

Síntesis de nanopartículas magnéticas en microrreactores

P. Lloret, G. Longinotti, G. Ybarra, C. Moina
INTI Procesos Superficiales, UT Nanomateriales
moina@inti.gob.ar

OBJETIVO

El objetivo del trabajo es la obtención de nanopartículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ magnéticas preparadas en microrreactores de flujo continuo.

DESCRIPCIÓN

Las partículas de SiO_2 son fácilmente funcionalizables con grupos orgánicos que sirven como sitios de anclaje para unir biomoléculas complejas como las utilizadas en detección en biosensores. Al poseer núcleos magnéticos se pueden preconcentrar y mover con la ayuda de un imán externo permitiendo mediciones con un nivel de detección superior.

Para la obtención de nanopartículas es necesario controlar las distintas etapas de nucleación y crecimiento con el fin de obtener tamaños monodispersos y reproducibilidad. En la síntesis de nanopartículas por lotes (en matraz o en un reactor) existen ciertas desventajas que hacen al proceso poco repetible y de difícil obtención de partículas monodispersas. Esto se debe básicamente a la inhomogeneidad de reactivos y de temperaturas en el medio de reacción, lo que lleva a que la síntesis de partículas varíe entre distintos lotes.

La técnica en flujo continuo o en microrreactores posee la ventaja de trabajar en regímenes laminares donde la síntesis de partículas está menos afectada por el efecto de difusión de reactivos y donde el control de la temperatura interior se logra de manera rápida y eficaz, evitando gradientes de temperatura.

El objetivo del trabajo fue desarrollar una síntesis de nanopartículas magnéticas funcionalizables por el método de flujo continuo en microrreactores en forma repetible y de un tamaño controlado.

PREPARACIÓN

Para la preparación de partículas magnéticas de SiO_2 se realizó como primer paso la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3) de 15 nm de diámetro. Luego fueron recubiertas por el método sol-gel en un microrreactor de

teflón de 4 ml de capacidad, a diferentes tiempos de residencia. Se obtuvieron partículas de 150-400 nm de diámetro con baja dispersión y manteniendo las propiedades magnéticas del óxido de hierro.

Se desarrolló un procedimiento en dos etapas. En la primera, la síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro con propiedades superparamagnéticas. Se utilizó una técnica de coprecipitación en medio acuoso con agitación mecánica, purificando el precipitado con ayuda de un imán externo. Se obtuvieron partículas de Fe_3O_4 (magnetita) de 15 nm de diámetro que luego fue oxidado a Fe_2O_3 en medio ácido. En una segunda etapa se llevó a cabo la síntesis del recubrimiento de las nanopartículas de hierro con una capa de SiO_2 por el método sol-gel. Este recubrimiento es fácilmente funcionalizable con grupos ácidos y grupos aminos.

Para lograr el recubrimiento se utilizó un sistema de flujo continuo, en un microrreactor de teflon de 4 ml de capacidad con 3 entradas correspondientes 3 flujos de soluciones alcohólicas de TEOS (Tetraetil trietoxisilano), NH_4OH y agua destilada, y en la última una dispersión de Fe_2O_3 en alcohol etílico.

Las concentraciones utilizadas fueron: TEOS 0,3M, NH_4OH 0,3M, H_2O 11M y Fe_2O_3 0,5 mM. Se estudió la influencia de la temperatura (25, 35 y 45 °C) y los tiempos de retención (16 y 30 minutos).

RESULTADOS

Las partículas obtenidas se estudiaron por microscopía electrónica de barrido con el fin de observar tamaño y homogeneidad de las muestras.

Con 16 minutos de tiempo de residencia se observan partículas de una gran dispersión de tamaños (figura 1) entre 160 y 400 nm.

En la figura 2, se observan partículas en las mismas condiciones de síntesis que la anterior, con 30 minutos de residencia en el reactor. El tamaño de partícula es de 360 nm, observándose partículas aglomeradas y partículas de Fe_2O_3 sin recubrir.

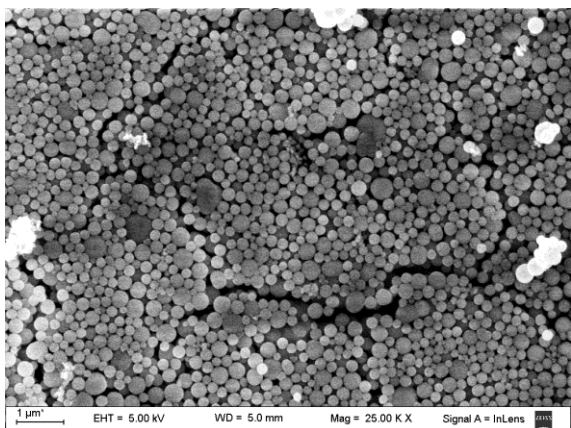


Figura 1: Partículas sintetizadas con 16 minutos de residencia con agregado de 11M de H₂O.

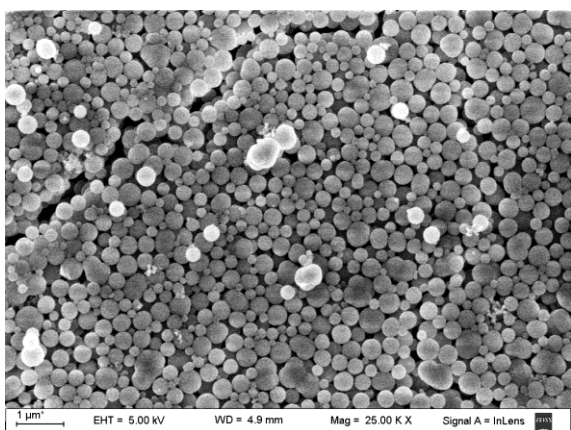


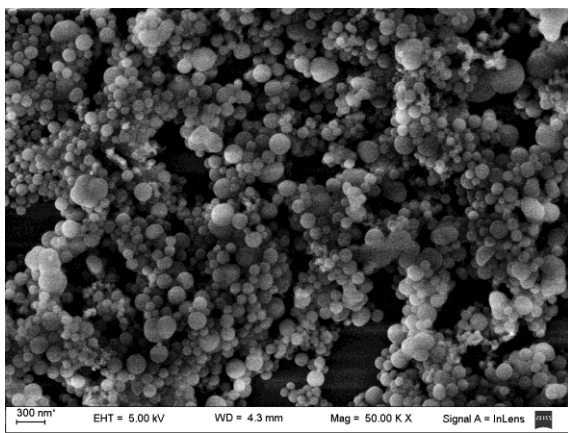
Figura 2: Partículas sintetizadas con 30 minutos de residencia con agregado de 11M de H₂O.

Los mejores resultados variando la temperatura de la síntesis se observaron a 25°C. A temperaturas superiores (35°C y 45°C) se observan aglomerados de partículas y precipitados de tamaño macroscópico.

Se estudió el efecto de la concentración de agua en la reacción (factor que influye directamente en la velocidad de hidrólisis del silano y la formación de partículas).

En la figura 3 se observan partículas sintetizadas sin la adición extra de agua (sólo la contenida por la solución de NH₄OH) con 16 minutos de tiempo de retención. Se observan partículas de una gran dispersión de tamaños entre 100 y 300 nm.

En la figura 4 se observan partículas sintetizadas en las mismas condiciones que la figura 3 con 30 minutos de residencia en el



reactor. El tamaño de partícula es de 200 nm (+/- 30 nm) con menor dispersión de tamaño.

Figura 3: Partículas sintetizadas con un tiempo de residencia de 16 minutos.

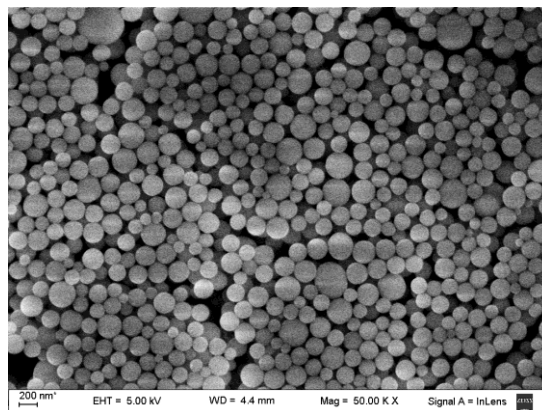


Figura 4: Partículas sintetizadas con un tiempo de residencia de 30 minutos.

RESULTADOS

Se obtuvieron nanopartículas magnéticas recubiertas con óxido de silicio por método en flujo continuo. Los mejores resultados se obtuvieron con baja concentración de agua en el medio de reacción y a 25 °C de temperatura.

En una próxima etapa se utilizará el sistema presurizado con N₂ a diferentes presiones, con el fin de estabilizar la línea de alimentación del reactor. Se espera obtener una dispersión menor de tamaños de partículas y continuar el proceso de caracterización.