

## 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](mailto: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 N<sub>2</sub> 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 10<sup>3</sup> 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<sup>-4</sup> 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 N<sub>2</sub> 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<sub>BET</sub>), 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,

