

SÍNTESIS DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE SÍLICE CON ESTRUCTURA POROSA MULTIMODAL ORGANIZADA

María D. Morales, Alexis Sosa, Gustavo P. Romanelli, Luis R. Pizzio

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J.J Ronco” (CINDECA),
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47
Nº 257, 1900 La Plata, Argentina. E-mail: mdmorales@quimica.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Los materiales porosos con estructura jerárquica exhiben múltiples niveles de porosidad integrados en una única estructura. Parte del atractivo de estos materiales se debe a la variedad de propiedades y aplicaciones que presentan en el campo de la catálisis, la cromatografía, la biomedicina y el medioambiente, donde se combina su gran área superficial junto con la alta transferencia de masa y caída de presión [1]. Es posible inmovilizar heteropoliácidos en materiales silíceos mesoporosos con el objetivo de obtener catalizadores heterogéneos para ser empleados en reacciones de síntesis orgánica de tipo one-pot, las cuales permiten obtener compuestos con estructura muy variada [2].

Puede obtenerse sílice mesoporosa ordenada mediante la combinación de los procesos sol-gel y autoensamblado, lo cual implica el empleo de un tensioactivo (por ejemplo Pluronic P123) que actúe como agente estructural (plantilla). Las moléculas de surfactante forman agregados que interactúan con el alcóxido precursor de la sílice (como por ejemplo tetraetilortosilicato) para dar como resultado una red tridimensional covalente [3]. Finalmente, la remoción del surfactante por extracción o calcinación proporciona el material mesoporoso nanoparticulado. A partir de las mismas es posible obtener partículas esféricas de tamaño milimétrico que presentan notables ventajas en su aplicación como soportes en catálisis heterogénea, debido a su fácil recuperación del medio de reacción y posibilidad de reuso.

En este trabajo, se presenta la síntesis de partículas esféricas de sílice macro-mesoporosas a partir de suspensiones de nanopartículas de sílice con estructura mesoporosa ordenada, empleando agar como agente gelificante y hexametáfosfato de sodio como dispersante, con el fin de emplearlas como soporte de heteropoliácidos, para su aplicación como catalizadores en reacciones one-pot.

EXPERIMENTAL

El material de partida se preparó siguiendo el procedimiento descrito por Han y col. [1]. Se utilizó Pluronic P123 como plantilla y tetraetilortosilicato como alcóxido precursor. Fueron llamados en forma general como MS-X donde X corresponde al volumen de solución de agar 0,5 % p/p utilizada en su preparación.

La síntesis de esferas de sílice se realizó empleando el material MS-40 sin calcinar, mediante el método de goteo en aceite descrito en [4]. Se agitó 3 g del mismo con 0,28 g de agar, 0,024 g de hexametáfosfato de sodio y 8 ml de agua destilada, a 75°C por 24 horas. Finalmente las esferas obtenidas se calcinaron a 600°C por 2 horas con una velocidad de calentamiento de 1°C/minuto. Las mismas se denominaron SSs-40. Los materiales preparados fueron caracterizados mediante SEM, BET, FT-IR y SAXS.

RESULTADOS

En la Figura 1 se muestran imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), tomadas a 500 aumentos para MS-0, MS-20, MS-40 y MS-60. Se puede apreciar que a medida que aumenta la cantidad de solución de agar empleada, se obtienen partículas de tamaño más regular.

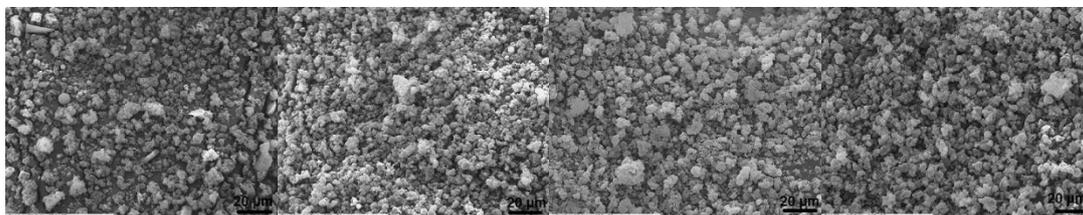


Figura 1: Microscopía electrónica de barrido de MS-0, MS-20, MS-40 y MS-60 (de izquierda a derecha)

En la Figura 2 se muestran las esferas (2 mm de diámetro promedio) obtenidas mediante el método de goteo en aceite, utilizando MS-40 como material de partida, antes y después de la calcinación.



a)

b)

Figura 2: Imágenes fotográficas de a) SSs-40 sin calcinar y b) SSs-40 calcinadas

Las imágenes obtenidas por SEM muestran que las esferas SSs-40, presentan una superficie externa lisa en toda su extensión (Figura 3a). La superficie interna (Figura 3b y 3c) muestra que la misma está formada por el agrupamiento de las partículas mostradas en la Figura 1, dando lugar a la formación de macroporos interparticulares.



a)

b)

c)

Figura 3: Microscopía electrónica de barrido de SSs-40

Los valores de superficie específica (S_{BET}) y área de microporos (S_{MIC}) obtenidos a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno se exhiben en la Tabla 1. Se puede apreciar un incremento del área superficial cuando el material se prepara empleando un mayor volumen de solución de agar. La muestra MS-20 por ejemplo,

presenta un valor de S_{BET} 11% mayor que la MS-0, sin embargo cantidades mayores de agar no conducen a un aumento significativo de los valores de superficie específica. Adicionalmente podemos señalar, que el agregado de agar en cualquier proporción, no influye en el área correspondiente a la presencia de microporos.

La preparación de las SSs-40 se realizó mediante el ensamblado de MS-40 (sin calcinar) y su posterior calcinación. Luego de este proceso el área superficial de las esferas resultó 205 m^2/g , un valor considerablemente menor al que presenta el material de partida MS-40 (710 m^2/g), lo cual condice con que el material se haya sinterizado. El área correspondiente a microporos es muy baja.

Muestra	(S_{BET}) (m^2/g)	(S_{MIC}) (m^2/g)
MS-0	622	126
MS-20	691	129
MS-40	710	161
MS-60	712	142
SSs-40	205	3,7

Tabla 1: Área superficial específica (S_{BET}) y área correspondiente a microporos (S_{MIC}) obtenidas a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno para MS-0, MS-20, MS-40, MS-60 y SSs-40

En la Figura 4 se muestran los espectros FT-IR correspondientes a MS-0, MS-20, MS-40 y MS-60. En todos los casos se observan las bandas características de la sílice: una banda ancha entre 1220 y 1076 cm^{-1} , otra a 800 cm^{-1} y una tercera a 470 cm^{-1} . Estas señales se asignan al estiramiento asimétrico, estiramiento simétrico y vibración de los enlaces Si-O-Si, respectivamente. El agua que forma parte de la estructura de la sílice puede estar presente como agua de hidratación o protonada. En el primer caso, exhibe una banda a 3400 cm^{-1} mientras que en el segundo lo hace a 1620 cm^{-1} . Estas señales se asignan al estiramiento y torsión de grupos OH. La ausencia de las señales correspondientes a Pluronic P123 y agar, confirman la completa remoción de los mismos luego del proceso de calcinación. Los valores expuestos son coincidentes con los reportados en bibliografía [5].

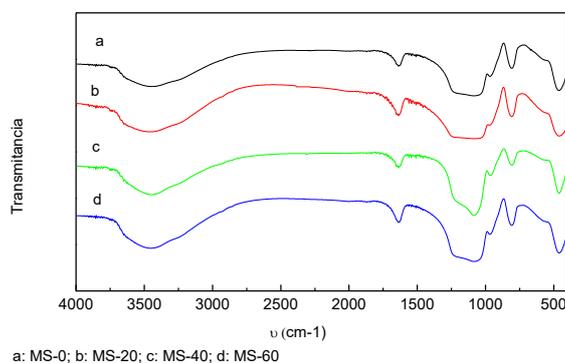


Figura 4: Espectro FT-IR de MS-0 (a), MS-20 (b), MS-40 (c), MS-60 (d)

Los espectros DRX obtenidos para las muestras MS-0, MS-20, MS-40 y MS-60 (Figura 5) presentan las características típicas de la sílice amorfa.

Las muestras MS-0 y MS-60 fueron sometidas a dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS). Los resultados se exhiben en la Figura 6, en la cual la intensidad dispersada se expresó como una función del vector de onda de dispersión $q = 4\pi/\lambda \cdot \sin(\theta/2)$, donde θ es el ángulo de dispersión y λ la longitud de onda de rayos X (0,15419 nm). Las posiciones de los picos de dispersión son característicos de un arreglo de poros hexagonal 2D (simetría P6mm). En ambas muestras se observa un primer máximo correspondiente a la existencia de orden mesoscópico con una separación interplanar de 105 Å.

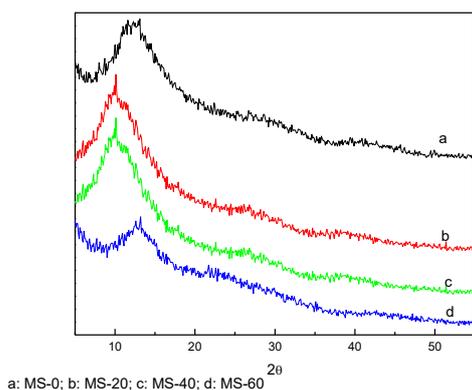


Figura 5: Espectro de DRX de MS-0 (a), MS-20 (b) MS-60 (d)

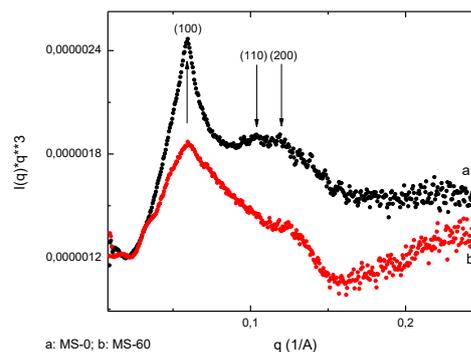


Figura 6: Espectro SAXS de MS-0 y MS-60

CONCLUSIONES

Se logró preparar esferas de sílice con una distribución uniforme de tamaños, con superficie externa lisa, mediante el método de goteo en aceite. A partir de los resultados de SAXS, vimos que el material se presenta con un arreglo de poros hexagonal 2D. Los estudios texturales permitieron establecer que las esferas SSs-40 presentaron una gran superficie específica debido a la presencia mayoritaria de mesoporos. Los resultados anteriormente mencionados muestran las excelentes cualidades del material sintetizado para su empleo como soporte para la inmovilización de heteropoliácidos.

REFERENCIAS

- [1] Y. Han, J. Choi, M. Tong, H. Kim, *Mater. Charact.*, 90 (2014) 31-39
- [2] M. Gorsd, G. Sathicq, G. Romanelli, L. Pizzio, M. Blanco, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 40 (2016) 294-302
- [3] The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications. Cap 4: Synthetic Self-Assembly Strategies and Methods, A. Zamboulis, O. Dautel, J.J.E Moreau
- [4] Y. Han, G. Hwang, H. Kim, B. Z. Haznedaroglu, B. Lee, *Chem. Eng. J.*, 259 (2015) 653-662
- [5] P. Hoo, A. Z. Abdullah, *Chem. Eng. J.*, (2014) 1385-8945