetita a potencias de: 3.5mW (negro), 4.6 mW (rojo) y 8 mW (morado).

La magnetita presenta espectros de escasa información a bajas potencias, por lo que solamente se tomaron espectros con potencias mayores a 3 mW. Los picos indicados en el espectro tomado a 3.5 mW son característicos de

la magnetita [9]. Las potencias mayores muestran picos menos pronunciados.

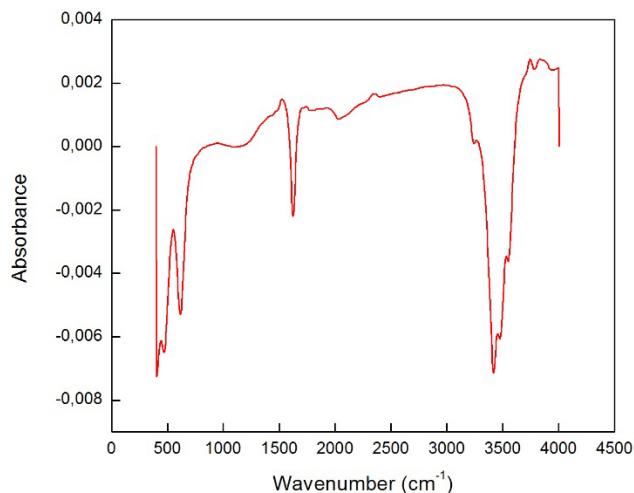


IMAGEN 6: Espectro de infrarrojo de nanopartículas de magnetita

La imagen obtenida de infrarrojo muestra presencia de humedad aun dentro de la muestra aun cuando se le ha realizado un tratamiento térmico a 500°C.

CONCLUSIONES

Se realizó satisfactoriamente la caracterización de nanopartículas de Ag observando los cambios de intensidad debidos a las diferencias de los tamaños de partícula. Asimismo se pudo observar experimentalmente el método más efectivo para sintetizar nanopartículas de magnetita de un tamaño uniforme que fue la descomposición térmica. Con ayuda de la literatura y la observación de los resultados, se aprecia la importancia de la funcionalización de las nanopartículas en los procesos de biocompatibilidad para determinadas aplicaciones. La caracterización realizada por espectroscopia raman arrojó resultados congruentes con los reportados en la literatura, sin embargo, se deja puerta abierta para el uso de otras técnicas de caracterización y así poder obtener mayor información acerca de los materiales estudiados.

También se deja en puerta el recubrimiento de las nanopartículas con el fin de ser ya utilizadas en tejido vivo, al igual que la realización de PCA utilizando el algoritmo correspondiente.

AGRADECIMIENTOS

A mi madre y a mi familia por su apoyo incondicional en la planeación y desarrollo de este viaje. A la Universidad de Guanajuato por seleccionarme y proporcionarme las facilidades y rubros para la realización del proyecto. A los profesores Andrés Rosales Rivera y Rafael Guzmán Cabrera, y a mi asesor de proyecto el Dr. Teodoro Córdova Fraga. A mi hermana y compañera de programa Angélica por su apoyo incondicional a lo largo de este viaje y por informarme acerca del evento. A Paula por apoyarme y darme ánimo todos los días desde que inicié mi travesía por México. A todo el equipo de física médica en ingeniería biomédica por el apoyo y la solución de dudas relacionadas con el proyecto y con mi estancia en León.

REFERENCIAS

- [1] R. Pérez Pueyo. Fundamentos de Espectroscopía Raman. Recuperado de <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf?sequence=3>. Consultada en mayo de 2015.
- [2] Thermo Electron Corporation. Introduction to Raman Spectroscopy.
- [3] Pérez G. (2010). Espectrometría Raman. Recuperado de http://www.espectrometría.com/espectrometra_raman. Consultada el 10 de junio de 2015.
- [4] R. María. Espectroscopia Raman. Recuperado de www.tandar.cnea.gov.ar/eventos/Nano2010/Reinoso.pdf. Consultada en mayo de 2015.
- [5] Gonzalez-Solis L., Martínez-Espinosa J.C., Martínez-Zerega B.E., Palomares-Anda P., Torres-González L.A., Vargas-Rodríguez H.A., Espinoza-Padilla P.B., (2012). Aplicaciones de la técnica de espectroscopia raman de superficie amplificada en el diagnóstico del cáncer basado en el análisis de muestras de suero sanguíneo.
- [6] Martínez-Espinosa J.C., Amtanus-Chequer N., Funes-Oliva L., Gonzalez-Solis L., Palomares-Anda P. (2012). Síntesis y aplicación de materiales nanoestructurados para el estudio de muestras biológicas por métodos espectroscópicos. *Ide@S CONCYTEG*, 7(87), 1113-1126.
- [7] D. Maity, S.N. Kale., Ruchika Kaul G., J.M. Xue, J. Ding. (2009). Studies of magnetite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of iron (III) acetylacetonate in tri(ethylene glycol). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(2009), 3093-3098.
- [8] Introduction to Atlas Software. DXR User Training. Thermo Fisher Scientific.
- [9] Ying-Sing L., S. Church Jeffrey, Andrea L. Woodhead. (2011). Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nanoparticles and their surface modifications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(2012), 1543-1550.
- [10] Timothy O. Deschaines, Dick W., Thermo Fisher Scientific. (2010). Practical Applications of Surface-Enhanced Raman Scattering.
- [11] G. Osuna L. (2011). Application of Raman spectroscopy to analytical study of drugs.
- [12] Irache. J.M. (2008), Nanomedicine: Nanoparticles with medical applications. *Anales del Sistema Sanitario de Navarra*, 31(1), 7-10.