

SÍNTESIS DE MICROESFERAS NÚCLEO/CUBIERTA Y ESFERAS HUECAS DE SÍLICE PARA SU USO COMO SOPORTE DE HETEROPOLIÁCIDOS

Marina N. Gorsd, Luis R. Pizzio y Mirta N. Blanco

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 N° 257, 1900 La Plata, Argentina.

marinagorsd@conicet.gov.ar

RESUMEN: Se sintetizaron microesferas núcleo/cubierta poliestireno/silice y microesferas huecas de sílice empleando esferas de poliestireno (PS) como plantilla las cuales fueron recubiertas con sílice utilizando el método de Stöber modificado empleando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor. Para la obtención de las esferas huecas los sólidos fueron calcinados a 500 °C. Los materiales fueron impregnados mediante la técnica a *humedad incipiente* con ácido tungstofosfórico (TPA). Se observó por SEM un recubrimiento liso e uniforme de la capa de sílice de 100 nm de espesor determinada por TEM. Los sólidos presentaron isotermas de adsorción-desorción de N₂ tipo IV y una fuerza ácida superior a 400 mV. Además en los espectros FT-IR de los sólidos impregnados se observó la presencia del anión tungstofosfato con estructura Keggin.

PALABRAS CLAVE: esferas núcleo/cubierta, esferas huecas, sílice, ácido tungstofosfórico.

Los nanomateriales del tipo núcleo/cubierta han adquirido una gran importancia ya que tienen una alta funcionalidad y poseen propiedades fácilmente modificables ya sea cambiando la composición de los materiales que los componen o la relación núcleo/cubierta de los mismos. La combinación de los materiales que los componen pueden variar ampliamente. Pueden encontrarse núcleos inorgánico y cubiertas inorgánicas como SiO₂/TiO₂ o ZnO/TiO₂; también inorgánico/orgánico como Zr/PMMA o TiO₂/PS; orgánico/inorgánico siendo el núcleo PS y la cubierta SiO₂ o también PS/TiO₂. La elección del núcleo y la cubierta depende exclusivamente de la aplicación que se le dará a cada material [1]. Por su parte, la fabricación de materiales esféricos huecos presenta un interés que va en aumento debido a la versatilidad y potencial aplicación en los diferentes campos de la ciencia. Dentro de las aplicaciones se puede mencionar el almacenamiento y transporte de fármacos [2], reactores a escala nanométrica [3], diseño de catalizadores más eficientes [4], como ejemplos distintivos. El método más frecuente de preparación de esferas de sílice es la deposición del material deseado sobre una plantilla o la utilización de grupos funcionales específicos del núcleo-plantilla para inducir la formación de la capa, y así obtener un material conformado por un núcleo y una cubierta. Luego, si el material

que se pretende obtener es hueco, se remueve la plantilla que actúa como núcleo mediante calcinación y/o extracción con algún solvente orgánico, dependiendo de la composición del sistema. Pero la variedad de métodos de preparación de materiales esféricos huecos es tan extensa así como núcleos y cubiertas se han empleado [5].

METODOLOGÍA

Síntesis de los soportes: Una suspensión de esferas de PS, las cuales fueron sintetizadas siguiendo los lineamientos de trabajos previos [6], se colocaron en 30 ml de etanol absoluto, se sometieron a ultrasonido durante 10 min, con el fin de obtener una dispersión homogénea. Para el

recubrimiento con sílice de las plantillas se utilizó el método de Stöber modificado [7]. Se empleó como medio de reacción etanol, y se agregó 7 ml de TEOS como precursor de sílice, y 1 ml de hidróxido de amonio (28% p/p) como catalizador. La reacción de condensación se realizó a 50 °C con agitación permanente durante 24h. Luego de este tiempo, se separaron las esferas recubiertas mediante centrifugación y se lavaron varias veces con agua destilada, para remover residuos del surfactante. Posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente y luego en estufa durante 24 h. Para la obtención de las esferas huecas de sílice, la eliminación del núcleo de poliestireno se llevó a cabo calcinando a 500 °C. **Impregnación con ácido tungstofosfórico:** Para preparar los catalizadores, los ensayos se llevaron a cabo utilizando el método de impregnación a llenado de poros. En una placa de petri se colocó una cierta cantidad del soporte a impregnar, en forma de capa fina, luego se cubrió con una solución de TPA en etanol-agua, en relación 50:50 (v/v), de concentración adecuada para obtener 30 % (p/p) ó 60 % (p/p) de ácido tungstofosfórico (TPA) respecto de la masa de soporte a utilizar. Finalmente, se mantuvo a temperatura ambiente hasta sequedad total.

Caracterización de los sólidos: La morfología de las esferas poliestireno/sílice y las esferas huecas de sílice se caracterizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips Modelo 505. Las propiedades texturales de los sólidos fueron determinadas mediante las isotermas de adsorción y desorción N₂, para ello se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las muestras fueron previamente desgaseadas a 100 °C durante 2h. Los espectros FT-IR fueron determinados utilizando un equipo Bruker IFS 66 con pellets en KBr en un rango de longitud de onda de 400 a 4000 cm⁻¹. La fuerza ácida y el número de sitios ácidos en los catalizadores se estimaron mediante titulación potenciométrica con una solución 0,05 N de n-butilamina en acetonitrilo. La variación de potencial de electrodo se midió con un pHmetro Hanna 211 y un electrodo de doble unión.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1a se muestran las micrografías correspondientes al sólido núcleo/cubierta PS@SiTPA30, donde se observan microesferas de aspecto liso e uniforme, en la Figura 1b se presenta la micrografía del mismo material pero impregnado con 30% de TPA, se observó que el agregado de TPA no modificó la morfología esférica de los materiales. La Figura 1c muestra que ésta tampoco varió después que el sólido se calcinó a 200 °C (muestra PS@SiTPA30T200).

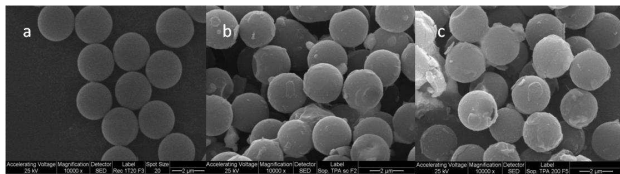


Figura 1. Micrografías SEM de los sólidos a) PS@Si, b) PS@SiTPA30 y c) PS@SiTPA30T200

Por otro lado, las microesferas huecas de sílice (@SiT500TPA30 y @SiT500TPA60), así como los sólidos núcleo/cubierta con un porcentaje de 60 % (p/p) de TPA (PS@SiTPA60 y PS@SiTPA60T200) presentaron aspectos morfológicos similares. Las propiedades texturales presentadas por estos materiales se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades texturales de los sólidos sintetizados

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _{MICRO} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	D _p (nm)
PS@Si	3	-	-	-	-
PS@SiTPA30	5	-	0.01	-	8.2
PS@SiTPA30T200	19	7	0.03	-	6.9
PS@SiTPA60	26	14	0.03	-	4.9
PS@SiTPA60T200	4	-	0.01	-	9.2
@SiT500	97	11	0.25	-	10.2
@SiT500TPA30	43	13	0.09	-	8.4
@SiT500TPA60	39	3	0.09	-	8.7

A partir de las curvas de titulación potenciométrica de los sólidos se pudo establecer que los mismos presentan sitios ácidos muy fuertes, con valores de E_i mayores a 400 mV para el caso de los sólidos con estructura núcleo/cubierta impregnados con 30% y 60% (p/p) de TPA. La fuerza ácida de los sólidos @SiT500TPA30 y @SiT500TPA60 resulto muy alta ya que el valor de E_i supera 750 mV, siendo el número de sitios ácidos para el último ligeramente mayor al de la muestra @SiT500TPA30, este leve

aumento podría deberse a la migración del TPA hacia el interior de las esferas huecas de sílice, teniendo en cuenta que el soporte @SiT500 tiene D_p de 10 nm y que la molécula de TPA tiene diámetro de 1 nm. La fuerza impulsora para difusión hacia el interior de la esfera hueca es mayor en el caso de la solución con más alta concentración de TPA, conduciendo así a que el número de sitios medibles por esta técnica sólo se incremente levemente. Además, los espectros FT-IR de los materiales núcleo/cubierta (PS@Si, PS@SiTPA30, PS@SiTPA30T200, PS@SiTPA60 y PS@SiTPA60T200) presentaron las bandas características de la sílice, el anión de TPA así como las bandas asignadas al PS. Para el caso de las esferas huecas las mismas presentaron las bandas correspondientes a la sílice y el TPA pero las bandas características del PS no se evidencian en el espectro, indicando la eliminación completa del polímero a 500 °C.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron microesferas de tipo núcleo/cubierta utilizando poliestireno como núcleo y sílice como cubierta y mediante calcinación a 500 °C se pudo obtener las microesferas huecas de sílice, las cuales fueron exitosamente impregnados con ácido tungstosfórico como pudo observarse mediante FT-IR, con características ácidas muy fuertes y propiedades texturales muy buenas. Todas estas características los hacen materiales óptimos para ser usados como catalizadores en reacciones de síntesis orgánica

REFERENCIAS

- [1] R.G. Chaudhuri, S. Paria, "Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications", *Chem. Rev.* 112, **2012**, 2373-2433.
- [2] D. Walsh, B. Lebeau, S. Mann, "Morphosynthesis of calcium carbonate (Vaterite) microsponges", *Adv. Mater.* 11, **1999**, 324-328.
- [3] H.G. Yang, H.C. Zeng, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, **2004**, 6056-6059.
- [4] H.P. Liang, H.M. Zhang, J.S. Hu, Y.G. Guo, L.J. Wan, C.L. Bai, "Pt hollow nanospheres: facile synthesis and enhanced electrocatalysts", *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, **2004**, 1540-1543.
- [5] F. Caruso, "Engineering of core-shell particles and hollow capsules", en *Nano-surface chemistry*, M. Rosoff, Ed. M. Dekker, New York, USA, **2001**, 505-525.
- [6] M. Gorsd, M.N. Blanco, L.R. Pizzio, "Synthesis of polystyrene microspheres to be used as template in the preparation of hollow spherical materials: study of the operative variables", *Procedia Mater. Sci.* 1, **2012**, 432-438.
- [7] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", *J. Colloid Interface Sci.* 26, **1968**, 62-69.