

NANOSFERAS MESOPOROSAS DE SÍLICE MODIFICADAS CON ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO

Alexis Sosa, Mirta Blanco, Luis Pizzio

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata-CCT La Plata, CONICET, Calle 47 N° 257, 1900, La Plata, Argentina.

alexisasosa@gmail.com

RESUMEN: Se prepararon nanoesferas de sílice mesoporosa (MSN) en fase acuosa/orgánica usando el método de plantillas de micelas. Los materiales obtenidos presentaron una alta área superficial, distribución de poros (DTP) estrecha y un tamaño de esferas regulables. Se observó que la variación de la concentración de estireno (EST) llevó principalmente a una modificación del diámetro medio de poros, mientras que la variación de la concentración de octano (OCT) implicó un cambio del tamaño de partícula. La impregnación de las MSN con ácido tungstofosfórico (TPA) no condujo a variación de las características morfológicas de los materiales, observándose que el TPA se encuentra bien distribuido sobre la superficie del soporte y que se mantiene su estructura Keggin intacta. Esto conduce a sólidos con características ácidas muy fuertes, aptos para su empleo futuro como catalizadores en reacciones ácidas.

PALABRAS CLAVE: Nanopartículas, sílice, mesoporos, ácido tungstofosfórico.

En la actualidad existe una gran diversidad de materiales silíceos mesoporosos sintetizados con distintas formas, tamaños y métodos [1], pero un desafío importante en estos tiempos es lograr controlar la morfología de la partícula y de sus poros, en la medida que sea posible [2,3]. Debido a que su estructura es ordenada, es térmicamente estable, inocua y barata, la sílice es apta para aplicaciones en una variedad de campos, como la catálisis [4], el transporte de drogas [5], las separaciones [6], entre otros. En este trabajo se plantea en primer término la preparación de MSN mediante el método de plantillas en fase acuosa/orgánica [3], mediante la condensación hidrolítica de tetraetilortosilicato (TEOS) y la polimerización en simultáneo de EST, catalizada por un aminoácido, usando octano como agente hidrofóbico y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como surfactante, removiéndose luego los compuestos orgánicos por calcinación. Se espera obtener propiedades texturales y morfológicas adecuadas para considerar a este material como un soporte de sólidos catalíticos y así fomentar rutas de síntesis eco-compatibles como las propuestas por la denominada Química Verde. En base a esto, lo que se propone es preparar y utilizar las MSN como soporte de heteropoliácidos (HPA) con estructura tipo Keggin, que poseen una diversidad de usos en el área de la catálisis. En este trabajo se impregnaron las MSN con ácido tungstofosfórico (TPA) con el objetivo de obtener sólidos con características ácidas fuertes, debido a las propiedades intrínsecas del TPA, de modo de lograr materiales aptos para su empleo futuro como catalizadores en reacciones ácidas catalizadas heterogéneamente, en reemplazo de los ácidos minerales utilizados comúnmente, como los ácidos sulfúrico, clorhídrico, nítrico, entre otros.

METODOLOGÍA

Síntesis de los soportes: En un procedimiento típico para preparar las partículas sílice/plantilla, se disolvió en primer término 0,35 g de CTAB en 108 ml de agua a 60 °C en un balón de tres bocas. Después que se obtuvo una solución clara, se añadió octano (32 ml), estireno (42 mg), lisina (0,08 g), TEOS (35,5 g) y ACVA (90,5 mg). La reacción se continuó durante 3 h en atmósfera de N₂ a 60 °C. Luego se detuvo el calentamiento

y se dejó enfriar la suspensión a temperatura ambiente, manteniendo en reposo durante 18 h y, posteriormente, se aisló el sólido por centrifugación (15000 rpm). Este material se lavó con etanol y finalmente se eliminó la plantilla mediante tratamiento térmico a 500 °C durante 3 h. Se prepararon muestras variando la cantidad de estireno en el rango 42-4,3 10³ mg, manteniendo constante la cantidad de ACVA, y en otras muestras se varió la relación entre las fases orgánica y acuosa, empleando relaciones volumétricas octano/agua entre 4 10⁻⁴ y 0,35, con el objeto de observar el efecto de las variables sobre las características de los materiales obtenidos.

Impregnación con ácido tungstofosfórico: Los experimentos se realizaron mediante impregnación en exceso de solución por contacto, a temperatura ambiente, de 0,7 g de soporte con 0,3 g de TPA disueltos en 3 ml de solución etanol-agua 50 % (v/v). Se dejó la solución y el soporte en contacto hasta que se evaporó el solvente y el sólido quedó seco. Luego se calcinó a 200 °C.

Caracterización de los sólidos: Las mediciones de adsorción/desorción de N₂ se llevaron a cabo a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020. Con los datos obtenidos se estimó el área superficial específica (S_{BET}), usando el modelo Brunauer-Emmett-Teller en el rango de presión relativa de 0,05 a 0,3, la distribución de poros mediante el método DFT y el diámetro medio de poros (Dp) mediante el método BJH. Se caracterizó la morfología y el tamaño de las MSN usando microscopía electrónica de barrido (SEM), llevada a cabo con un equipo Philips 505, y microscopía electrónica de transmisión (TEM) realizada en un equipo JEOL 100 CX II, con voltaje de aceleración 100 kV y rango de magnificación de 270000x a 450000x. De la información obtenida es posible estimar el tamaño de partículas. La estimación de acidez de los sólidos se efectuó mediante titulación potenciométrica, suspendiendo el sólido en acetonitrilo y titulando con solución de n-butilamina en acetonitrilo. La variación de potencial se midió con un pHmetro Hanna 211 y un electrodo de doble unión. Las especies presentes en las muestras preparadas se evaluaron utilizando análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), usando un equipo Bruker IFS 66 con pastillas de la muestra en KBr,

en el rango 400-4000 cm^{-1} , a temperatura ambiente. Las características estructurales se determinaron mediante difracción de rayos X (XRD), empleando un equipo Philips PW-1732, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$, filtro de Ni, 20 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión, barrido de 5 a 70° de 2θ y velocidad de barrido de 2°/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las micrografías SEM y TEM mostraron la morfología y el tamaño de las MSN preparadas, observándose que los materiales presentaron forma esférica con tamaño entre 24 y 32 nm, conformados a su vez por agrupamientos de nanopartículas de 5 nm. Se revelaron propiedades texturales importantes, como la existencia de esferas de sílice mesoporosa, establecida debido a que las isotermas de adsorción-desorción de N_2 son de Tipo IV, con un bucle de histéresis tipo H2 a presiones relativas elevadas (Figura N°1), y se observó una distribución bimodal de poros con dos máximos en 5 y 34 nm, valores en el rango de mesoporos según la clasificación de IUPAC. Sumado a esto, los sólidos sintetizados presentaron una alta área superficial específica. En la Tabla 1

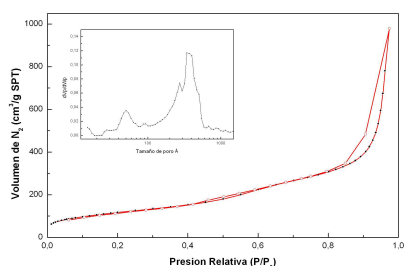


Fig. N°1 Isotherma adsorción-desorción y DTP (insertada) para la muestra N°3

se muestran los resultados obtenidos de muestras representativas. La variación de la relación OCT/ H_2O logra modificar el tamaño de las nanoesferas obtenidas, ya que el proceso se lleva a cabo dentro de la micela generada por el surfactante, alojando dentro de ésta al solvente orgánico. El cambio hecho en la concentración de estireno llevó a una modificación del diámetro medio de poros. Se supone que la hidrólisis del TEOS se produce simultáneamente a la polimerización del EST. Estas reacciones se llevan a cabo dentro de la micela, generándose una estructura compuesta de sílice/poliestireno. Luego, por calcinación se produce la remoción de los compuestos orgánicos, obteniéndose así la estructura mesoporosa, hecho corroborados en los espectros FT-IR de los materiales antes y luego del tratamiento térmico, en donde las bandas características del poliestireno no se observan luego de la calcinación. Por titulación potenciométrica con n-butilamina es posible estimar la fuerza de los sitios ácidos y el número de sitios ácidos. Se observó que la fuerza ácida de las sílices modificadas con TPA y las correspondientes calcinadas a 200 °C es notoriamente superior a la fuerza ácida de las MSN antes de impregnar pero, en paralelo, disminuye el número de sitios ácidos. Cabe comentar que la fuerza ácida de las muestras con TPA calcinadas es algo menor que la de las sin calcinar. La variación en las propiedades ácidas de la muestra impregnada puede ser atribuida a que la interacción electrostática del anión tungstofosfato con los grupos hidroxilo de la sílice puede dar lugar, por tratamiento térmico posterior a la impregnación, a eliminación de una molécula de agua y formación de enlaces Si-O-W, explicando así la reducción en los valores de acidez. El estudio de los sólidos por rayos X mostró diagramas bastante similares para todas las muestras preparadas. Se observó que la sílice presenta un pico ancho que se extiende entre 15 y 35° de 2θ indicativo de materiales

con estructura amorfa, sin detectar picos debidos a presencia de fases cristalinas. Por otra parte, los diagramas de las muestras impregnadas con TPA son similares al de la sílice correspondiente y no presentaron líneas de difracción asignables a TPA u otras fases cristalinas, indicando que el TPA se encuentra distribuido sobre la sílice como una fase no cristalina.

Tabla 1. Propiedades texturales por variación de EST u OCT

| MUESTRA | EST/ H_2O [mg/ml] | OCT/ H_2O [mg/ml] | S_{BET} [m^2/g] | D_p (nm) |
|---------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|---------------|
| 1 | 0,39 | 0,1 | 293 | 13,5 |
| 2 | 0,39 | 0,3 | 329 | 13,3 |
| 3 | 0,39 | 0,5 | 421 | 13,9 |
| 4 | 10 | 0,5 | 557 | 12 |
| 5 | 20 | 0,5 | 515 | 9,8 |
| 6 | 40 | 0,5 | 632 | 8,7 |

CONCLUSIONES

Se obtuvieron materiales basados en ácido tungstofosfórico impregnado en nanopartículas esféricas de sílice mesoporosa obtenidas en fase acuosa/orgánica mediante el método de plantillas, con excelentes propiedades texturales y con características ácidas muy fuertes, producto de mantenerse intacta la estructura Keggin del heteropolíácido. Esto permite presuponer que los mismos serán aptos para su uso como catalizadores en reacciones ácidas, específicamente en la obtención de compuestos orgánicos heterocíclicos.

REFERENCIAS

- [1] J. Yu, J.L. Shi, H.R. Chen, J.N. Yan, D.S. Yan. "Effect of inorganic salt addition during synthesis on pore structure and hydrothermal stability of mesoporous silica" *Micropor. Mesopor. Mater.* 46, **2001**, 153-162.
- [2] A.B.D. Nandiyanto, N. Hagura, F. Iskandar, K. Okuyama; "Design of a highly ordered and uniform porous structure with multisized pores in film and particle forms using a template-driven self-assembly technique" *Acta Mater.* 58, **2010**, 282-289.
- [3] A.B.D. Nandiyanto, S.-G. Kim, F. Iskandar, K. Okuyama; "Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters" *Micropor. Mesopor. Mater.* 120, **2009**, 447-453.
- [4] S. Ray, A. Bhaumik, M. Pramanik, R.J. Butcher, S.O. Yildirim, Ch. Mukhopadhyay; "Binary conjugate Brønsted-Lewis acid supported on mesoporous silica nanoparticles for the domino addition/elimination/addition and addition/elimination/addition/cyclization cascade" *Catal. Commun.* 43, **2014**, 173-178.
- [5] J. Tu, T. Wang, W. Shi, G. Wu, X. Tian, Y. Wang, D. Ge, L. Ren; "Multifunctional ZnPc-loaded mesoporous silica nanoparticles for enhancement of photodynamic therapy efficacy by endolysosomal escape" *Biomater.* 33, **2012**, 7903-7914.
- [6] Z. Mehraban, F. Farzaneh; "MCM-41 as selective separator of chlorophyll-a from β -carotene and chlorophyll-a mixture" *Micropor. Mesopor. Mater.* 88, **2006**, 84-90.