

## SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO: OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS Y COMPARACIÓN ENTRE SISTEMAS DISCONTINUO Y CONTINUO

**Wisniewski, Francisco**

*Cátedra de Fisicoquímica, Facultad de Ingeniería Química UNL*

*Directora: Gutierrez, Laura*

*Codirectora: Taleb, María Claudia*

Área: Ingeniería

### INTRODUCCIÓN

Existe un interés creciente en el empleo de catalizadores nanoparticulados que son sintetizados en el marco de los principios de la “Química Verde” (Anastas, Bartlett, Kirchhoff, & Williamson, 2000). En este contexto, se propone la síntesis de nanopartículas de paladio (PdNp), que emplea glucosa como agente reductor, almidón como estabilizante, NaOH para ajustar el pH y PdCl<sub>2</sub> como precursor. En primera instancia, se llevó a cabo la reacción en un sistema batch y, una vez optimizada, se la repitió en un micro-reactor continuo. También se hizo un estudio de especiación de paladio.

### OBJETIVOS

- Optimizar la síntesis batch de PdNp.
- Estudiar la reactividad de los complejos de Pd en función del pH.
- Realizar un estudio comparativo entre la síntesis batch y la síntesis continua.

### MATERIALES Y MÉTODOS

Se llevó a cabo la síntesis discontinua adicionando 0,094 mmol de PdCl<sub>2</sub>, 8,315 mmol de glucosa y 36,9 mg de almidón a 15 mL de agua desionizada en un balón termostatzado a 30 °C o 60 °C, y con agitación magnética. Luego se agregó 1 mL de NaOH 0,5 M mediante dos configuraciones: (A) adición del volumen total y (B) agregado por alícuotas. El registro de pH y la toma de muestra fueron realizados cada 10 minutos durante 90 minutos. Para el estudio de especiación de paladio, se repitió el mismo protocolo, pero sin glucosa ni almidón, siendo EspPd-A y EspPd-B los experimentos con configuraciones (A) y (B) respectivamente.

La síntesis continua se realizó en un micro-reactor y una tubería de envejecimiento. Se preparó una mezcla con 0,212 mmol de PdCl<sub>2</sub>, 18,7 mmol de glucosa y 80 mg de almidón

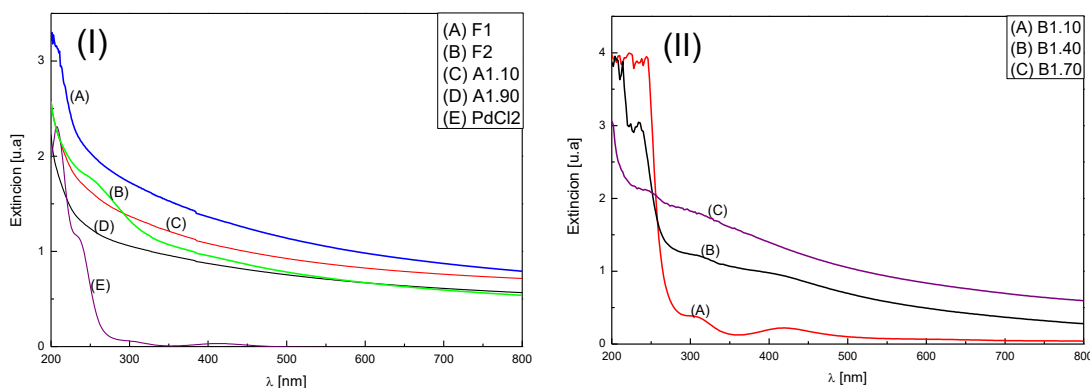
Título del proyecto: Síntesis de materiales biodegradables para fines biocidas y adsorbentes para la eliminación de gases de efecto invernadero y de compuestos orgánicos volátiles.  
Instrumento: Proyecto de Investigación Científica y Tecnológica (PICT-2016-2284).  
Año de la convocatoria: 2016.  
Organismo financiador: FONCYT.  
Director/a: Gutierrez, Laura B.

en 16 mL de agua desionizada considerando dos tratamientos: (i) ultrasonido durante 10 minutos sin calentamiento previo (F1), y (ii) con precalentamiento y agitación magnética durante 15 minutos a 60 °C (F2). Los caudales en las jeringas se fijaron para un tiempo de residencia de 10 minutos. El sistema se colocó en un baño termostatizado a 60 °C. Se midió el pH de la solución final.

A partir de las alícuotas extraídas cada 10 minutos, se realizaron diluciones 1:10 en agua desionizada. Se caracterizaron las PdNp mediante espectroscopia UV-Vis el día de la síntesis (día 0), a las 24 hs, a la semana, al mes y a los 3 meses; y mediante dispersión dinámica de la luz (DLS) a día 0, al mes y a los 3 meses. Las síntesis con mejores resultados fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia láser Raman.

## RESULTADOS

Sea A1 la síntesis batch con configuración (A) a 60 °C. A1-XX corresponde a la síntesis a los XX minutos de reacción. Los espectros UV-Vis (Figura 1 (I)) presentan la forma típica de las PdNp con ausencia de un plasmón (Wojnicki, Fitzner, & Luty-Błocho, 2016). Se sugiere que la reacción fue completa ya que no se observan los picos de absorción del precursor PdCl<sub>2</sub> (Li y col., 2017).



**Figura 1.** Espectros UV-Vis de (I): A1, F1 y F2 el día 0 y PdCl<sub>2</sub> y (II): B1 el día 0.

La síntesis A1-10, que se produce al menor tiempo de reacción, presenta mayor absorción que a 90 minutos (Figura 1 (I)), lo cual indica una mayor concentración de PdNp (Sharmila y col., 2017). Dicha síntesis posee un pH de 5,53, el cual se encuentra en el rango de valores de pH en el que se forman PdNp (Li y col., 2017). Los tamaños promedio medidos por DLS están en el rango de 165 y 352 nm, y son congruentes con partículas nanométricas (Brar & Verma, 2011). Con un tamaño promedio de 190,2 nm, la síntesis A1-10 presenta los mejores resultados a día 0. Para evaluar su estabilidad, se realizó un seguimiento por UV-Vis en el tiempo. Considerando 500 nm como referencia, la absorción de A1-10 a los 3 meses decrece en 21,5%, lo que implica excelente estabilidad.

En cuanto a la síntesis discontinua con configuración (B) a 60 °C (B1-XX), para B1-50 a B1-90, el pH está en un rango de 3,9 – 5,2, que es adecuado para el desarrollo de PdNp, y la forma de los espectros UV-Vis (Figura 1 (II)) indica que la síntesis se produce. El espectro con mayor absorción y, por lo tanto, concentración de PdNp, corresponde a B1-70, con un tamaño promedio de 185,7 nm, por lo que esta síntesis presenta los

mejores resultados a día 0. En cuanto a su estabilidad, la absorción a 500 nm a los 3 meses decrece un 11% de la absorción a día 0, lo que implica muy buena estabilidad.

Mediante difracción de rayos X, se pudo corroborar que la estructura correspondiente a las PdNp para la muestra A1-10 es característica de Pd<sup>0</sup> fcc (estructura cúbica centrada en las caras) (Sharmila y col., 2017). Por espectroscopia láser Raman, no se evidenció presencia de especies de óxido de Pd. El espectro FTIR de B3-70 presenta la señal correspondiente al estiramiento –OH en un valor aproximado de 3435 cm<sup>-1</sup>. Esto indicaría que la superficie de las PdNp posee especies –OH del almidón y glucosa quimisorbidas, las cuales podrían ser las responsables de su estabilidad en suspensión (Liu, Qin, Raveendran, & Ikushima, 2006).

Sobre la síntesis batch a 30 °C con las configuraciones (A) y (B), al día 0 en ambos experimentos, no se obtuvieron los espectros UV-Vis característicos de las PdNp. Sin embargo, luego de 48 horas, se verificó la reducción de Pd por el cambio de color de la solución de amarillento a negro (Li y col., 2017) y se observó la precipitación de partículas.

Se reprodujo la síntesis A1-10 sin almidón para corroborar su rol estabilizante. Luego de 24 horas, se observó la formación de precipitado de Pd y una abrupta disminución de la intensidad de absorción del espectro UV-Vis, por lo que las PdNp no son estables.

Es evidente que el entorno químico del complejo metálico condiciona la síntesis de PdNp. A fin de determinar qué especies de paladio se forman a cada pH, se realizaron los experimentos EspPd-A y EspPd-B.

El espectro de PdCl<sub>2</sub> (Figura 1 (I)) muestra cuatro picos a 206 nm, 234 nm, 305 nm y 420 nm. Las señales a 305 nm y 420 nm se asignan a [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> y los picos a 206 nm y 234 nm corresponden a especies del tipo [PdCl<sub>3</sub>(OH<sub>2</sub>)]<sup>-</sup> (Podborska & Wojnicki, 2017). Los espectros UV-Vis de EspPd-A presentan un único pico de absorción a 280 nm, con valores de pH entre 10 y 11. Esta señal se asocia a especies del tipo [PdCl<sub>3</sub>(OH)]<sup>2-</sup> y [PdCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (Podborska & Wojnicki, 2017).

En el caso de EspPd-B entre 10 y 40 minutos se evidencian las señales de complejos [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> y [PdCl<sub>3</sub>(OH<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>, a pH inferiores a 4. En cuanto a EspPd-B a los 50 minutos, el espectro no presenta prácticamente absorción y su pH es de 7,34. Macroscópicamente se observó la formación de un precipitado color pardo rojizo, asociado a Pd(OH)<sub>2</sub>. A partir de 60 minutos, el pH aumenta a valores entre 10,7 y 11,4 y aparece un pico de absorción con intensidad muy baja a 280 nm que, como en EspPd-A, corresponde a especies del tipo [PdCl<sub>3</sub>(OH)]<sup>2-</sup> y [PdCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]. A su vez, hay un notable aumento de la intensidad del background hacia valores menores de 250 nm, lo cual podría estar asociado a la dispersión de la luz causada por partículas coloidales Pd(OH)<sub>2</sub> (Harada y col., 2007).

Wojnicki et. al. reportan la presencia de [PdCl<sub>3</sub>(OH)]<sup>2-</sup> y [PdCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> a pH entre 4 y 7, y de [PdCl(OH)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> y [Pd(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> a pH entre 8 y 10 (Wojnicki, Fitzner, & Luty-Błocho, 2016).

**Tabla 1.** Especiación de paladio.

Especie de paladio	[PdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> [PdCl <sub>3</sub> (OH <sub>2</sub> )] <sup>-</sup>	[PdCl <sub>3</sub> (OH)] <sup>2-</sup> [PdCl <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	Pd(OH) <sub>2</sub> Precipitación	[PdCl(OH) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> [PdCl <sub>3</sub> (OH)] <sup>2-</sup> [Pd(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> [PdCl <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	Pd(OH) <sub>2</sub> Coloidal
Longitud de onda [nm]	305–420 206–234	206–234 248–280	-	248 – 280	< 250
pH	0   1   2   3	4   5   6	7	8   9   10	11   12

En cuanto a la síntesis continua, el espectro UV-Vis de F1 (Figura 1 (II)) presenta la forma característica de PdNp, siendo además de mayor intensidad que A1-10. Por DLS, el diámetro promedio de partícula fue de 110,3 nm, inferior al de A2-10, mientras que el valor de pH fue de 4,42. Respecto a su evolución en el tiempo, la absorción a 500 nm disminuyó un 88,16% y el diámetro de partícula aumentó drásticamente a 775,5 nm, causando precipitación.

En el caso de la síntesis F2, con pH 7,70, la absorción de los espectros UV-Vis (Figura 1 (II)) es menor que A1-10 y hay una señal entre 250-280 nm, que corresponde a especies  $[\text{PdCl}_3(\text{OH})]^{2-}$   $[\text{PdCl}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ , según se indica en la Tabla 1. Las medidas de tamaño realizadas por DLS indican que, luego de los 30 días de síntesis, el tamaño de partícula aumenta hasta 160 nm, siendo aún nanométricas (Brar & Verma, 2011).

Por DRX, se comprobó la obtención de  $\text{Pd}^0$  fcc de tamaño nanométrico. Por FTIR, se vio la señal correspondiente al estiramiento  $-\text{OH}$  a aproximadamente  $3435 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que las PdNp en continuo son estabilizadas por el mismo mecanismo.

## CONCLUSIONES

Se ha optimizado la síntesis discontinua obteniendo soluciones de PdNp con muy buena estabilidad y concentración: para la configuración (A), la síntesis a 10 minutos de reacción y  $60^\circ\text{C}$  (A1-10) y, para la configuración (B), la síntesis a 70 minutos y  $60^\circ\text{C}$  (B1-70). A1-10 se designa como síntesis óptima batch frente a B1-70 por tener menor tiempo de reacción y mayor facilidad de operación.

A  $30^\circ\text{C}$ , se produce la reducción del Pd pero no hay formación de PdNp para nuestro sistema de reacción. El almidón es necesario para obtener PdNp estables bajo las condiciones de reacción evaluadas.

Respecto al sistema continuo, por un lado, la síntesis F1 presenta mejores resultados que A1-10 para el día de la síntesis, en términos de concentración de PdNp y tamaño de partícula. Sin embargo, las PdNp no son estables y precipitan. Por otro lado, la síntesis F2 presenta peores resultados que A1-10, pero son más estables.

## BIBLIOGRAFÍA

- Anastas, P. T., Bartlett, L. B., Kirchhoff, M. M., & Williamson, T. C., 2000. The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry. *Catalysis Today*, 55(1–2), 11–22.
- Brar, S. K., & Verma, M., 2011. Measurement of nanoparticles by light-scattering techniques. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 30(1), 4–17.
- Harada, T., Ikeda, S., Miyazaki, M., Sakata, T., Mori, H., & Matsumura, M., 2007. A simple method for preparing highly active palladium catalysts loaded on various carbon supports for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 268(1–2), 59–64.
- Li, G., Li, Y., Wang, Z., & Liu, H., 2017. Green synthesis of palladium nanoparticles with carboxymethyl cellulose for degradation of azo-dyes. *Materials Chemistry and Physics*, 187, 133–140.
- Liu, J., Qin, G., Raveendran, P., & Ikushima, Y., 2006. Facile “green” synthesis, characterization, and catalytic function of  $\beta$ -D-glucose-stabilized Au nanocrystals. *Chemistry - A European Journal*, 12(8), 2131–2138.
- Podborska, A., & Wojnicki, M., 2017. Spectroscopic and theoretical analysis of  $\text{Pd}^{2+}-\text{Cl}^{-}-\text{H}_2\text{O}$  system. *Journal of Molecular Structure*, 1128, 117–122.
- Sharmila, G., Farzana Fathima, M., Haries, S., Geetha, S., Manoj Kumar, N., & Muthukumar, C., 2017. Green synthesis, characterization and antibacterial efficacy of palladium nanoparticles synthesized using *Filicium decipiens* leaf extract. *Journal of Molecular Structure*, 1138, 35–40.
- Wojnicki, M., Fitzner, K., & Luty-Błocho, M., 2016. Kinetic studies of nucleation and growth of palladium nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 465, 190–199.