

MICRO-REACTORES CONTINUOS PARA LA OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS SÍLICE IMPREGNADAS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Bianchi Giuliana^A, Guardati Paulina^A, Gutierrez Laura^B

^AFacultad de Ingeniería Química UNL

^BCentro Nacional de Catálisis CENACA-UNL-CONICET

Área: Ingeniería
Sub-Área: Química
Grupo: X

Palabras clave: Nanopartículas, Sílice, Plata

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo tiene por objetivo sintetizar nanopartículas tipo Core/Shell de Sílice recubiertas con plata mediante la combinación de sistemas de reacción discontinuo y continuo, priorizando el uso de reactivos verdes.

METODOLOGÍA

La configuración del reactor se ve esquematizada en la Fig. 1. Los reactivos se mezclaron usando un mezclador comercial interdigital microestructurado de IMM (Institut fur Mikrotechnik Mainz GmbH, Alemania), y el tiempo de reacción deseado fue logrado ajustando la longitud de un tubo de Teflón con diámetro interno de 1,3 mm. Tanto el micromezclador como el tubo de reacción se sumergieron en un baño termostático para temperatura de reacción. Los reactivos se introdujeron en el micromezclador utilizando dos bombas de jeringa (modelo KDS-100-CE, KDScientific) a una velocidad de 4,7 ml/h. El diseño especial del micromezclador (ver Figura 1) que cuenta con 15 canales de 40 micrones permite una mezcla instantánea.

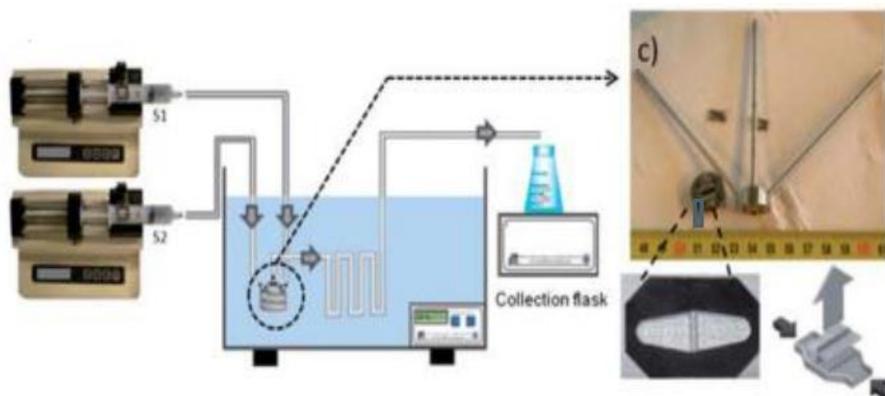


Figura 1: Esquema de la síntesis continua de SiO₂ a nanoescala.

En la **Figura 1** puede observarse el micromezclador y una imagen detallada de la mitad inferior mostrando los canales interdigitales a ambos lados del corte de donde salen los productos mezclados. Ambos flujos de entrada se dividen en sub-canales y se recombinan para aumentar el área de contacto entre los reactivos que causa la difusión ocurra más rápidamente. La imagen inferior derecha es un esquema de las disposiciones de flujo dentro del mezclador.

El tiempo de residencia se calculó como la relación del volumen del reactor y el caudal volumétrico total. El primer paso en la síntesis fue la formación de los núcleos de sílice nanoparticulada siguiendo el proceso de Stober, modificándolo para obtener nanopartículas de sílice funcionalizada como producto final. Usando etanol como disolvente en ambas jeringas, se colocó una solución de hidróxido de amonio en una de las jeringas, mientras que el tetra-etil ortosilicato (TEOS) y 3 - aminopropiltriethoxi - silano (APTES) en la otra. Ambas mezclas alimentaron al micromezclador. La suspensión resultante se centrifugó 3 veces a 10.000 rpm por 10 minutos y luego se redispersó en etanol con sonicación. Este proceso se repitió 3 veces para eliminar el exceso de APTES. Previamente, se observó que la presencia de APTES conduce a la aglomeración de nanopartículas por la unión de hidrógeno entre partículas entre los grupos silanoles y amina en la superficie. Para comparación, el mismo proceso se llevó a cabo en un reactor discontinuo usando un balón (volumen de 100 ml) a 40°C, alimentando TEOS, etanol, APTES y de hidróxido de amonio, mientras se agita durante 2 horas. La concentración de reactivos usada se detalla en la **Tabla 1**.

Reactivos	Flow	Batch
Etanol	20 ml	20 ml
Teos	0,59 ml	0,59 ml
Hidróxido de amonio	1,78 ml	1,78 ml
APTES	20 ul	20 ul

Tabla 1: Concentración de reactivos empleada en la síntesis de SiO₂ en ambos sistemas, continuo y discontinuo.

La síntesis de semillas de plata se llevó a cabo por separado mediante 100 µl Ag 0,1 M, 100 µl de Glucosa 0,1M y 6ml de almidón al 0,17%. En primer lugar se arma sobre una placa agitadora un baño de glicerina a 70°C y se coloca dentro un balón de 300ml de 3 bocas con refrigerante. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo se agregan y se mezclan las soluciones mencionadas agitando magnéticamente durante 6 horas y manteniendo el recipiente tapado para evitar el contacto con el aire. Cada una de las experiencias se llevó a cabo a presión atmosférica.

Para del sembrado, 15 ml de las nanopartículas de sílice funcionalizadas se ponen en contacto con nanopartículas de Ag dentro de un baño termostático a 60°C en un agitador magnético para mejorar la impregnación. Luego de que el líquido se reduce suficientemente el secado se termina en estufa de vacío. Para evaluar la reproducibilidad de los métodos, cada síntesis se repitió varias veces.

La caracterización de las nanopartículas se realizó por UV-vis, DLS, FTIR y SEM. Las nanopartículas producidas se caracterizaron como polvos secos o como dispersiones acuosas utilizando una batería de técnicas. Se evaluó la distribución de tamaño de partículas mediante microscopía electrónica de barrido, SEM, con un instrumento PHENON – PRO. Desktop SEM Imaging.

La presencia de aglomerados se verificó utilizando dispersión dinámica de la luz, DLS (Zetasizer- Nano Series DLS, Nano- zs90) tanto para las nanopartículas de Sílice como de plata.

La funcionalización de la superficie de sílice con grupos amino se siguió por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrómetro (TRPrestige-21 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, SHIMADZU). EL plasmón de las Npts de Ag se evaluó mediante espectroscopia UV-vis (UV-visible, Perkin Elmer Lamda 20).

Resultados

Las **figuras 2 y 3** muestran las micrografías SEM con las que se puede evaluar las características del producto obtenido en el micro reactor; se observa una población de nanopartículas esféricas con tamaño disperso. Dicha dispersión en la distribución del tamaño de partícula es probablemente consecuencia de los distintos tiempos de residencia de los elementos fluidos en el reactor. Si bien la mezcla inicial es instantánea, el flujo en el tubo de reacción tiene lugar en el régimen laminar ($Re \ll 2100$), lo que significa que se desarrolla un pronunciado perfil de velocidad radial, lo que se traduce en una diferencia en los tiempos de residencia.

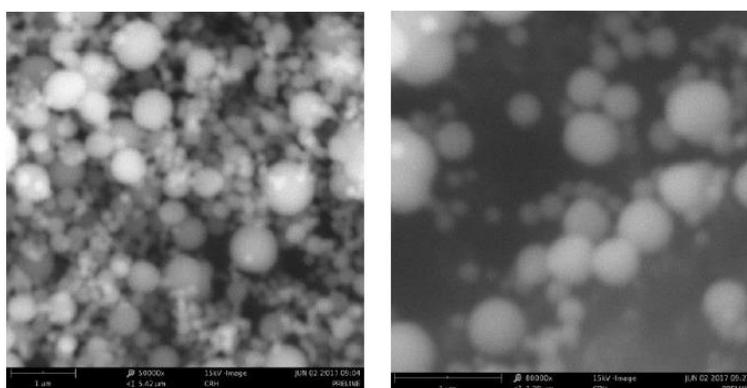


Figura 2. Imágenes SEM de las nanopartículas de Sílice.

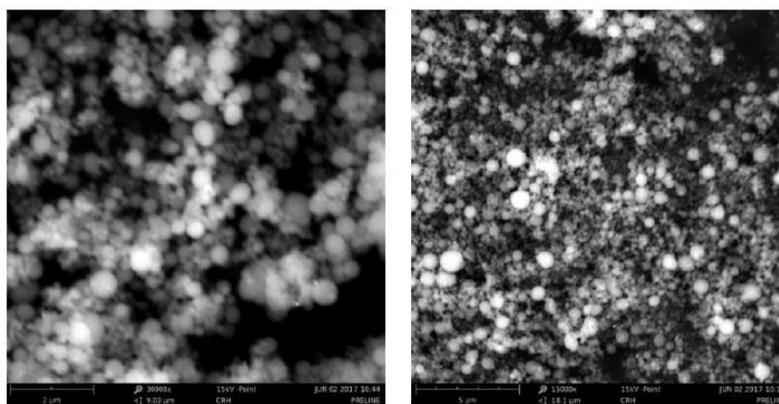


Figura 3: Imágenes SEM de las nanopartículas de sílice funcionalizadas impregnadas con plata.

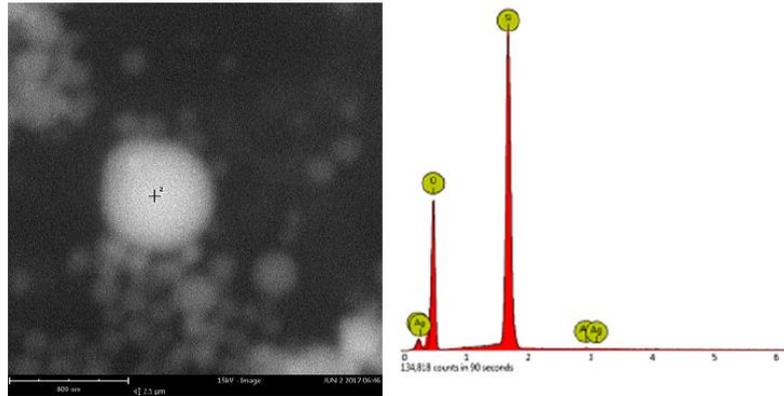


Figura 4: Imagen SEM y análisis EDS de las nanopartículas de sílice impregnadas con plata

Se realizó el análisis químico sobre alguna de las partículas SiO₂-Ag mediante EDS y se detectó plata en baja concentración. Este resultado se muestra en la **figura 4**, pero cabe aclarar que esta no es la concentración volumétrica de plata sobre la superficie de sílice, ya que la técnica detecta todos los elementos del entorno, incluyendo, por ejemplo, el carbono de la cinta sobre la que se soporta la muestra en polvo.

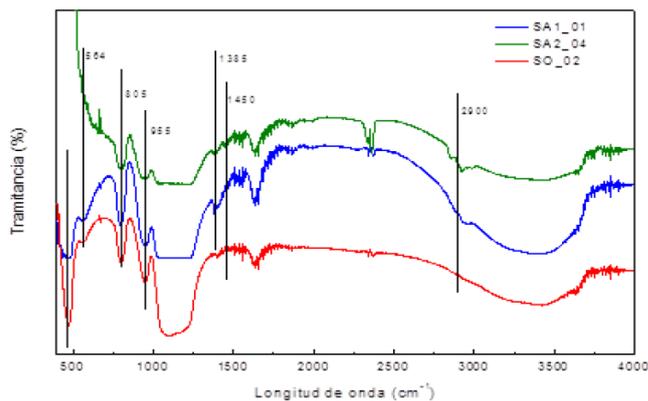


Figura 5: Espectros de FTIR de las muestra de SiO₂ funcionalizado (espectro SO_02), y de dos síntesis de SiO₂ con nanopartículas de plata soportadas (espectros SA1_01 y SA2_04).

En la **figura 5** se muestran los espectros FTIR de las nanopartículas de sílice funcionalizadas impregnadas con plata y sin impregnar. Puede

observarse que la funcionalización ha tenido éxito y la picos característicos de las vibraciones de -CH₂ y -CH₃ de estiramiento atribuidos a los aminosilanos se muestran alrededor de 2800-3000 cm⁻¹ (bandas a 2955 y 2925 cm⁻¹ característico del estiramiento CH₃ asimétrico y el estiramiento CH₂ simétrico, respectivamente).

Conclusiones

- (i) Se logró la producción de sílice en un sistema continuo con mayor ahorro de tiempo, energía y reactivos.
- (ii) Se logró establecer un set de parámetros de síntesis de nanopartículas de plata con el que se lograron tamaños nanométricos y suspensiones estables en el tiempo.
- (iii) La incorporación de plata sobre sílice funcionalizada mediante impregnación húmeda resultó en un sistema core-shell (SiO₂-Ag).

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

W. Stober y A. Fink, 1968. Colloid Interface Sci., 26, 62