

Síntesis y caracterización de esferas de sílice funcionalizadas.

*K. A. Beltrán-Verdugo¹, A. Aguilar-Elguezábal¹, A. De la Cruz-Delgado¹, C. Leyva-Porras¹, L. Alvarez-Contreras¹.**

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Departamento de Ingeniería y Química de Materiales. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, C.P.31136, Chihuahua, México.

() Autor correspondiente: lorena.alvarez@cimav.edu.mx*

Introducción.

La sílice es un material ampliamente utilizado como adsorbente en columnas cromatográficas, estabilizadores, pigmentos, pulido químico y mecánico además de su uso como catalizador o soporte. Dependiendo de su geometría, tamaño y monodispersidad será el uso final que se le dé al material. En el caso de su uso como soporte para catalizadores, es bien sabido que a pesar de que tiene grandes ventajas como alta estabilidad química, mecánica y térmica, presenta poca interacción con los metales de la fase activa, lo que impide una alta dispersión; en consecuencia, se han sintetizado óxidos mixtos como alúmina-sílice, inclusive se ha modificado superficialmente con diferentes grupos funcionales dependiendo de la finalidad del óxido. En el presente trabajo se desarrolló un método para la obtención de esferas de sílice, además de su modificación superficial mediante la funcionalización asistida por aminoácidos como la glicina y ácido glutámico, y organosilanos como cloruro de trimetilamoniotrimetoxisililpropil a fin de lograr una alta dispersión de fase activa para generar catalizadores para hidrodesulfuración.

Metodología experimental.

La síntesis de esferas se basó en la metodología previamente reportada por Stöber (1,2), en una síntesis típica se adiciona lentamente la cantidad apropiada de tetraetilortosilicato (TEOS) a una solución de isopropanol (IPA), agua e hidróxido de amonio como catalizador, en agitación constante de 400 rpm, las cantidades usadas de los reactivos y el tiempo de reacción se generaron por medio de un diseño de experimentos fraccional (1/4) donde se utilizaron de 2.5-50 ml de TEOS, 12.3-24.5 ml de catalizador, 12.4-24.8 ml de agua y de 100-300 ml de IPA, para los cuales se usaron tiempos de reacción de 1-5 h. Posterior a la síntesis, se centrifugó la solución para obtener el producto sólido, que después del secado a 60°C se calcinó a 470 °C durante 3 h. Posteriormente, a las esferas se les dio un tratamiento de ajuste de pH, para de esta manera inferir el pH que permita mayor concentración de grupos silanol en la superficie, con la finalidad de incrementar la posibilidad de reacción de la sílice con los aminoácidos y organosilanos, este tratamiento se realizó con hidróxido de amonio y ácido clorhídrico, según fuera el caso hasta obtener pH de 2, 4, 6, 8, 10 y 12. Posteriormente los materiales modificados se analizaron por medio de espectroscopia de infrarrojo, relacionando la intensidad de las señales del espectro con el contenido de grupos silanoles en la superficie. A fin de tener una referencia, se analizó también una muestra sin modificación y otra calcinada a 800°C (sin grupos silanol superficiales). La funcionalización asistida por aminoácidos se realizó mezclando las esferas de sílice con glicina o ácido glutámico en un medio aprótico como la acetona, para facilitar la esterificación entre el grupo silanol y el aminoácido, además de la adición de un catalizador ácido, la síntesis se mantuvo a 55°C por 1 u 8 h (3). En el caso del cloruro de trimetilamoniotrimetoxisililpropil, se adicionó a una solución de metanol que contenía la sílice y se dejó en agitación constante a diferentes temperaturas hasta que se observó la mayor disminución en las señales del silanol de infrarrojo y la aparición de nuevas, que podrían indicar que se llevó a cabo la reacción (4). La caracterización de las esferas se realizó por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de infrarrojo (IR).

Resultados y discusión.

Los resultados de la caracterización de las esferas por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB) muestran esferas mono dispersas con coeficientes de variación bajos de 6-12 % y diámetros de entre 150-190 nm, las esferas no presentan aglomeraciones eso para las muestras con menor concentración de TEOS, mientras que al aumentarla y disminuir la cantidad de agua y catalizador, baja la esfericidad de las muestras, además de la obtención de grandes agregados de estas partículas, en la muestra con la mayor cantidad de TEOS, y con proporción 1:4 con respecto al solvente, se obtuvo el coeficiente de variación menor que las demás, y mayor eficiencia en relación a las características del producto obtenido (cantidad de esferas, y morfología), en comparación con Wang y colaboradores (2), los coeficientes de variación en algunos casos son menores a los obtenidos, pero con diámetros mucho mayores a los obtenidos en este trabajo. El análisis estadístico de resultados de acuerdo con el diseño de experimentos, se obtuvo que los factores que tienen mayor influencia en el tamaño de las partículas son la cantidad de catalizador y el efecto combinado de catalizador y agua. Además del diseño de experimentos se pudo observar que un parámetro importante en la morfología esférica de la sílice es la relación entre la cantidad de precursor y solvente (IPA) adicionados, a relaciones menores se obtienen partículas más esféricas. Del estudio del efecto del pH apoyado en espectroscopia de IR se encontró que, a pH básicos altos se observan mayores intensidades en

las señales de 950 cm^{-1} (Si-OH) y a 3200 cm^{-1} (-OH), por lo que posiblemente a este nivel de alcalinidad, existe mayor proporción de grupos silanol en la superficie de las esferas. En la Figura 1 se pueden observar los espectros de IR de las diferentes muestras, en donde la muestra calcinada a 800°C no presenta la señal a 950 cm^{-1} , ya que es conocido que la deshidroxilación (eliminación de grupos silanol de la superficie de sílice) ocurre a esta temperatura (5), donde la mayor parte de hidroxilos se han eliminado, en los espectros de las demás muestras se observa claramente esta señal a 950 cm^{-1} y como va incrementando ligeramente a medida que aumenta la alcalinidad.

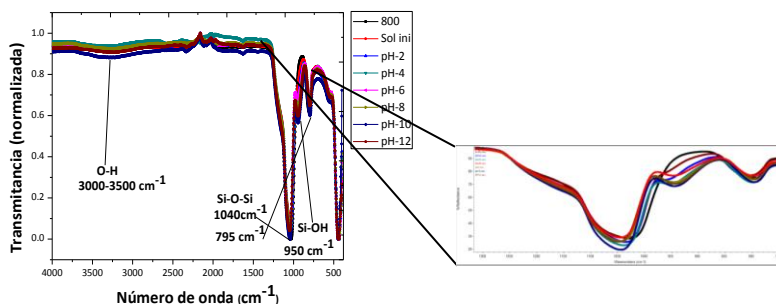


Figura 1. Espectros de infrarrojo normalizados de las muestras con modificación de pH.

De los resultados obtenidos de la funcionalización, en el caso de ácido glutámico se presentaron las señales más intensas a 1726, 1629, y 1460 cm^{-1} , que pueden provenir del aminoácido, como enlaces NH o CH, aunque están desplazadas a la derecha, que posiblemente sean debido a que la molécula de ácido glutámico, puede haber reaccionado con la sílice (tal vez formando el enlace tipo éster), sin embargo, esto no es concluyente, por lo que es necesario complementar con más técnicas de caracterización. En menor medida, se obtuvieron cambios en el espectro IR de la glicina con señales a 2965 y 2375 cm^{-1} , estas señales fueron incrementando a medida que las condiciones de reacción se hicieron más severas (temperatura y tiempo de reacción), para los organosilanos, las señales obtenidas fueron casi imperceptibles, por lo que es necesario modificar las condiciones de reacción, hasta obtener la funcionalización.

Conclusiones.

En conclusión, la metodología usada para sintetizar las esferas de sílice fue la adecuada, obteniéndose partículas de tamaños promedio de 150 a 190 nm, con desviaciones estándar pequeñas lo que generó coeficientes de variación pequeños de 6%, que nos indica que se prepararon esferas altamente mono dispersas, que además no forman aglomeraciones. La esfericidad de la sílice aumentó la relación entre el precursor y el solvente, aunado a esto, el diseño de experimentos fraccional indicó que los factores más importantes en el control del diámetro de las esferas son la cantidad de catalizador adicionado y la interacción entre el catalizador y el agua. Asimismo, se determinó por medio de espectroscopia de infrarrojo el nivel de acidez o basicidad al cual la sílice presenta mayor proporción de grupos silanol en la superficie, y posteriormente la reacción entre los grupos hidroxilo y el aminoácido u organosilano en cuestión. Por otra parte, la funcionalización de las esferas fue exitosa, pero es de gran importancia complementar estos resultados por medio de espectroscopia Raman y/o espectroscopia de pérdida de energía del electrón.

Agradecimientos.

Los autores de este trabajo agradecen a Karla Campos y Luis de la Torre Sáenz por su asistencia técnica en el microscopio electrónico de barrido y espectrómetro de infrarrojo en el presente trabajo. Así mismo, se agradece al CONACyT por el apoyo a través del proyecto de Laboratorio Nacional de Micro y Nanofluídica LN 280485.

References

1. Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interface Sci.* 1968;26(1):62–9.
2. Wang XD, Shen ZX, Sang T, Cheng XB, Li MF, Chen LY, et al. Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. *J Colloid Interface Sci.* Elsevier Inc.; 2010;341(1):23–9.
3. Gupta S, Altin B, Giordano C, Gradzielski M, Mehta SK. Noble metal/silica “raspberry” type hybrids: Synthesis and functionalization. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* Elsevier B.V.; 2015;472:50–6.
4. Taguchi A, Schüth F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous Mesoporous Mater.* 2005 Jan;77(1):1–45.
5. Zhuravlev LT. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2000;173(1):1–38.