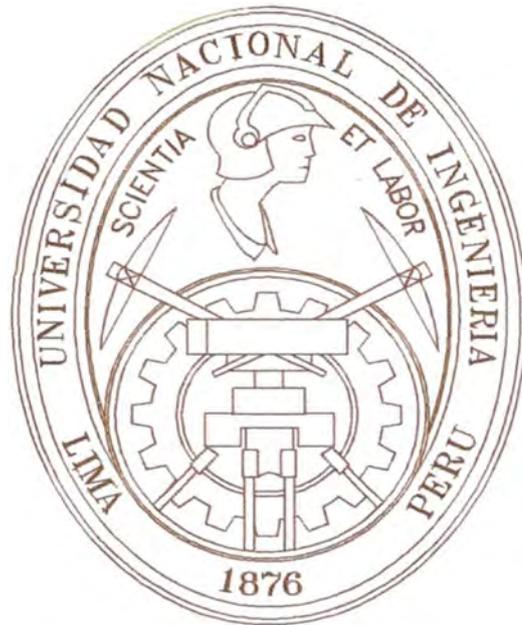


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**“OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE POR EL  
MÉTODO SOL-GEL”**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE  
LICENCIADO EN QUÍMICA**

**Noé Javier Morales Mendoza**

**LIMA – PERÚ**

**2009**

## **DEDICATORIA**

Dedico el presente trabajo a mis padres por su apoyo constante desde mi infancia, y que nunca dejaron que me rindiera.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a mi profesor asesor Dr. Hugo Alarcón Cavero por todas las horas impartidas y sus consejos durante la realización del presente trabajo, el cual sin su ayuda no hubiera logrado concluir.

A mis padres, familiares y hermanos, que me brindaron su apoyo siempre. A mis amigos Juan Montes de Oca, Junior Ñiquen y Rimachi Terres, con los que compartí largas hora de discusión sobre aspectos teóricos y prácticos de cada uno de nuestros experimentos.

Al profesor Alcides López quien tomó las fotos de mis muestras de sílice, con el Microscopio de Transmisión (TEM).

A mis amigos Amed, Zoila y Ricardo por su apoyo incondicional ante cualquier dificultad que se me presento.

# CONTENIDO

|   |    |
|---|----|
| <b>LISTA DE FIGURAS</b>                                   | 07 |
| <b>LISTA DE TABLAS</b>                                    | 10 |
| <b>RESUMEN</b>  | 11 |
| <b>INTRODUCCIÓN</b>                                       | 13 |
| 0.1. Antecedentes   | 14 |
| 0.2. Justificación de la Tesis                            | 16 |
| 0.3. Objetivos  | 16 |
| <b>CAPITULO 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>                 | 17 |
| 1.1. Proceso sol-gel                                      | 18 |
| 1.1.1. Ventajas del proceso sol-gel                       | 19 |
| 1.1.2. Limitaciones del proceso sol-gel                   | 20 |
| 1.2. Precursores  | 20 |
| 1.2.1. Hidrólisis   | 22 |
| 1.2.2. Condensación                                       | 23 |
| 1.2.3. Nucleación y crecimiento                           | 23 |
| 1.3. Doble Capa Eléctrica                                 | 25 |
| 1.3.1. Doble capa eléctrica en partículas coloidales      | 25 |
| 1.3.2. Potencial eléctrico de superficie $\psi_0$         | 26 |
| 1.3.3. Potencial de repulsión entre partículas coloidales | 28 |
| 1.3.4. Teoría DLVO  | 29 |
| 1.4. Hidrólisis   | 30 |
| 1.4.1. Efecto del solvente                                | 31 |
| 1.4.2. Formación de hidroxilo ligandos                    | 33 |
| 1.4.3. Formación de oxo ligandos                          | 34 |
| 1.4.4. Efecto de Catálisis                                | 34 |
| 1.4.4.1. Hidrólisis en catálisis ácida                    | 35 |

|   |   |    |
|---|---|----|
| 1.4.4.2.                                      | Hidrólisis en catálisis básica                                    | 36 |
| 1.4.5.  | Efecto estérico e inductivo                                       | 39 |
| 1.4.6.  | Transesterificación y reesterificación                            | 40 |
| 1.5.  | Condensación  | 41 |
| 1.5.1.  | Condensación por olación  | 41 |
| 1.5.2.  | Condensación por oxolación  | 42 |
| 1.5.3.  | Efecto de catálisis   | 43 |
| 1.5.3.1.                                      | Catálisis básica  | 44 |
| 1.5.3.2.                                      | Catálisis ácida   | 44 |
| <b>CAPITULO 2: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> |   | 48 |
| 2.1.  | Materiales y Equipos  | 49 |
| 2.2.  | Reactivos   | 49 |
| 2.3.  | Procedimientos  | 50 |
| 2.3.1.  | Estudio de la formación de sílice usando diferentes solventes     | 50 |
| 2.3.2.  | Efecto de la concentración de Tetraetoxisilano (TEOS)             | 50 |
| 2.3.3.  | Efecto de la concentración de NH <sub>4</sub> OH                  | 51 |
| 2.3.4.  | Efecto del pH de formación de las nanopartículas de sílice        | 52 |
| 2.3.5.  | Formación de nanopartículas de sílice 60nm                        | 52 |
| 2.3.6.  | Formación de nanopartículas de sílice con estabilización estérica | 52 |
| <b>CAPITULO 3: RESULTADOS</b>                 |   | 53 |
| 3.1.  | Estudio de la formación de sílice usando diferentes solventes     | 54 |
| 3.2.  | Efecto de la concentración de Tetraetoxisilano (TEOS)             | 57 |
| 3.3.  | Efecto de la concentración de NH <sub>4</sub> OH                  | 60 |
| 3.4.  | Efecto del pH de formación de las nanopartículas de sílice        | 63 |
| 3.5.  | Formación de nanopartículas de sílice 60nm                        | 64 |
| 3.6.  | Formación de nanopartículas de sílice con estabilización estérica | 65 |
| 3.7.  | Espectroscopia IR de las nanopartículas de sílice                 | 67 |

|  |    |
|--|----|
| <b>CAPITULO 4: <i>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</i></b>                      | 70 |
| 4.1. Estudio de la formación de sílice usando diferentes solventes     | 71 |
| 4.2. Efecto de la concentración de Tetraetoxisilano (TEOS)             | 74 |
| 4.3. Efecto de la concentración de NH <sub>4</sub> OH                  | 75 |
| 4.4. Efecto del pH de formación de las nanopartículas de sílice        | 77 |
| 4.5. Formación de nanopartículas de sílice 60nm                        | 77 |
| 4.6. Formación de nanopartículas de sílice con estabilización estérica | 78 |
| 4.7. Espectroscopia IR de las nanopartículas de sílice                 | 79 |
| <br>   |    |
| <b>CAPITULO 5: <i>CONCLUSIONES</i></b>                                 | 82 |
| <br>   |    |
| <b>CAPITULO 6: <i>RECOMENDACIONES</i></b>                              | 84 |
| <br>   |    |
| <b>ANEXOS</b>  | 86 |
| A.1. Sedimentación   | 87 |
| A.2. La ecuación de Stokes   | 88 |
| A.3. Difusión  | 89 |
| A.4. Equilibrio entre sedimentación y difusión                         | 91 |
| <br>   |    |
| <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>                                      | 93 |

# LISTA DE FIGURAS

## INTRODUCCIÓN

Fig. 0.1 Imagen de Microscopía de Trasmisión Electrónica (TEM) de (a) producto final y (b) amplificación de (a)

Fig. 0.2 Muestras de sílice coloidal, obtenidas en el sistema TEOS – Etanol

## CAPITULO 1

Fig. 1.1 Esquemática del proceso sol-gel

Fig. 1.2 Posibilidades del proceso sol-gel

Fig. 1.3 Alcóxido de silicio, insaturación: N-Z, N = n° de coordinación habitual, Z = carga formal

Fig. 1.4 Diagrama de fases del sistema tricomponente: TEOS, Agua, Alcohol

Fig. 1.5 Velocidades de nucleación y crecimiento, modelo de La Mer

Fig. 1.6 Doble capa eléctrica en partículas coloidales

Fig. 1.7 Condiciones para que ocurra la repulsión electrostática entre partículas coloidales

Fig. 1.8 Variación de la energía total de interacción entre partículas coloidales

Fig. 1.9 Microscopía de Trasmisión Electrónica (TEM) de partículas de sílice (TEOS: agua: amoníaco relación molar = 0.2: 1: 0.2)

Fig. 1.10 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) de partículas de sílice obtenidas con una relación molar de Agua : TEOS : Amoníaco : Etanol 1 : 4 : 6 :6

Fig. 1.11 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) de partículas de sílice obtenidas con una relación molar de Agua : TEOS : Amoníaco : Etanol 1 : 4 : 6 : 24

Fig. 1.12 Tiempo de gelación vs pH, para la hidrólisis del TEOS en medio ácido ( $r = 4$ )

Fig. 1.13 Tiempo de gelación vs pH, para la hidrólisis del TEOS en medio básico ( $r = 4$ )

Fig. 1.14 Concentración relativa del agua vs tiempo de duración de la hidrólisis

Fig. 1.15 Efecto inductivo sobre el átomo de silicio

Fig. 1.16 Especies de sílice presente a diferentes pH

Fig. 1.17 Tiempo de gelación vs pH del agua para la hidrólisis del TEOS usando diferentes ácidos como catalizador

Fig. 1.18 Medida de la velocidad de condensación del TEOS, usando diferentes ácidos como catalizadores.

Fig. 1.19 Velocidad de hidrólisis, condensación y redisolución del TEOS

### **CAPITULO 3**

Fig. 3.1 Velocidades de formación de las nanopartículas de sílice

Fig. 3.2 Soles de sílice obtenidos usando diferentes solventes después de una semana de ser sintetizadas

Fig. 3.3 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con a) y b)  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M; c)  $\text{NH}_4\text{OH}$  3M

Fig. 3.4 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Etanol con a)  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M; b) y c)  $\text{NH}_4\text{OH}$  3M

Fig. 3.5 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente 2-Propanol con a) y b)  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M; c)  $\text{NH}_4\text{OH}$  3M

Fig. 3.6 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente 1-Butanol con a)  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M; b)  $\text{NH}_4\text{OH}$  3M

Fig. 3.7 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M y TEOS 0.05M

Fig. 3.8 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M y TEOS 0.10M

Fig. 3.9 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M y TEOS 0.15M

Fig. 3.10 Soles de sílice usando diferentes concentraciones de TEOS y  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M a) Después de 1 día y b) Después de una semana

Fig. 3.11 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con  $\text{NH}_4\text{OH}$  8M y TEOS 0.05M

Fig. 3.12 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con  $\text{NH}_4\text{OH}$  5M y TEOS 0.05M

Fig. 3.13 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con  $\text{NH}_4\text{OH}$  3M y TEOS 0.05M

Fig. 3.14 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M y TEOS 0.05M

Fig. 3.15 Soles de sílice obtenidos usando como solvente metanol y TEOS 0.05M con diferentes concentraciones  $\text{NH}_4\text{OH}$  a) Después de 1 día y b) Después de una semana

Fig. 3.16 Serie de tubos a diferentes pH. El pH aumenta de derecha a izquierda.

Fig. 3.17 Variación del tiempo de gelación vs pH

Fig. 3.18 Nanopartículas de sílice con un tamaño aproximado de 60nm

Fig. 3.19 Nanopartículas de sílice usando PVP 1%

Fig. 3.20 Nanopartículas de sílice usando PVP 0.3%

Fig. 3.21 Forma detallada de las nanopartículas de sílice usando PVP 0.3%

Fig. 3.22 Nanopartículas de sílice usando PVP 0%

Fig. 3.23 Espectroscopía FTIR del óxido de silicio obtenido

Fig. 3.24 Espectroscopía FTIR del PVP

Fig. 3.25 Espectroscopía FTIR del óxido de silicio obtenido usando PVP

## **CAPITULO 4**

Fig. 4.1 Estructura del PVP y su unión con sílice

Fig. 4.2 Interacción del PVP con las nanopartículas de sílice a) bajas concentraciones y b) altas concentraciones

Fig. 4.3 Silanoles geminales y aislados

## **ANEXOS**

Fig. A.1 Fuerzas actuando en una partícula esférica debido a) solo la gravedad y b) gravedad y la viscosidad del medio

Fig. A.2 Sistema en el cual la gravedad tiende a llevar las partículas hacia  $-x$  y la difusión hacia  $+x$

# LISTA DE TABLAS

## CAPITULO 1

TABLA N° 1.1 Propiedades Físicas de Tetraalcoxisilanos Comunes

TABLA N° 1.2 Carga Parcial  $\delta(M)$  de algunos metales, en alcóxidos

TABLA N° 1.3 Tiempo de gelación y pH de la solución empleando diferentes catalizadores

TABLA N° 1.4 Constante de velocidad  $k$  para la hidrólisis ácida de tetraalcoxisilanos  $Si(RO)_4$  a 20°C

TABLA N° 1.5 Constantes de velocidad para la hidrólisis ácida de alcoxiatoxisilanos  $Si(RO)_{4-n}(OC_2H_5)_n$  a 20°C

## CAPITULO 2

TABLA N° 2.1 Cantidades de reactivos usada para obtener nanopartículas de sílice con diferentes alcoholes

TABLA N° 2.2 Cantidades de reactivos usada para obtener nanopartículas de sílice variando la concentración de TEOS

TABLA N° 2.3 Cantidades de reactivos usada para obtener nanopartículas de sílice variando la concentración de  $NH_4OH$

## CAPITULO 3

TABLA N° 3.1 Tiempo de gelación vs pH

## CAPITULO 4

TABLA N° 4.1 Solubilidad de Alcoholes en agua a 25°C

# RESUMEN

En la actualidad existe un gran desarrollo en el campo de la nanotecnología, el cual ha impulsado diferentes campos de estudio como la medicina, la electrónica, la catálisis, la industria textil, el tratamiento y remediación de aguas, etc. Las nanopartículas de sílice pueden ser aplicadas en biología, farmacología, como encapsulador de metales, óxidos y/o fármacos que permiten estabilizar estos materiales y protegerlos del medio ambiente, sin alterar sus propiedades.

El presente trabajo se encuentra enmarcado en la síntesis de nanopartículas de sílice por el método sol-gel en medio no acuoso, en este trabajo se obtuvieron nanopartículas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) utilizando diferentes alcoholes como solvente (metanol, etanol, 2-propanol y 1-butanol), con el objeto de estudiar la influencia del solvente en la síntesis. Los resultados más relevantes en cuanto a menor tamaño y monodispersidad de las nanopartículas formadas, fueron cuando se utilizó al metanol como solvente con Tetraetilortosilicato [TEOS] con una concentración de 0.2M, hidróxido de amonio [ $\text{NH}_4\text{OH}$ ] con una concentración de 1M y agua [ $\text{H}_2\text{O}$ ] con una concentración de 10M. Obteniéndose nanopartículas de sílice con un diámetro entre 100 – 160nm con poca aglomeración entre ellas, que fue medido por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se hizo el seguimiento de la reacción mediante espectrometría UV, comprobándose que la velocidad de reacción no depende del solvente (alcohol) utilizado, pero si depende de la concentración de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) usado en la síntesis.

Se estudió también la influencia de la concentración de TEOS en la síntesis de las nanopartículas, para lo cual se varió su concentración desde 0.05M hasta 0.15M, con [ $\text{NH}_4\text{OH}$ ]=1M y [ $\text{H}_2\text{O}$ ]=10M. Como resultado se observó que al usar una mayor concentración de TEOS las nanopartículas formadas son menos estables al proceso de coagulación, tendiendo a precipitar en pocos días.

Se realizaron pruebas variando la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , lo que ayudó a obtener nanopartículas de sílice menos aglomeradas, lo que está directamente relacionado con

el espesor de la doble capa eléctrica de las partículas. Estos resultados se lograron usando  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  con una concentración 1M. Al continuar disminuyendo la concentración de hidróxido de amonio, hasta un  $\text{pH} < 10$ , dio como resultado la formación de geles en lugar de partículas, por lo que se trabajó a un  $\text{pH} > 11$ . A partir de estas pruebas y con los resultados obtenidos respecto a la concentración de reactivos, se obtuvieron nanopartículas de sílice de un diámetro promedio de 60nm usando como solvente metanol y TEOS 0.05M y  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M. Con el fin de obtener nanopartículas de sílice monodispersas se utilizó como surfactante al polivinilpirrolidona (PVP) que es un polímero no iónico, con el cual se obtuvieron muy buenos resultados (partículas bastante monodispersas y de menor tamaño) al trabajarse con una concentración de 0.3% de PVP.

Se caracterizaron las partículas por FTIR, donde se identificaron los picos correspondientes al óxido de silicio (o sílice) a  $500\text{cm}^{-1}$ ,  $800\text{cm}^{-1}$  y  $1050 - 1300\text{cm}^{-1}$ , además de picos correspondientes a  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1630\text{cm}^{-1}$ ) y grupos silanol ( $952$  y  $2600 - 3730\text{cm}^{-1}$ ). Todas las muestras de sílice obtenidas fueron amorfas, esto se comprobó usando Difracción de electrones.

# **INTRODUCCIÓN**

## 0.1. ANTECEDENTES

La nanotecnología es un campo de las ciencias aplicadas dedicado al control y manipulación de la materia a una escala menor que un micrómetro, es decir, a nivel de átomos y moléculas. Lo más habitual es que tal manipulación se produzca en un rango de entre uno y cien nanómetros. Las nanotecnologías dan beneficios de todo tipo, desde aplicaciones médicas (encapsulamiento de “biocells”<sup>1</sup>), hasta propiedades ópticas (recubrimientos de vidrios ópticos<sup>2</sup>). Para comprender el potencial de esta tecnología es clave saber que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica, lo cual se debe a efectos cuánticos. La conductividad eléctrica, el calor, la resistencia, la elasticidad, la reactividad, y sobre todo la relación superficie - volumen que se incrementa de manera exorbitante, haciendo posible una gran infinidad de aplicaciones.

Uno de los compuestos más estudiados en este campo es la sílice. El silicio es parte del grupo 14 de la tabla periódica de los elementos, formando parte del grupo del carbono, por lo que cuenta con los estados de oxidación 2 y 4. Es el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre (28% en peso) después del oxígeno. Debido a su gran abundancia y por su bajo costo se ha incentivado para obtener nuevos materiales. Una de las formas más comunes en la que el silicio se presenta en la superficie terrestre, es el **óxido de silicio** (llamado comúnmente **sílice**)  $\text{SiO}_2$ .

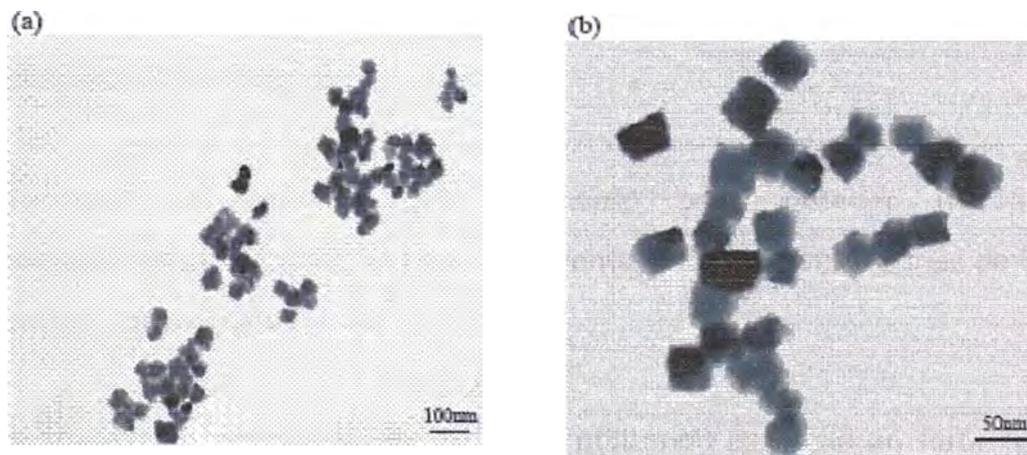
En el presente trabajo se obtuvieron nanopartículas de óxido de silicio por el método sol-gel; este método usado para obtener óxidos de diferentes metales y no metales a baja temperatura, es más ventajoso que los métodos clásicos (precipitación, pirolisis, entre otros) debido a que los óxidos obtenidos son de menor tamaño, con una pequeña distribución de tamaños y una amplia variedad de sus formas, además de que pueden ser obtenidos con elevada pureza usando precursores orgánicos tales como los alcóxidos.

Las nanopartículas de óxido de silicio pueden ser usadas como soporte de catalizadores con propiedades magnéticas como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )<sup>3</sup>, este nuevo material puede ser usado en el área de la catálisis, electrónica y medicina. Así mismo el

SiO<sub>2</sub> puede ser usado en óptica, soporte de otros óxidos metálicos, substratos electrónicos, aisladores eléctricos, aisladores térmicos y sensores de humedad<sup>9</sup>. Las propiedades de la sílice en algunos de estos productos son sensibles al tamaño y la distribución de sus partículas.

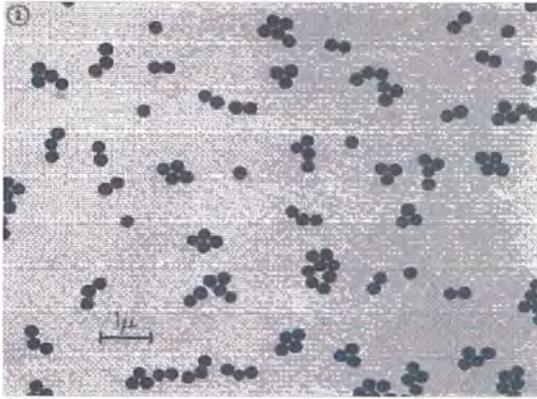
Se puede mencionar algunos trabajos de sílice por el método sol-gel, por ejemplo la obtención de películas de SiO<sub>2</sub> conteniendo Ni usando como precursor al tetraetoxisilano (TEOS)<sup>4</sup>. La solución precursora fue obtenida utilizando TEOS, etanol y agua en una relación de 1: 4: 11,7 respectivamente. Se obtuvieron materiales de NiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y Ni-SiO<sub>2</sub> con propiedades ópticas interesantes (los compuestos mostraban bandas de absorción alrededor de 440nm características del Ni<sup>2+</sup> en posición octaédrica).

En otro trabajo se obtuvieron nanocubos de sílice<sup>5</sup> por el método sol-gel (Fig. 0.1), a través de una hidrólisis del tetraetoxisilano (TEOS) en una mezcla de etanol, amoníaco, agua y ácido tartárico, para sintetizar finalmente formas cúbicas de SiO<sub>2</sub>, debido posiblemente a la aplicación de ácido tartárico.



**Fig. 0.1** Imagen de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) de (a) producto final y (b) amplificación de (a)

En los trabajos de Stöber<sup>6</sup> (Fig. 0.2), presenta a nanopartículas de sílice obtenidas en medio básico usando como reactivo de partida diferentes alcóxidos de silicio obtenidos a partir de diferentes alcoholes (etanol, propanol, etc.) que tuvieron un tamaño menor a 0.2µm para el sistema TEOS – Etanol.



**Fig. 0.2** Muestras de sílice coloidal, obtenidas en el sistema TEOS - Etanol

## 0.2. JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS

Este trabajo de investigación se busca obtener nanopartículas de sílice por el método sol-gel en medio no acuoso para ser aplicado en biología, farmacología, como encapsulador de metales, óxidos y/o fármacos que permiten estabilizar estos materiales y protegerlos del medio ambiente.

## 0.3. OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son:

1. Sintetizar nanopartículas de sílice por el método sol-gel no acuoso usando diferentes alcoholes como solvente.
2. Encontrar el método más adecuado para obtener nanopartículas monodispersas de sílice, el tipo de solvente, y las concentraciones de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y tetraetilortosilicato (TEOS).
3. Estabilizar las nanopartículas de sílice, utilizando para ello un surfactante, por un proceso de estabilización estérica.

# **CAPITULO 1**

## **REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

## 1.1. PROCESO SOL-GEL

El proceso sol-gel consiste en la obtención de un sol de óxidos inorgánicos, su gelificación y la eliminación del solvente mediante un proceso térmico, formando óxidos de elevada pureza (Fig. 1.1). El método sol-gel ha sido usado comercialmente desde 1930, pero no fue sino hasta 1970, cuando se mostró que los monolitos del gel se podrían transformar en óxidos. Es posible modificar el tamaño, la estructura y las propiedades del óxido obtenido modificando el pH, los precursores, el solvente, etc. Los materiales obtenidos por el método sol-gel tienen usos diversos, en óptica, electrónica, sensores de gases<sup>7</sup>, sensores de fármacos<sup>8</sup>, entre otros.

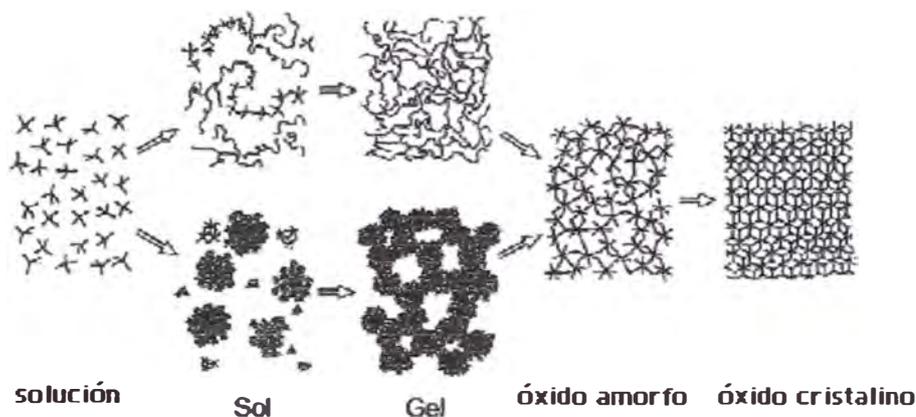


Fig. 1.1 Esquemática del proceso sol-gel

En un proceso sol-gel típico, los precursores son mezclados formando una solución y a través de reacciones de hidrólisis y de condensación se conectan unos con otros para formar el sol. Entonces las partículas condensan en una nueva fase, el gel, dependiendo de las condiciones de la reacción el gel puede ser de naturaleza polimérico o particulado.

Los principales tipos de materiales que se obtienen por el proceso sol-gel se presentan en la fig. 1.2:

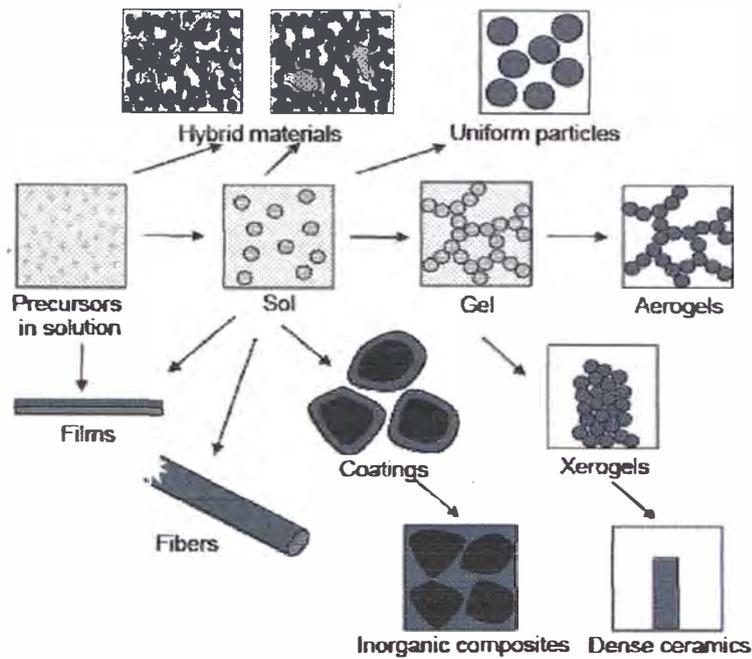


Fig. 1.2 Posibilidades del proceso sol-gel

### 1.1.1. VENTAJAS DEL PROCESO SOL-GEL<sup>9</sup>

El proceso sol-gel presenta algunas ventajas como son:

- Las temperaturas para la obtención son bajas, frecuentemente temperatura ambiente, así la degradación térmica de las especies es minimizada.
- Es posible la obtención de productos altamente puros.
- Precursores tales como alcóxidos y mezclas de alquil/alcóxidos son frecuentemente volátiles y fácil de purificar.
- Disminuye la contaminación, debido a que el sólido coloidal está disperso en su medio líquido, disminuye la eventual dispersión de partículas.
- Es fácilmente controlable la cinética del proceso, debido a la baja temperatura a la cual se desarrolla.
- El tamaño, la forma y el crecimiento de las partículas puede ser controlada. Además permite la fácil obtención de óxidos mixtos. Las partículas obtenidas por este método son generalmente del orden de 1 – 1000nm.
- Un gran control de la agregación de las partículas y gran estabilidad en el tiempo, frecuentemente por años.
- En el caso de óxidos múltiples, una buena dispersión de los cationes a pequeña escala.

- Reversibilidad de algunos sistemas sol-gel, las cuales permiten hacer modificaciones.

### 1.1.2. LIMITACIONES DEL PROCESO SOL-GEL<sup>9</sup>

- Algunos de los precursores son costosos y sensibles a la humedad, limitando la producción a gran escala.
- Los tiempos requeridos son largos, especialmente cuando es necesario realizar el envejecimiento, secado y sinterizado.

## 1.2. PRECURSORES

Es la especie química que contiene al metal M, a partir de la cual se forma el sol inorgánico<sup>10</sup>, existen los siguientes grupos de precursores:

Sales metálicas:  $M_mX_n$

$SnCl_4, SiCl_4$

Alcóxidos:  $M(OR)_m$

$Ti(O-CH(CH_3)_2)_4, TEOS \equiv Si(OEt)_4$

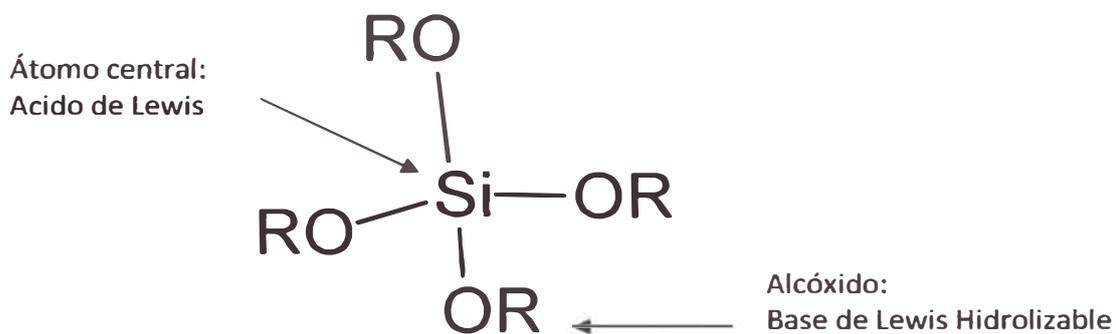


Fig. 1.3 Alcóxido de silicio, insaturación:  $N-Z$ ,  $N = n^\circ$  de coordinación habitual,  $Z =$  carga formal

Los alcóxidos de los metales son precursores, debido a que reaccionan rápidamente con el agua, reacción de hidrólisis (reemplazo de grupos OR por grupos OH), la unión de moléculas total o parcialmente hidrolizadas se denomina condensación<sup>11</sup>.

El solvente a utilizar depende del tipo de precursor a emplear. Si se usa como precursor a las sales metálicas, el solvente más adecuado es el agua debido a su gran facilidad para disolver sales. Si se utiliza como precursor a un alcóxido es necesario un solvente orgánico, generalmente es el mismo alcohol del cual provino el alcóxido<sup>10</sup>.

**TABLA N° 1.1 Propiedades Físicas de Tetraalcoxisilanos Comunes**

| Nombre   | MW    | bp  | $n_D(20^\circ)$ | $d(20^\circ)$ | $\eta$ (cstks) | Momento Dipolar | Solubilidad |
|--|-------|-----|-----------------|---------------|----------------|-----------------|-------------|
| $\begin{array}{c} \text{MeO} \quad \text{OMe} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{MeO} \quad \text{OMe} \\ \text{Si}(\text{OC}(\text{H}_3)_4) \end{array}$ tetramethoxysilane TMOS   | 152.2 | 121 | 1.3688          | 1.02          | 5.46           | 1.71            | alcoholes   |
| $\begin{array}{c} \text{EtO} \quad \text{OEt} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{EtO} \quad \text{OEt} \\ \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \end{array}$ tetraethoxysilane TEOS  | 208.3 | 169 | 1.3838          | 0.93          | —              | 1.63            | alcoholes   |
| $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \text{Si}(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4 \end{array}$ tetra- <i>n</i> -propoxysilane | 264.4 | 224 | 1.401           | 0.916         | 1.66           | 1.48            | alcoholes   |
| $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \text{Si}(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_4 \end{array}$ tetra- <i>n</i> -butoxysilane  | 320.5 | 115 | 1.4126          | 0.899         | 2.00           | 1.61            | alcoholes   |
| $\text{(MeO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}$ tetrakis(2-methoxyethoxy) silane   | 328.4 | 179 | 1.4219          | 1.079         | 4.9            | —               | alcoholes   |

Los tetraalcoxisilanos son los precursores más comunes usados en el proceso sol-gel para la obtención de sílice, por ejemplo el tetraetoxisilano  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  y tetrametoxisilano  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , que se abrevian como TEOS y TMOS respectivamente. Otros tetraalcoxisilanos son mostrados en la TABLA 1.1, así como sus propiedades físicas<sup>11</sup>.

En particular el TEOS fue el reactivo de partida que se usó en este trabajo. El diagrama de fases del sistema tricomponente<sup>11</sup>: TEOS – Alcohol – Agua se muestra en la fig. 1.4, el alcohol como sabemos ayuda a que el TEOS y el agua puedan mezclarse sin que ocurra separación de fases, este diagrama da a conocer las cantidades de agua y TEOS en las cuales se puede trabajar sin que ocurra este fenómeno.

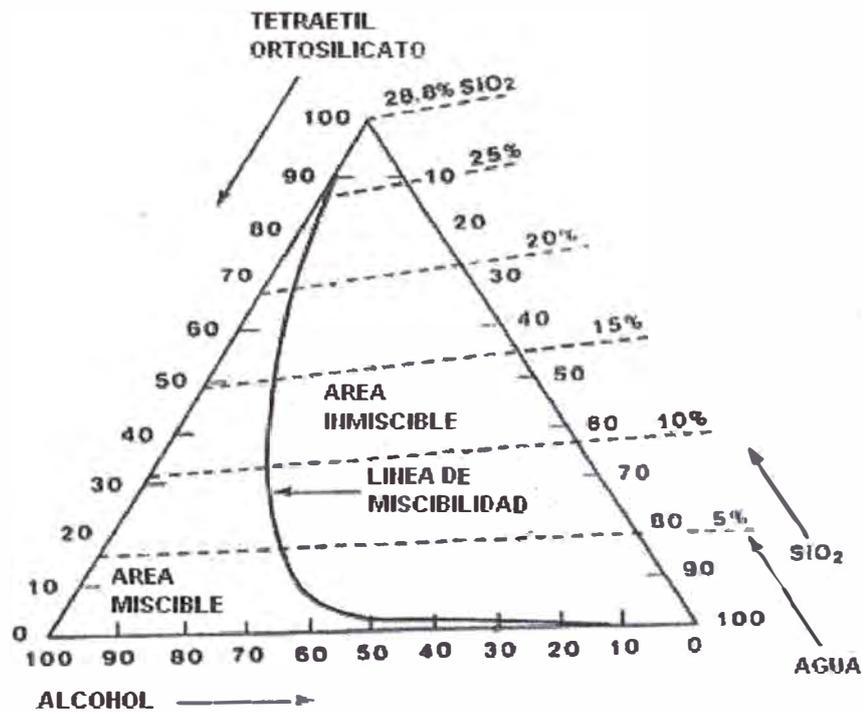


Fig. 1.4 Diagrama de fases del sistema tricomponente: TEOS, Agua, Alcohol

### 1.2.1. HIDRÓLISIS

La hidrólisis se define como el reemplazo de los grupos alcóxido (OR) por grupos hidroxilo (OH), obteniéndose como el producto final de la hidrólisis para el TEOS, el ácido monosilícico  $\text{Si(OH)}_4$ <sup>10</sup>:



Los pasos que se originan en la formación de un sol de sílice son<sup>12</sup>:



Asimismo, el proceso de hidrólisis depende de<sup>10</sup>:

- La naturaleza del grupo alcóxido.
- La naturaleza del solvente.
- La concentración de cada especie.
- La relación molar del agua y el alcóxido  $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{alk}]$ .
- La temperatura.

### 1.2.2. CONDENSACIÓN

La condensación ocurre con la pérdida de alcohol o de agua según las reacciones (1.3 y 1.4). Uno de los factores importantes por controlar es: el  $\text{CO}_2$  proveniente del aire, el cual puede generar iones bicarbonato, en presencia de elementos alcalinos, el cual modifica los productos del proceso de polimerización<sup>11</sup>.

### 1.2.3. NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO<sup>10</sup>

Los precursores en el proceso sol-gel pasan por una serie de cambios a través de reacciones de nucleación y crecimiento, para dar lugar a la formación de una fase sólida.

hidrólisis  $\Rightarrow$  condensación  $\Rightarrow$  nucleación  $\Rightarrow$  crecimiento

Los precursores pasan por un primer estado en la solución, en la cual reaccionan según las condiciones de pH, temperatura, etc., para dar lugar a complejos con ligandos  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  y con los aniones presentes en la solución. Luego, reaccionarán entre ellos para dar lugar a complejos polinucleares y especies poliméricas.

A medida que cambian las condiciones del sistema, aparecen embriones en la solución como resultado de las reacciones (nucleación), que corresponden al aumento en la concentración del soluto, favoreciendo la aparición de una fase sólida en el sistema. Cuando estos embriones crecen, dan lugar a la aparición de núcleos (crecimiento), construyéndose la estructura de la fase sólida.

El modelo de La Mer<sup>10</sup> representa las etapas de nucleación y crecimiento.

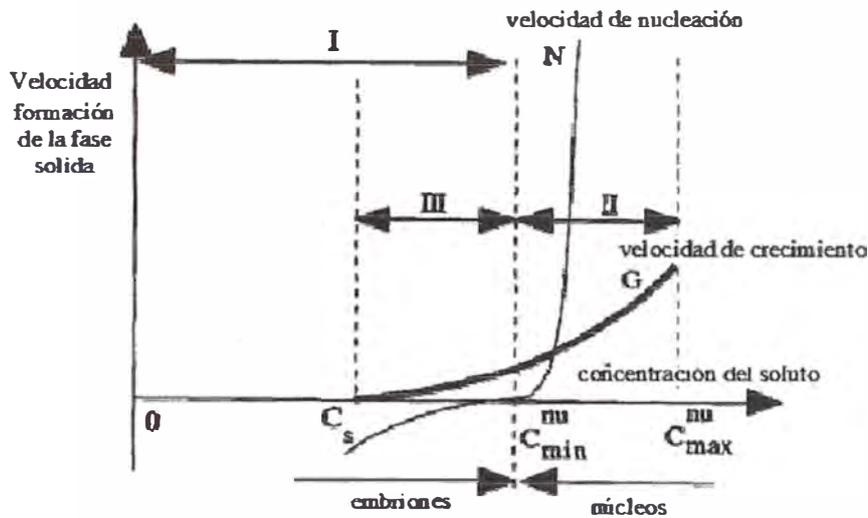


Fig. 1.5 Velocidades de nucleación y crecimiento, modelo de La Mer

La velocidad de crecimiento G y de nucleación N están en función de la concentración C del soluto (complejo en solución), el cual será el resultado de la hidrólisis y condensación de los precursores. La velocidad de crecimiento es mayor que cero por encima del límite de solubilidad  $C_s$ , mientras que para que ocurra la nucleación, se requiere una mínima concentración de supersaturación  $C_{min}^{nu} > C_s$ . La nucleación ocurre en la región II, así como también el crecimiento. Si G es relativamente pequeña en comparación con N, es posible mantener C por encima de  $C_{min}^{nu}$  por un tiempo considerable para que los núcleos se puedan formar mientras no se produzca un crecimiento apreciable. En la región III la nucleación se debe dar en un corto periodo de tiempo, una vez nucleado se debe disminuir la concentración del soluto por debajo de  $C_{min}^{nu}$  pero mantenerla por encima de  $C_s$ , para que solo el crecimiento proceda.

Así mismo definiremos unos términos que iremos usando a lo largo del presente trabajo:

**Coalescencia:** proceso por el cual dos o más partículas pequeñas diferentes se mezclan para formar una sola de mayor tamaño, en este proceso el área superficial total disminuye.

**Floculación:** proceso por el cual dos o más partículas similares se agrupan, pero no se mezclan por lo que no dan una nueva fase. En la floculación no se reduce el área superficial total.

**Ostwald ripening:** Disolución de las partículas pequeñas a favor de las más grandes que crecen en forma uniforme.

**Coarsening:** Es una reducción del área interfacial de las regiones de alta curvatura hacia regiones de baja curvatura.

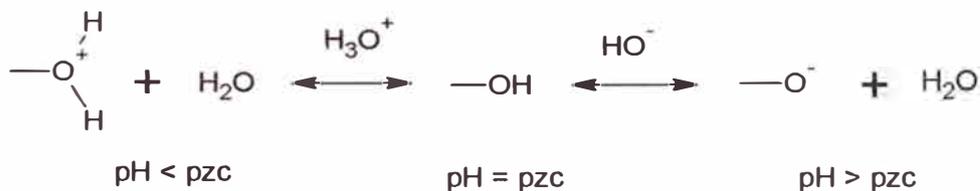
### 1.3. DOBLE CAPA ELÉCTRICA

#### 1.3.1. DOBLE CAPA ELÉCTRICA EN PARTÍCULAS COLOIDALES<sup>7,13</sup>

Cuando partículas sólidas son dispersadas en un medio líquido, el cual contiene un electrolito, algunos iones son adsorbidos preferentemente en la superficie de las partículas. Es decir, la superficie de estas partículas llevan una densidad de carga eléctrica fijada a ella, la superficie de estas partículas lleva un potencial eléctrico  $\Psi_0$ .

Los iones adsorbidos por las partículas son denominados “iones determinantes”, generalmente  $H^+$  y  $OH^-$  para óxidos, debido a esto el pH del medio es muy importante.

Los óxidos son caracterizados por un pH en el cual las partículas no están cargadas, conocido como “punto de carga cero” (o pzc), de donde se tiene que:



Cuando un campo eléctrico es aplicado al sol, las partículas coloidales tienden a moverse a favor o en contra del campo, determinándose a través de experimentos que los contraiones más cercanos a la partícula se mueven con él.

Se define el potencial zeta “ $\zeta$ ” como el potencial eléctrico de la superficie de corte del líquido moviéndose electrostáticamente junto con la partícula, del líquido inmóvil. Así mismo el punto isoeléctrico (iep) es definido con el pH donde la movilidad de las partículas es cero, es decir cuando el  $\zeta = 0$ .

Los iones en el medio líquido que no son adsorbidos en las partículas son denominados “iones indiferentes” o “no determinantes”

Los iones con una carga opuesta a los iones adsorbidos por la partícula son denominados “contraiones”

Iones que tienen el mismo signo que los iones adsorbidos son denominados “coiones”.

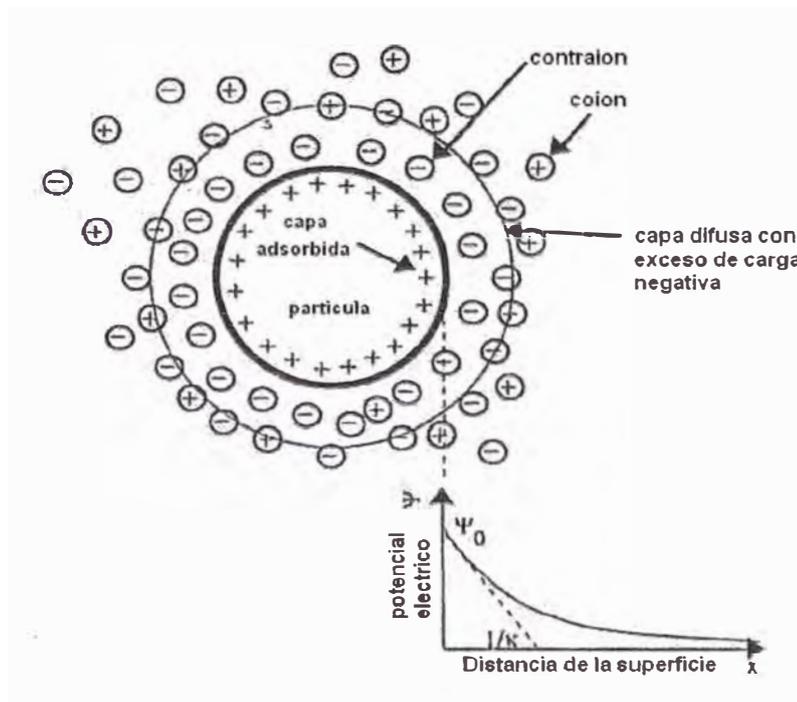


Fig. 1.6 Doble capa eléctrica en partículas coloidales

### 1.3.2. POTENCIAL ELÉCTRICO DE SUPERFICIE $\Psi_0$ <sup>13</sup>

Varios modelos han desarrollado descripciones del potencial eléctrico  $\Psi(x)$  en el líquido que rodea a la partícula. El potencial eléctrico en la superficie  $\Psi_0$  es considerado constante para un pH dado. La ecuación de Nertz no da una buena aproximación para el cálculo de  $\Psi_0$ , adoptando la convención de que el potencial

eléctrico  $\Psi(x)$  es cero en el pzc, un punto en el cual la concentración del ión está dada por  $C_{pzc}$ , de este modo la ecuación de Nerst es:

$$\Psi_0 = \frac{kT}{e} \ln \frac{c}{c_{pzc}} = \frac{2.303RT}{F} \log \frac{c}{c_{pzc}} \quad (1.5)$$

Además el potencial eléctrico a una distancia  $x$  de la superficie  $\Psi(x)$  junto a las condiciones de frontera se tiene:

$$\Psi = \Psi_0 \text{ en } x = 0$$

$$\Psi = 0 \text{ en } x = \infty$$

Del estudio de varios modelos combinados con la aproximación de Debye Hückel se llega a la siguiente relación:

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (1.6)$$

Del hecho, que el potencial eléctrico es gradualmente atenuado tanto como la distancia  $x$  se incrementa,  $\kappa^{-1}$  da una medida de la rapidez de esta atenuación, además de tener dimensiones de distancia, denominado así el espesor de la doble capa eléctrica. Y está definido como:

$$\kappa = \left( \frac{2e^2 n(\infty) z^2}{\epsilon k_b T} \right)^{1/2} \quad (1.7)$$

Donde:

$e$ : carga del electrón

$n(\infty)$ : concentración del electrolito

$z$ : carga del ion

$\epsilon$ : constante dieléctrica del medio

$k_b$ : constante de Boltzman

$T$ : temperatura

La densidad de carga de superficie ( $\sigma_0$ ) es:

$$\sigma_0 = \epsilon \kappa \Psi_0 \quad (1.8)$$

### 1.3.3. POTENCIAL DE REPULSIÓN ENTRE PARTÍCULAS COLOIDALES<sup>13,10</sup>

La interacción electrostática entre partículas coloidales es debida a la carga eléctrica adsorbida sobre las partículas, las cuáles pueden ser atenuadas por el espesor de la doble capa. Así si dos partículas se aproximan demasiado, la superposición de sus dobles capas respectivas originara una fuerza de repulsión entre ambas, pero si se encuentran separadas una determinada distancia  $S_0$  de tal forma que sus dobles capas no se superpongan, la interacción entre las partículas será cero, esta energía de interacción electrostática es representada por  $\phi_R$ .

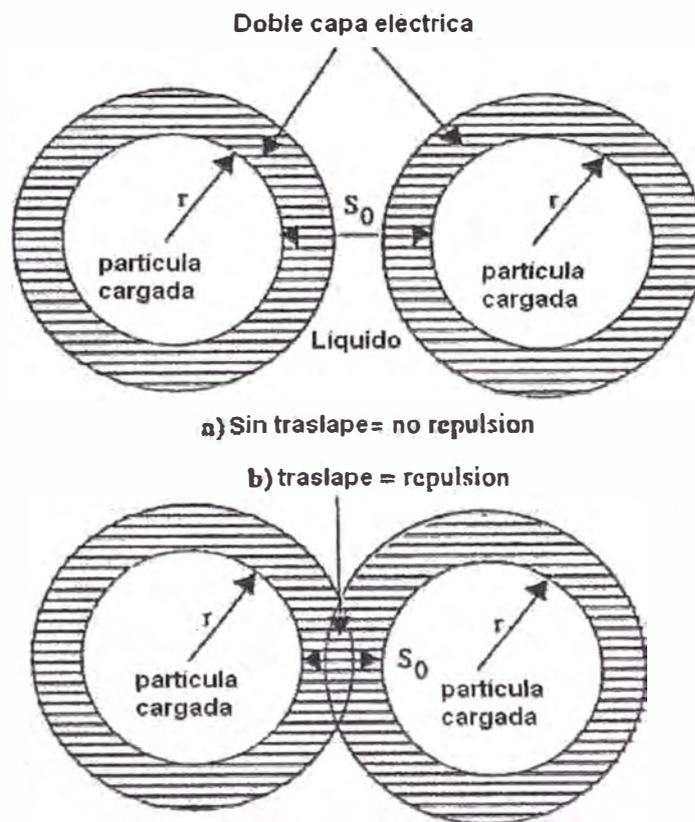


Fig. 1.7 Condiciones para que ocurra la repulsión electrostática entre partículas coloidales

Con ayuda de modelos desarrollados para describir la energía de interacción electrostática  $\phi_R$  entre dos partículas esféricas, se obtiene:

$$\Phi_R = 2\pi\epsilon r \Psi_0^2 \exp(-\kappa S_0) \quad (1.9)$$

Esta ecuación nos muestra que la repulsión electrostática entre dos partículas puede ser modificada experimentalmente por varios caminos:

Un método consiste en modificar  $\Psi_0$ , por un cambio en la concentración de los iones determinantes, que es un cambio de pH cuando los iones determinantes son  $H^+$  y  $OH^-$ .

Modificando el espesor de la doble capa eléctrica  $\kappa^{-1}$  alrededor de las partículas, es decir, modificando el efecto de apantallamiento de la capa de contraiones.

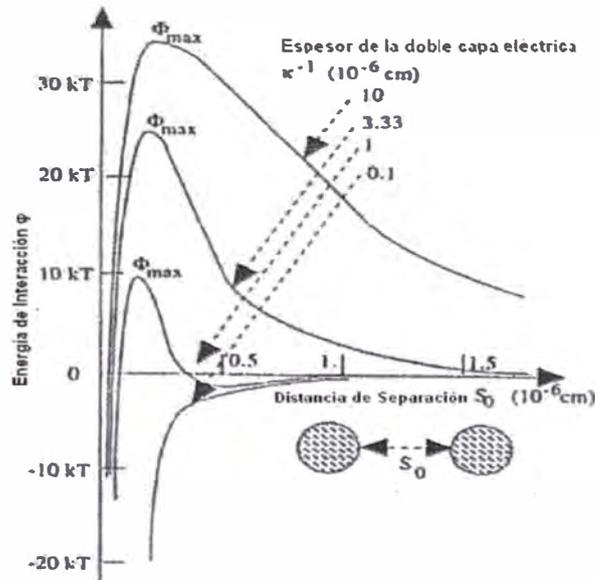
Un tercer método es cambiando la valencia  $z$  del electrolito disuelto en el medio líquido. Un incremento en el valor de  $z$ , se traduce en un decrecimiento drástico de  $\kappa^{-1}$  según la ecuación (1.7), por lo tanto las partículas pueden estar más cercas unas a otras sin ser sometidas a una repulsión significativa. Este efecto es la base de la teoría DLVO.

#### 1.3.4. TEORÍA DLVO<sup>10,13</sup>

Esta teoría fue realizada por Derjaguin y Landau, Verwey y Overbeek, la teoría describe la fuerza de interacción entre superficies cargadas a través de un medio líquido, combina los efectos de atracción de Van Der Waals ( $\phi_A$ ) y de repulsión electrostática ( $\phi_R$ ). Los resultados muestran que las atracciones de Van Der Waals siempre dominan en pequeñas y grandes distancias  $S_0$  entre las partículas. La repulsión electrostática a separaciones intermedias, dependiendo del espesor de la doble capa  $\kappa^{-1}$ . La energía total de interacción

$$\Phi = \Phi_A + \Phi_R \quad (1.10)$$

Es una función de la distancia de separación ente dos partículas, como se ilustra en la fig. 1.8



**Fig. 1.8** Variación de la energía total de interacción entre partículas coloidales

Donde se puede ver una barrera de energía  $\phi_{\max}$  opuesta al contacto entre partículas, la cual depende del valor de  $\kappa^{-1}$ . Si la barrera de energía es alta en comparación con el movimiento Browniano de agitación térmica de las partículas,  $\phi_{\max} > 30kT$  para  $\kappa^{-1} = 10 \times 10^{-6}\text{cm}$ , la agregación de las partículas no ocurrirá, el sol es cinéticamente estable. Por otro lado, si esta barrera no es tan alta en comparación con la energía de movimiento Browniano de las partículas, tal como  $\approx 10kT$  para  $\kappa^{-1}=10 \times 10^{-6}\text{cm}$ , es decir puede ser fácilmente vencida. En este caso, las partículas se agregarán, este fenómeno es conocido como coagulación.

#### 1.4. HIDRÓLISIS<sup>10,11</sup>

La hidrólisis de las sales, es la desprotonación del catión solvatado, la cual consiste en la pérdida de un protón por una o más moléculas de agua que rodean al metal en su primera capa de solvatación. Como consecuencia de ello el acuo ligando unido al metal ( $\text{H}_2\text{O}$ ) es transformado en un hidroxilo ligando ( $\text{OH}^-$ ), por la pérdida de un protón, o en un oxo ligando ( $\text{O}^{2-}$ ) pérdida de dos protones:

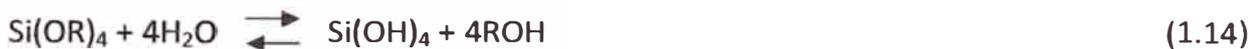


También se tiene que tomar en cuenta el pH de la solución, ya que va a depender de ello el producto de la hidrólisis. Pudiendo ser un anión o un catión.

Para el caso de sol-gel por el método no acuoso, en el cual se utiliza como precursor un alcóxido, la hidrólisis ocurre por un ataque nucleofílico del oxígeno contenido en el agua al átomo de silicio, lo cual es evidenciado por un átomo de oxígeno de agua marcado isotópicamente:



La reacción de hidrólisis puede ser completa si todos los grupos OR (para un precursor alcóxido) son reemplazados por grupos OH, esto depende de la cantidad de agua y del catalizador presente.



La reacción anterior es influenciada por varios factores, y dependiendo del catalizador que usemos sea ácido o base, la morfología del óxido así como su velocidad de formación varía. Las reacciones que generalmente intervienen en la formación de un gel de sílice han sido mencionadas en el punto 1.2.1

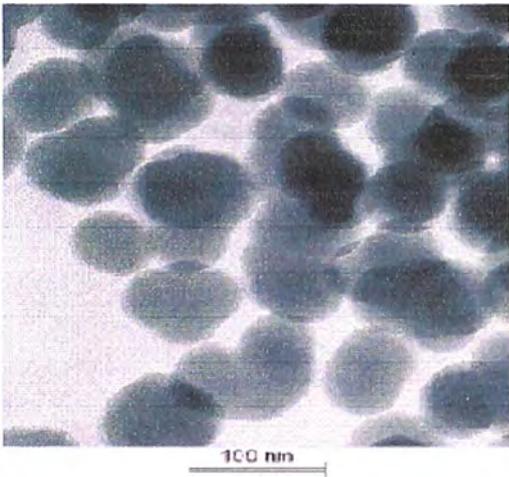
Se tiene que tomar en cuenta que para precursores alcóxidos, el agua es un reactivo, por lo que su concentración tiene que ser considerada. Además, durante la reacción de condensación el agua es un subproducto, reacción (1.4). Por lo que es importante su concentración, debido a que el agua y el alcóxido son inmiscibles, se formarán dos fases entre el TEOS (Tetraetoxisilano, precursor más utilizado en la síntesis de sílice) y el agua. Es por esto que se usa un alcohol como un agente homogenizante.

#### 1.4.1. EFECTO DEL SOLVENTE

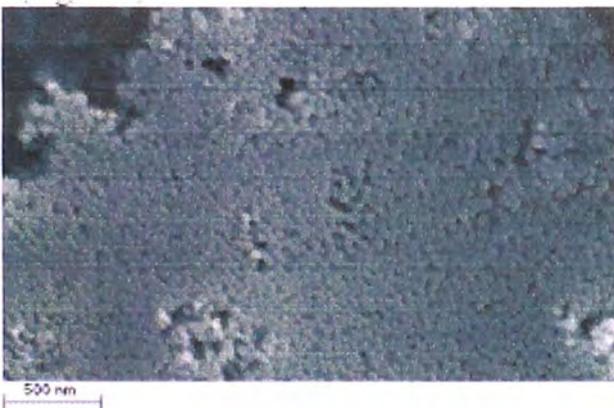
Numerosos estudios existen sobre la calidad de la sílice obtenida, haciendo variar el solvente usado, la relación molar de los reactivos, el catalizador usado, etc. Vacassy y Flatt <sup>14</sup> reportaron que cuando uno está interesado en partículas finas, las

concentraciones del agua debe estar entre 0.2 - 3.2M, también el cociente molar del amoníaco y TEOS deben ser iguales, la fig. 1.9 muestra el producto obtenido teniendo en cuenta estas consideraciones.

Se hicieron también estudios sobre la variación de la concentración molar del solvente usado<sup>15</sup>, observando que la relación molar del solvente usado es muy importante en la obtención de la estructura. A baja relación molar del etanol, aglomerados de las partículas de la sílice fueron obtenidas, también muestra que a una elevada concentración molar del etanol, dan lugar a nanopartículas más pequeñas con una amplia distribución fig. 1.10 y 1.11.



**Fig. 1.9** *Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) de partículas de sílice (TEOS: agua: amoníaco relación molar = 0.2 : 1 : 0.2).*



**Fig. 1.10 y 1.11** *Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) de partículas de sílice obtenidas con una relación molar de Agua : TEOS : Amoníaco : Etanol (Fig. 1.10) 1 : 4 : 6 :6 (Fig. 1.11) 1 : 4 : 6 : 24, respectivamente*

Stober y Fink<sup>16</sup> han demostrado los diversos efectos de los solventes sobre el tamaño de las partículas. Usando diversos solventes tales como metanol, etanol, propanol, butanol y el etanol-glicerol, diversas estructuras fueron obtenidas. Del metanol y del

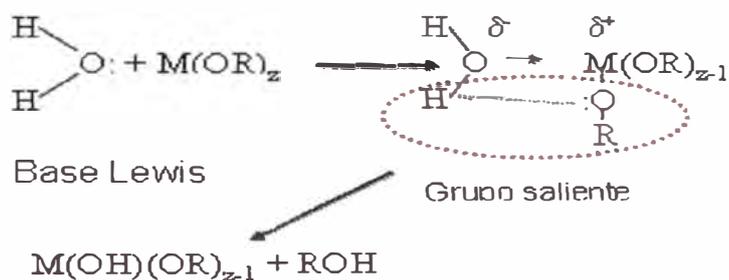
etanol-glicerol, un sol estable puede ser obtenido, pero cuando es usado como solvente butanol o etanol, la precipitación es fácilmente observada. Diversos experimentos demuestran que la presencia del glicerol durante la síntesis afecta la precipitación.

#### 1.4.2. FORMACIÓN DE HIDROXO LIGANDOS<sup>9,17,18</sup>

La reacción general para la formación de hidroxilo ligandos a partir de un alcóxido, es la siguiente:



La reacción es seguida por reacciones similares de sustitución,  $S_N2$ . El mecanismo mediante el cual un alcoxi ligando es reemplazado por un hidroxilo ligando es el siguiente:



Diversos estudios han demostrado que la hidrólisis es muy rápida para varios cationes, pero es generalmente lenta para el silicio. Para que un alcóxido sufra hidrólisis según el modelo de la carga parcial<sup>17,18</sup> es necesario que:

- El metal actúe como electrófilo para ello ( $\delta(M) > 0$ ). (Ver TABLA N° 1.2)
- El oxígeno debe actuar como nucleófilo ( $\delta(O) < 0$ )
- Y una parte de la estructura del complejo llamado grupo saliente que puede ser un alcohol o agua, debe tener  $\delta > 0$ .

**TABLA N° 1.2 Carga Parcial  $\delta(M)$  de algunos metales M, en alcóxidos**

| Alcóxido             | $\delta(M)$ | N | N-Z |
|----------------------|-------------|---|-----|
| Zr(OEt) <sub>4</sub> | +0,65       | 7 | 3   |
| Ti(OEt) <sub>4</sub> | +0,63       | 6 | 2   |
| Nb(OEt) <sub>5</sub> | +0.53       | 7 | 2   |
| Ta(OEt) <sub>5</sub> | +0.49       | 6 | 1   |
| W(OEt) <sub>6</sub>  | +0.43       | 6 | 0   |
| Si(OEt) <sub>4</sub> | +0,32       | 4 | 0   |

N: Número de coordinación usual del metal M

Z: Carga formal del catión correspondiente

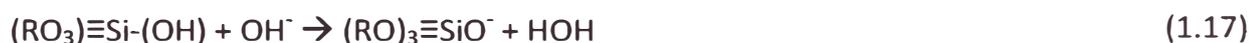
Del análisis de la TABLA N° 1.2, se observa que el Si es el que tiene un menor carácter electrofílico que otros metales, es debido a su bajo carácter electrofílico que la reacción de hidrólisis es muy lenta para el silicio, por lo que es necesario que sea catalizada por un electrófilo fuerte como el H<sup>+</sup> o por un nucleófilo fuerte como el OH<sup>-</sup>. A mayor N-Z mayor será la velocidad de hidrólisis, lo cual se debería a una mayor desprotección del átomo central, adquiriendo una mayor densidad de carga positiva. Para conseguir la velocidad de hidrólisis deseada es necesario controlar varios parámetros como la cantidad de agua, la naturaleza del grupo alquilo, entre otros.

### 1.4.3. FORMACIÓN DE OXO LIGANDOS<sup>10,17,18</sup>

Para poder formar un oxo ligando, es necesario usar las bases de lewis, debido a que son nucleófilos fuertes, pueden llegar a desprotonar al ligando OH unido al metal, formando de esta manera los oxo ligandos, conforme a la reacción siguiente:



Por ejemplo como bases de lewis tenemos al NH<sub>3</sub> y al OH<sup>-</sup>. El concepto anterior aplicado a la hidrólisis del alcóxido de silicio, sería la desprotonación de un grupo ( $\equiv Si-OH$ ) formado:



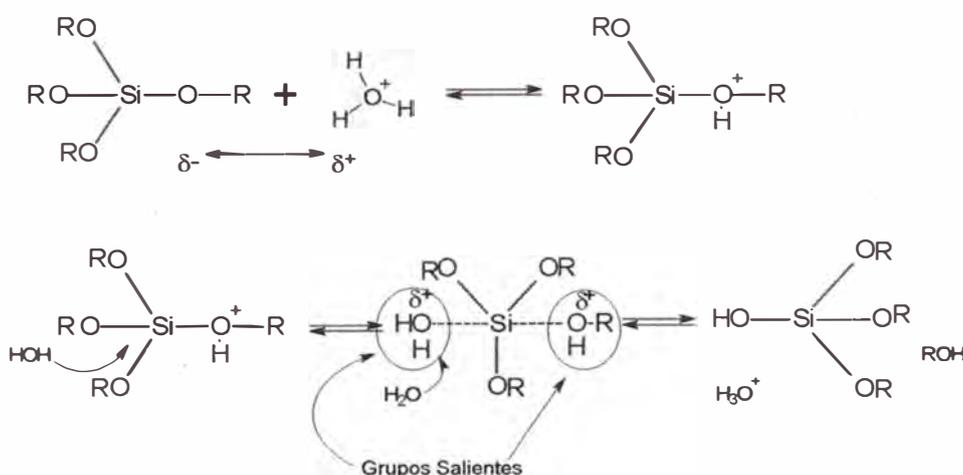
#### 1.4.4. EFECTO DE CATÁLISIS<sup>11</sup>

La velocidad de la reacción de hidrólisis puede ser catalizada empleando tanto ácidos como HNO<sub>3</sub>, HCl, HF, ácido acético o bases como el amoníaco, KOH, NaOH, aminas. Dependiendo del catalizador usado, la catálisis para la hidrólisis del tetraalcoxisilano, puede ser en medio ácido o básico.

La velocidad y grado de la reacción de hidrólisis, está influenciado por la fuerza y la concentración del ácido o la base, la temperatura y el solvente son de menor importancia.

##### 1.4.4.1. HIDRÓLISIS EN CATÁLISIS ÁCIDA<sup>9,11</sup>

Para la hidrólisis del TEOS en medio ácido, usando HCl como catalizador, la reacción es de primer orden con respecto a la concentración del ácido<sup>19</sup>. El mecanismo de hidrólisis del TEOS a pH ácido corresponde a una sustitución nucleofílica bimolecular (S<sub>N</sub>2) en el cual el ión H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ataca al oxígeno de un grupo alquilo del TEOS, protonándolo (primer paso rápido). La densidad electrónica del átomo de silicio disminuye haciéndolo más electrofílico y más susceptible a un ataque nucleofílico por el agua. Posteriormente la densidad electrónica ganada por el grupo alcohólico, lo hace un mejor grupo saliente, el estado de transición esta seguido por desplazamiento del alcohol acompañado de la inversión del tetraedro con el átomo de silicio como átomo central.



Del mecanismo presentado se observa que la velocidad de hidrólisis se incrementa por los sustituyentes que disminuyen el efecto estérico sobre el átomo de silicio, y que la concentración del ácido, es un factor importante en la velocidad de reacción.

Los grupos electrón donantes (como los grupos alquilo) ayudan a estabilizar la carga positiva desarrollada en el silicio. En el estado de transición también incrementará la velocidad de hidrólisis (ver fig. 1.12).

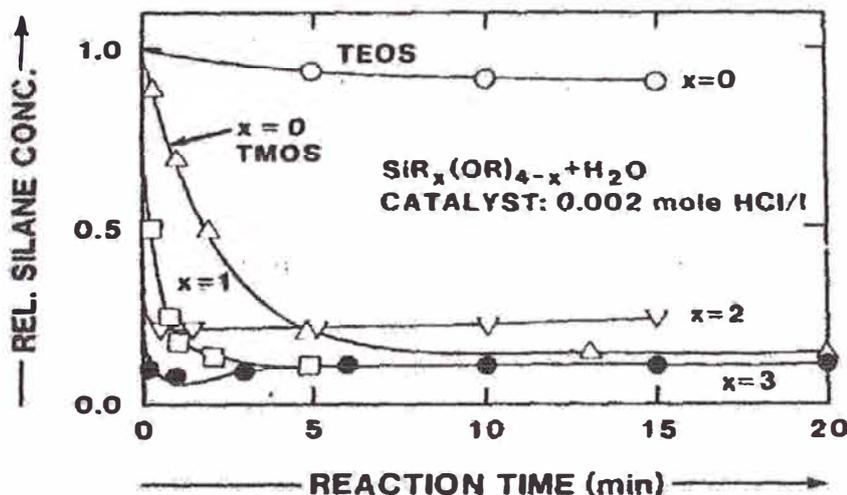
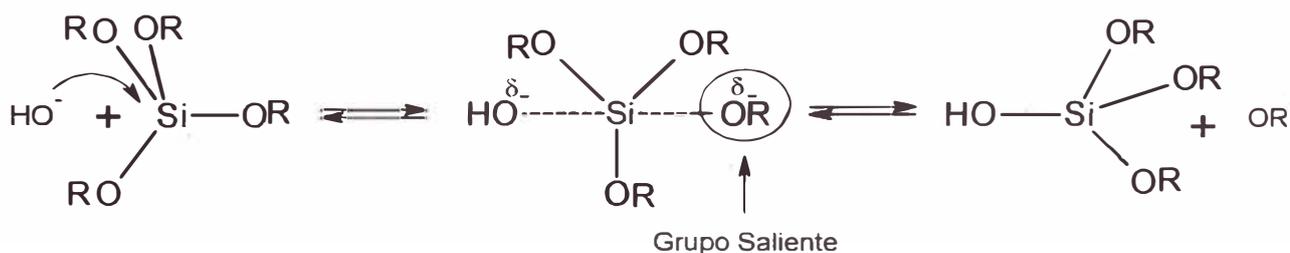


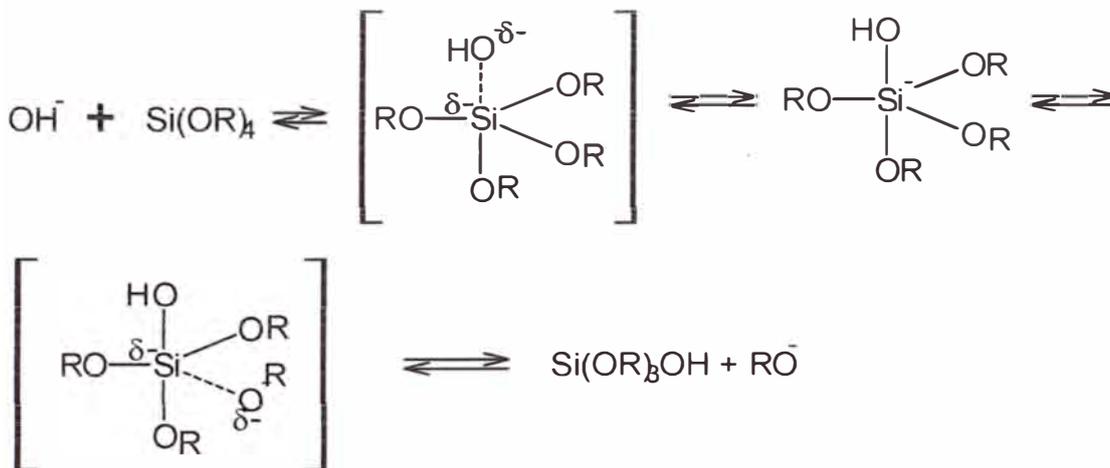
Fig. 1.12 Tiempo de gelación vs pH, para la hidrólisis del TEOS en medio ácido ( $r = 4$ )

#### 1.4.4.2. HIDRÓLISIS EN CATÁLISIS BÁSICA<sup>9,11</sup>

La hidrólisis del TEOS en medio básico es función de la concentración del catalizador. Usando como catalizador NaOH, la reacción de hidrólisis es de primer orden con respecto a la concentración de la base. Cuando se utilizan bases débiles la velocidad de la reacción es más baja que cuando se utiliza bases fuertes como el NaOH o KOH. A pH básicos la catálisis ocurre debido al ión  $\text{OH}^-$ , mediante un mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$ , en el cual el ión  $\text{OH}^-$  desplaza al OR con inversión del tetraedro de silicio:



El mecanismo es afectado tanto por efecto estérico como por efecto inductivo, del mecanismo se observa que el átomo de silicio adquiere una pequeña carga durante el estado de transición, al igual que en el segundo estado de transición uno de los ligandos también puede adquirir una carga parcial negativa, como se muestra a continuación:



La velocidad de hidrólisis aumenta conforme se incrementen los sustituyentes electrón atrayente (que ayuden a estabilizar la carga negativa sobre el silicio en su estado de transición), es decir la velocidad aumenta conforme la substitución de los ligandos OR por OH<sup>-</sup>. Con ligandos electrón donante la velocidad de hidrólisis disminuye (ver fig. 1.13).

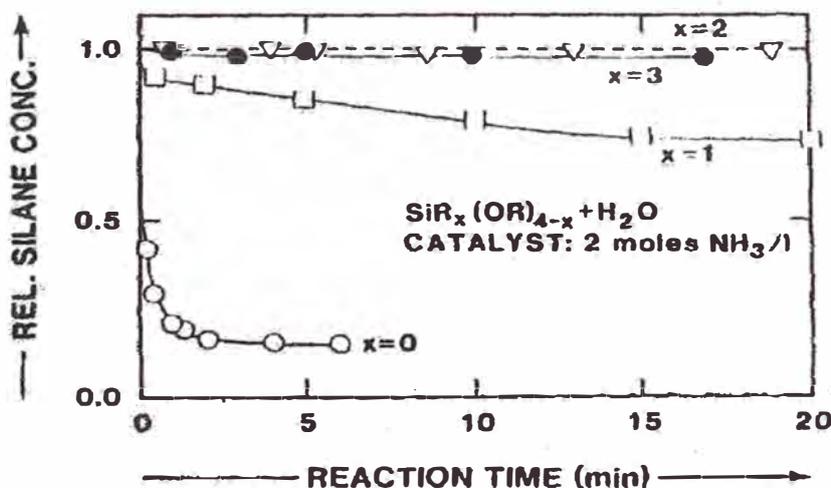


Fig. 1.13 Tiempo de gelación vs pH, para la hidrólisis del TEOS en medio básico ( $r = 4$ )

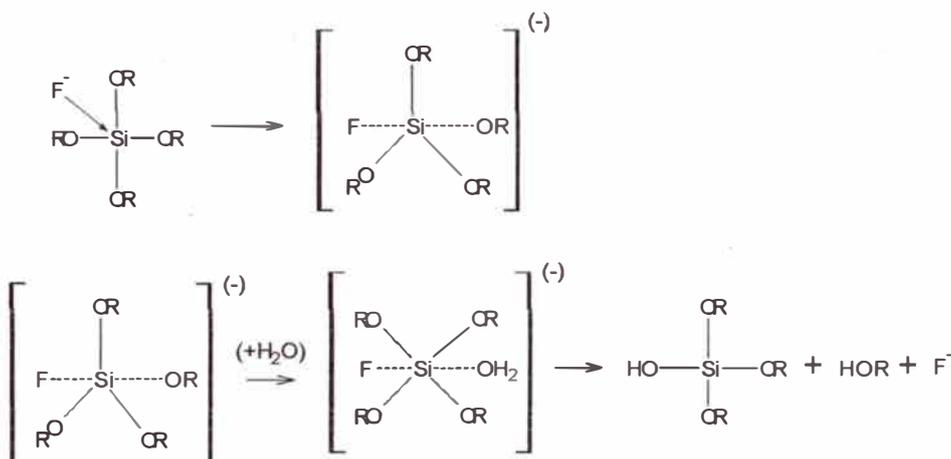
Del estudio realizado sobre la velocidad de gelación del TEOS, hidrolizado con cuatro equivalentes de agua en etanol ( $r = 4$ ), se obtuvieron los datos de la TABLA 1.3:

**TABLA Nº 1.3** *Tiempo de gelación y pH de la solución empleando diferentes catalizadores*

| Catalizador                    | Concentración<br>(mol.:TEOS) | pH inicial de<br>la solución | tiempo de<br>gelación (h) |
|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| HF                             | 0,05                         | 1,9                          | 12                        |
| HCl                            | 0,05                         | 0,05                         | 92                        |
| HNO <sub>3</sub>               | 0,05                         | 0,05                         | 100                       |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,05                         | 0,05                         | 106                       |
| HOAc                           | 0,05                         | 3,7                          | 72                        |
| NH <sub>4</sub> OH             | 0,05                         | 9,95                         | 107                       |
| sin catalizador                | ---                          | 5                            | 1000                      |

En la tabla Nº 1.3, se observa los efectos catalíticos del ión hidronio e hidroxilo, así como el de sus bases conjugadas, el que tiene un comportamiento interesante es el ión  $F^-$ , que tiene un tamaño comparable al del ión  $OH^-$ .

Además el  $F^-$  posee la propiedad de aumentar el número de coordinación del silicio (mayor a cuatro). El mecanismo por el cual el  $F^-$  cataliza la hidrólisis del silicio<sup>20</sup>, envuelve la formación reversible de un intermediario pentacoordinado, en el cual un enlace Si-OR, se alarga y se debilita. Posteriormente se produce el ataque nucleofílico del agua al intermediario pentavalente, produciéndose la sustitución nucleofílica por transferencia de un protón y eliminación de ROH.



### 1.4.5. EFECTO ESTÉRICO E INDUCTIVO<sup>9,11</sup>

La velocidad de hidrólisis del alcoxisilano es menor cuanto mayor es la ramificación del grupo alcoxi. El efecto de la cadena larga y del grado de ramificación de la misma fue estudiado, los resultados obtenidos respecto a la constante de la velocidad de hidrólisis se muestran en las TABLA Nº 1.4 y 1.5. Mientras el grupo R tenga cadenas largas, será más difícil romper el enlace –OR unido al metal debido a la estabilización de la carga por el grupo R, por lo tanto la reacción será más lenta.

**TABLA Nº 1.4** Constante de velocidad *k* para la hidrólisis ácida de tetraalcoxisilanos

| <i>Si(RO)<sub>4</sub> a 20°C</i>  |   |
|---|---|
| R   | K<br>10 <sup>2</sup> (1 mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> [H <sup>+</sup> ] <sup>-1</sup> ) |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 5.10  |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 1.90  |
| C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>  | 0.83  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> | 0.30  |

**TABLA Nº 1.5** Constantes de velocidad para la hidrólisis ácida de alcoxietoxisilanos

| <i>Si(RO)<sub>4-n</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>n</sub> a 20°C</i> |   |   |   |       |
|---|---|---|---|-------|
| R   |   |   |   |       |
| C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \end{array}$ |       |
| n   |   |   |   |       |
| 0   | 0.8   | --  | --  | 0.030 |
| 1   | 1.1   | --  | --  | --    |
| 2   | 5.0   | 0.15  | 0.095   | 0.038 |
| 3   | 5.0   | --  | --  | --    |

En la fig. 1.14 se muestra la hidrólisis del TEOS comparada con el TMOS, y se puede observar claramente el efecto en la velocidad de hidrólisis del grupo alquilo.

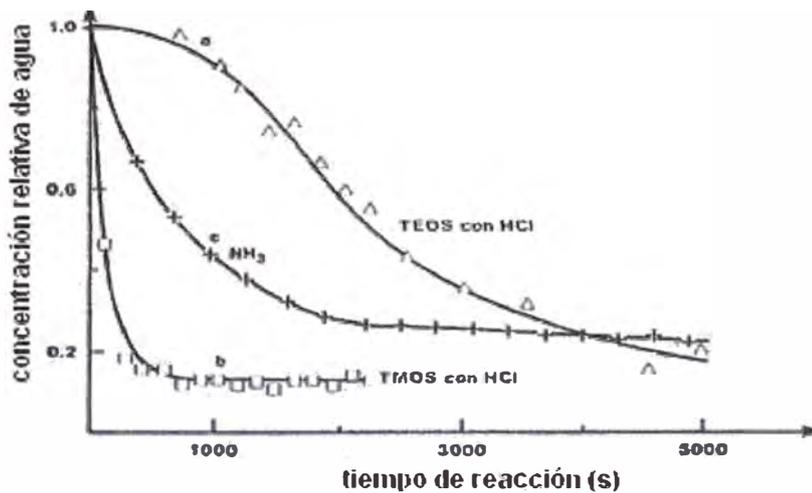


Fig. 1.14 Concentración relativa del agua vs tiempo de duración de la hidrólisis

Al substituir un grupo alquil (-R) por un grupo alcoxi (-OR), se aumenta la densidad electrónica alrededor del átomo de silicio, es decir se vuelve más básico. Por otro lado al substituir grupos hidroxilo por grupos alcoxi (hidrólisis) o grupos OSi por grupos alcoxi o hidroxilo (condensación), la densidad electrónica alrededor del átomo de silicio disminuye, es decir, se vuelve más ácido (ver fig. 1.15)

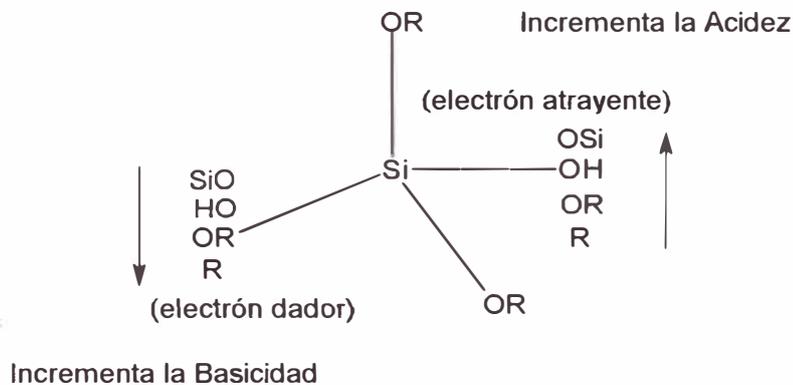


Fig. 1.15 Efecto inductivo sobre el átomo de silicio.

#### 1.4.6. Transesterificación y Reesterificación<sup>9,11</sup>

Reesterificación es la reacción inversa a la hidrólisis, ocurre preferentemente en medio ácido, en un medio básico no ocurre lo mismo porque ocurre la inversión de la configuración, en un medio ácido se da a pH 1 – 3 preferentemente, junto con la protonación del grupo silanol, mientras que en medio básico a un pH 8 – 10 seguido de la desprotonación del alcohol por un grupo hidroxilo.

La transesterificación, es la reacción en la cual un alcohol desplaza a un grupo alcóxido para dar un alcohol, ocurre frecuentemente cuando los alcóxidos son hidrolizados en alcoholes con diferentes grupos alquilo. La reacción procede por un mecanismo tipo  $S_N2$ , similar al de la reesterificación excepto que una molécula de alcohol desplaza a una molécula de agua, la reacción está sujeta a efectos estéricos e inductivos.

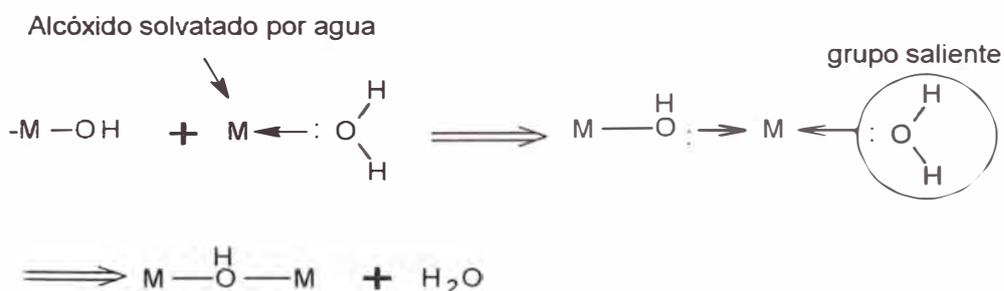
## 1.5. CONDENSACIÓN<sup>10</sup>

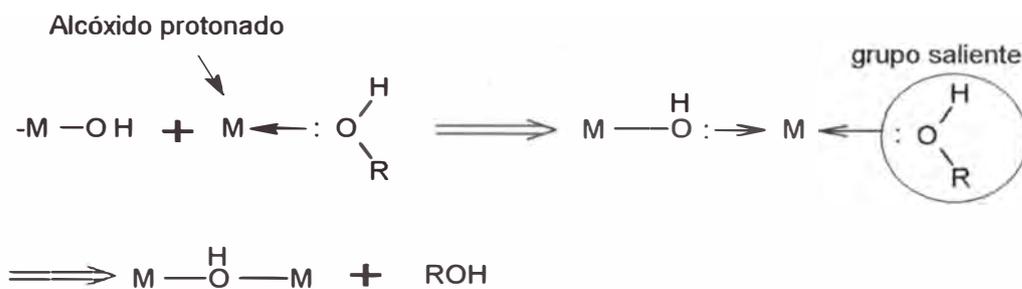
La condensación puede ocurrir tanto por olación como por oxolación, produciendo alcohol o agua según las reacciones (1.3 y 1.4). Se tiene que tomar en cuenta las reacciones inversas de (1.3 y 1.4), que debido al incremento de las concentraciones de agua y alcohol empiezan a tomar importancia.

Lo cual es favorecido también por el aumento de la acidez del silicio, la cual es ganada durante la hidrólisis, y el reemplazo de grupos -OH por grupos -OSi (polimerización).

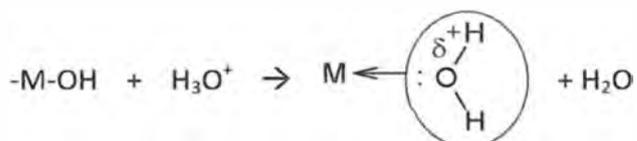
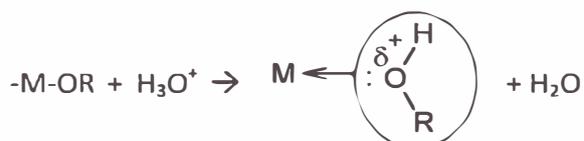
### 1.5.1. CONDENSACIÓN POR OLACIÓN<sup>10,18</sup>

El nombre de olación se debe a la formación de un puente "ol" (-OH-). El mecanismo seguido es según una sustitución nucleofílica bimolecular  $S_N2$ . El primer paso es una adición nucleofílica y el segundo paso es la pérdida del grupo saliente del complejo. El grupo saliente igual que para hidrólisis puede ser una molécula de agua (alcóxido solvatado) o una molécula de alcohol (alcóxido protonado):





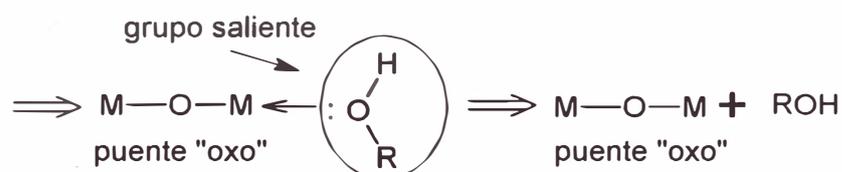
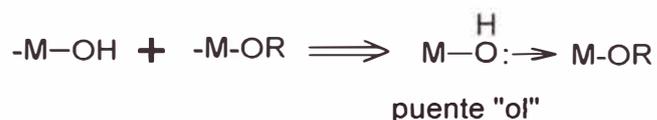
Antes de la adición nucleofílica, la protonación del grupo alcóxido o agua es debido a las siguientes reacciones, usando catálisis ácida:



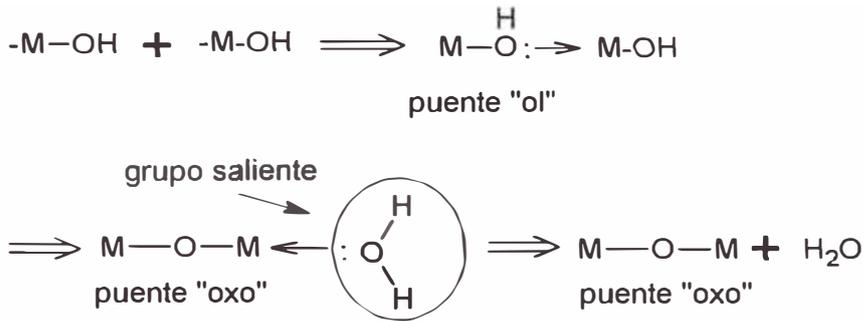
### 1.5.2. CONDENSACIÓN POR OXOLACIÓN<sup>10,18</sup>

En este caso la condensación ocurre por formación de un puente "oxo" (-O-). Primero se produce la formación de un puente "ol", el cual es transformado en un puente "oxo", por transferencia de un hidrógeno al grupo alcóxido o al grupo OH del complejo.

Alcoxolación:



Oxolación:



### 1.5.3. EFECTO DE CATÁLISIS<sup>9,11</sup>

La condensación puede proceder termodinámicamente sin el uso de catalizadores. Los catalizadores usualmente más usados en el proceso sol-gel son ácidos minerales, amoníaco, hidróxidos de metales alcalinos, el ión fluoruro, etc.

Del estudio de la velocidad de polimerización del TEOS (ver fig. 1.16) se observa que hay un valor mínimo en la velocidad de condensación a  $pH \approx 2$ , el cual corresponde al punto de carga cero de la sílice (la carga en la superficie de la sílice es cero). A  $pH$  básicos, se observa un incremento en el tiempo de gelación, fig. 1.16 la reacción de condensación ocurre pero la gelación no procede, debido que a estos valores de  $pH$  las partículas de sílice son formadas hasta llegar a un tamaño crítico, donde llegan a ser estables con respecto a la gelación, debido a mutuos efectos de repulsión.

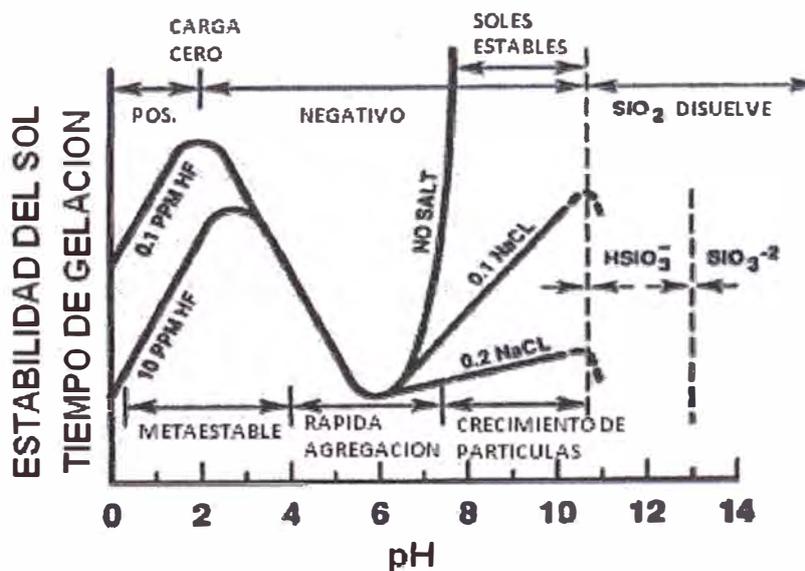


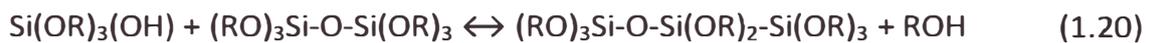
Fig. 1.16 Especies de sílice presente a diferentes  $pH$

### 1.5.3.1. CATÁLISIS BÁSICA<sup>9,11</sup>

El mecanismo más aceptado envuelve el ataque nucleofílico de un grupo silanol desprotonado ( $\text{SiO}^-$ ) a una especie neutra de la sílice, reacciones (1.18). Los puentes siloxanos generados pueden ser disueltos por el alcohol entre pH 3 – 8 según la reacción (1.19).



Como consecuencia, los monómeros disueltos se pueden volver a condensar y formar trímeros:



La acidez de los grupos silanol depende de los otros sustituyentes en el átomo de silicio. Al reemplazar los grupos OH y OR por grupos OSi, se reduce la densidad de carga sobre el silicio, y por lo tanto aumenta la acidez de los protones restantes de los grupos silanol.

La condensación es favorecida por las especies que ayuden a aumentar la acidez de los grupos silanol, y que reduzcan el efecto estérico.

Según la fig. 1.16 la velocidad de condensación tiene un máximo valor a pH neutros, donde existe una concentración significativa de grupos silanol protonados y desprotonados. La velocidad de condensación tiene un mínimo alrededor del punto isoelectrico.

### 1.5.3.2. CATÁLISIS ÁCIDA<sup>9,11</sup>

En las soluciones acuosas de silicatos se observan que los tiempos de gelación disminuyen debajo del punto isoelectrico fig. 1.17, se cree que generalmente el

mecanismo de condensación catalizado por ácido a  $\text{pH} < 2.5$  implica una especie del silanol protonada, por medio de dos pasos, mecanismo tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

El primer paso es la protonación de un grupo silanol, el cual aumenta el carácter electrofílico alrededor del átomo de silicio, y el segundo paso es la combinación del silanol protonado con otro grupo silanol, liberando una molécula de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Como resultado se obtiene el polímero unido por medio de un puente oxo, llamado en este caso específico enlace siloxano, el intermediario puede ser penta o tetracoordinado.

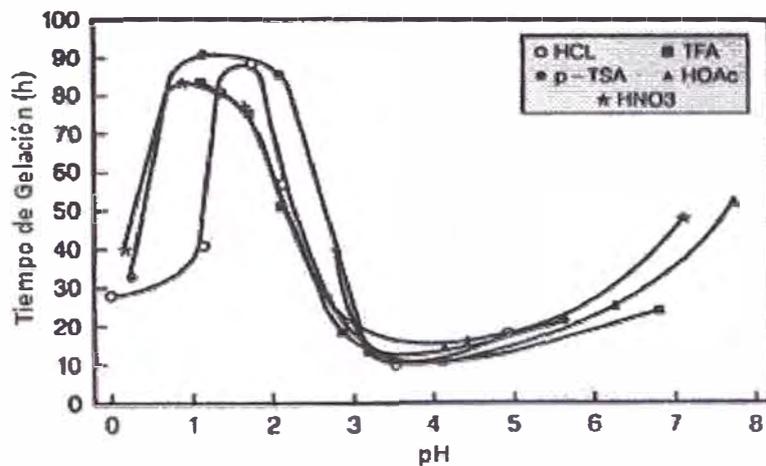
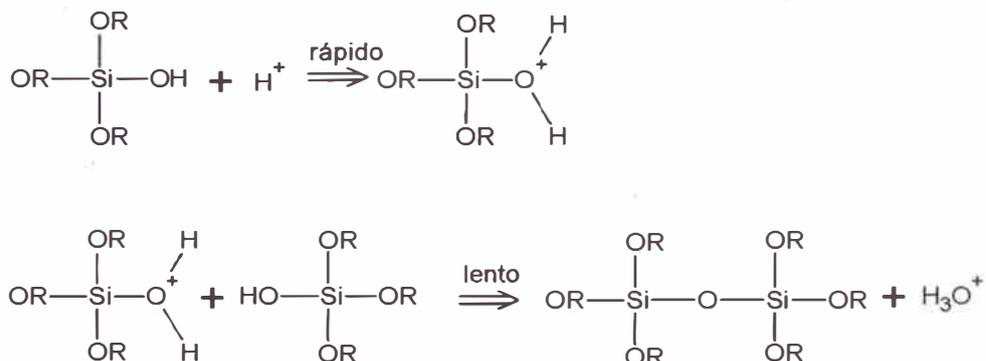


Fig. 1.17 Tiempo de gelación vs pH del agua para la hidrólisis del TEOS usando diferentes ácidos como catalizador.

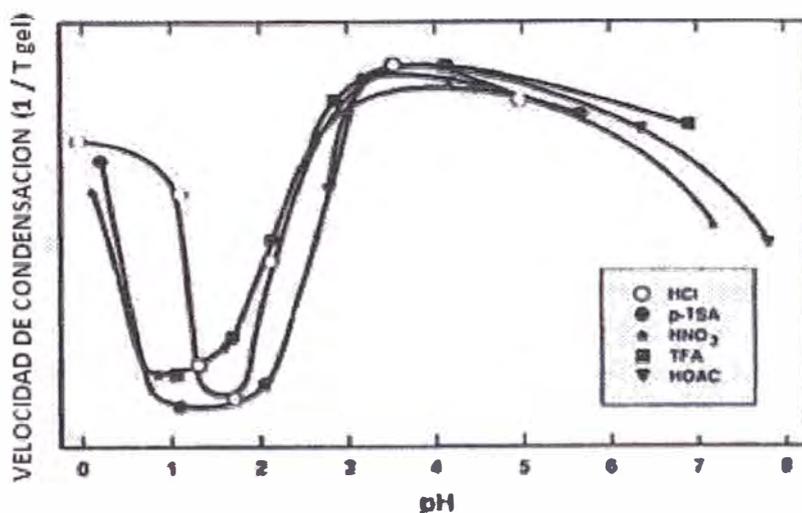
Los grupos silanol protonados, vuelven al silicio más electrofílico, y por lo tanto más susceptible a un ataque nucleofílico. Las especies más probables a ser protonadas son las especies básicas de silanol. La reacción ocurre generalmente entre una especie neutra y una especie protonada de silanol situada en monómeros, o en la parte final de una cadena.



Del mecanismo se observa que la velocidad de condensación depende de la concentración de  $H_3O^+$  y el segundo paso es el determinante de la velocidad de reacción (el primer paso es rápido). La velocidad de condensación es menor que la de hidrólisis, y la condensación ocurre más fácilmente con grupos silanol terminales.

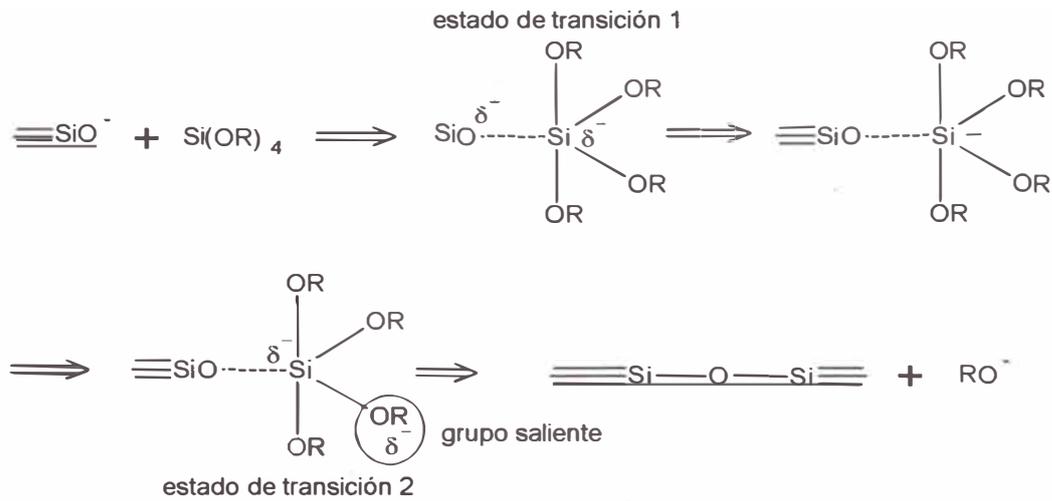
Según la fig. 1.18 la velocidad de condensación aumenta a pH menor que 2.5. Además los sustituyentes que reducen el efecto estérico sobre el complejo formado en el estado de transición o intermediario ayudan a aumentar la velocidad de condensación.

De esta manera el reemplazo de grupos OR por grupos OH y OSi que son más electrón atrayentes ayudan a estabilizar la carga negativa desarrollada por el silicio durante la catálisis básica, aumentando de esta manera la velocidad de condensación.

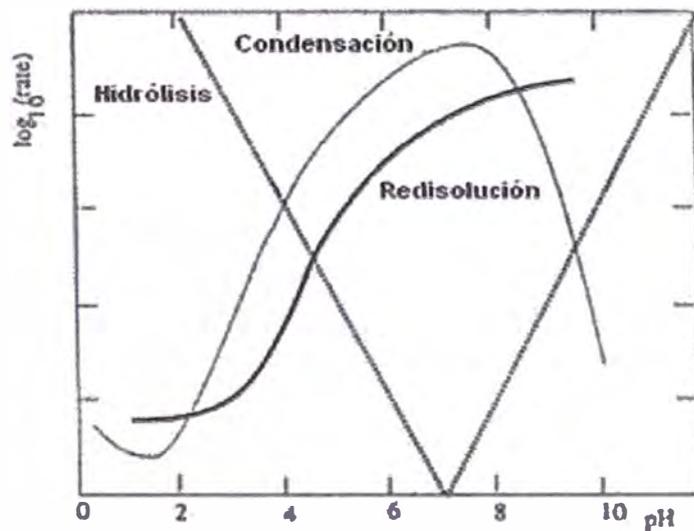


**Fig. 1.18** Medida de la velocidad de condensación del TEOS, usando diferentes ácidos como catalizadores.

En condiciones de  $pH > 2.5$  los grupos silanol son desprotonados de acuerdo a la reacción (1.17), el puente siloxano se construye de acuerdo a un mecanismo  $S_N2$  que envuelve dos especies intermediarias pentacoordinadas.



Cuando la catálisis ácida es usada se obtienen sólidos más densos. Entonces para los alcóxidos de silicio hay tres reacciones en competencia: hidrólisis, condensación y redisolución, que nos darán la composición del producto final, su cinética varía según el pH. (Ver fig. 1.19)



**Fig. 1.19** Velocidad de hidrólisis, condensación y redisolución del TEOS

# **CAPITULO 2**

## **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

## 2.1. MATERIALES Y EQUIPOS

- Vaso de plástico
- Pipeta volumétrica de 5mL
- Pipeta graduada de 2mL
- Pipeta graduada de 10mL
- Probeta de 50mL
- Probeta de 100mL
- Agitador magnético con pastilla
- Espectrofotómetro UV-1201V SHIMADZU
- SHIMADZU FTIR 8300
- Estufa MEMMERT O – 240 °C
- Microscopio Electrónico de Transmisión PHILIPS M300 80KeV
- Electrodo de pH ORION
- pH meter marca ORION modelo 420A

## 2.2. REACTIVOS

- Hidróxido de Amonio **J.T.Baker 28 – 30% (28.8%)**
- Alcohol Metílico Anhidro (absoluto) **Mallinckrodt**
- Etanol Absoluto **Scharlaw, Multisolvent HPLC grade ACS ISO UV-VIS**
- 2 – Propanol Merck, ACS, ISO, Reag. Ph. Eur.
- 1 – Butanol **Riedel – de Haën Analytical Reagent, Reag. ACS, Reag. ISO, Reag. Ph. Eur.**
- Tetraetilortosilicato (TEOS) **Fluka pureza ≥ 98.0%**
- Polivinilpirrolidona (PVP) K30 M<sub>r</sub> ≈ 40000 **Fluka**
- Agua Ultrapura 18MΩ<sup>-1</sup> millipure

## 2.3. PROCEDIMIENTOS

### 2.3.1. ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE SÍLICE USANDO DIFERENTES SOLVENTES

Para apreciar el efecto de la naturaleza del solvente (alcohol) en el tamaño, forma y homogeneidad de las partículas de SiO<sub>2</sub> se realizaron ensayos usando: metanol, etanol, 2-propanol y 1-butanol.

Se mezclaron alcohol, TEOS 0.2M y H<sub>2</sub>O según la tabla N°1 tanto para una concentración de NH<sub>4</sub>OH 1M y 3M, la elección de estas cantidades de reactivos fueron el resultado del estudio de la fig. 1.4 junto con la teoría dada por Stöber<sup>6</sup>.

Para estudiar la velocidad de formación de la sílice, se hicieron medidas del %transmitancia UV de la solución cada 30 segundos aproximadamente.

**TABLA N° 2.1** *Cantidades de reactivos usada para obtener nanopartículas de sílice con diferentes alcoholes*

|                  | [NH <sub>4</sub> OH] = 3M | [NH <sub>4</sub> OH] = 1M |
|------------------|---------------------------|---------------------------|
| Alcohol          | 69,7 mL                   | 74,7 mL                   |
| TEOS             | 5,0 mL                    | 5,0 mL                    |
| H <sub>2</sub> O | 5,3 mL                    | 13,4 mL                   |

Se usó como alcoholes: metanol, etanol, 2-propanol y 1-butanol. Dependiendo del alcohol usado se obtuvieron diferentes partículas en cuanto a tamaño, forma y homogeneidad. Determinando al final cual fue el alcohol que nos dé mejores resultados en cuanto a tamaño y monodispersidad para las nanopartículas de sílice.

### 2.3.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE TEOS

Para estudiar el efecto de la concentración del TEOS en el tamaño, y la monodispersidad de las partículas de sílice, se realizaron los ensayos descritos a continuación, la elección de las concentraciones fue en base a los resultados obtenidos en el estudio de la formación de sílice usando diferentes solventes.

Se realizaron mezclas de alcohol y TEOS según la tabla N°2.2, adicionando 10.3mL de H<sub>2</sub>O en todos los casos, se agitó por espacio de 10 – 15', para permitir la homogenización de la mezcla. Luego se agregó 5mL de Hidróxido de amonio manteniendo la agitación por unos 25 – 30 minutos.

**TABLA Nº 2.2** *Cantidades de reactivos usada para obtener nanopartículas de sílice variando la concentración de TEOS*

| [TEOS] | TEOS (mL) | Metanol (mL) |
|--------|-----------|--------------|
| 0,15 M | 2,52      | 57,2         |
| 0,10 M | 1,68      | 58,0         |
| 0,05 M | 0,84      | 58,9         |

Lo cual se hará con el objetivo de disminuir el tamaño de partícula del óxido de silicio formado, y aumentar su estabilidad en el tiempo, es decir que sea menos propenso a la aglomeración y precipitación.

### 2.3.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NH<sub>4</sub>OH

Esto se realizó con el objetivo de variar el espesor de la doble capa de las partículas de óxido de silicio, así como su velocidad de formación, puesto que el hidróxido de amonio es el catalizador. Variando el tamaño de la doble capa podemos llegar a obtener partículas de menor o mayor tamaño. Esto fue realizado en base a los resultados obtenidos en los dos ensayos anteriores.

Se mezclaron las cantidades de alcohol, agua indicada en la tabla Nº 2.3, así mismo se agregó 0.84mL de TEOS, se mantuvo la agitación por espacio de 10 – 15 minutos, para permitir una buena homogenización. Se agregó Hidróxido de amonio según la tabla Nº2.3 y se mantuvo la agitación por unos 25 – 30 minutos.

**TABLA Nº 2.3** *Cantidades de reactivos usada para obtener nanopartículas de sílice variando la concentración de NH<sub>4</sub>OH*

| NH <sub>4</sub> OH | NH <sub>4</sub> OH (mL) | Metanol (mL) | H <sub>2</sub> O (mL) |
|--------------------|-------------------------|--------------|-----------------------|
| 1 M                | 5,0                     | 58,9         | 10,3                  |
| 3 M                | 14,2                    | 55,3         | 4,0                   |
| 5 M                | 24,7                    | 49,4         | ---                   |
| 8 M                | 39,6                    | 34,6         | ---                   |

#### **2.3.4. EFECTO DEL pH DE FORMACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE**

Esta prueba se realizó debido a que no teníamos una certeza sobre cuanto podía disminuir la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  en la formación de las nanopartículas de sílice, se preparó una serie de 7 tubos, con TEOS 0.2M y  $\text{H}_2\text{O}$  10M usando como solvente metanol, en los que se regulo el pH agregando diferentes cantidades de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , para obtener un viraje de pH desde 7 a 11.

#### **2.3.5. FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE 60nm**

Con todos los resultados obtenidos en los ensayos anteriores se encontró la relación más apropiada para la síntesis de nanopartículas de sílice. Se utilizó 5mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  en 58.9mL de metanol, conteniendo 10.3mL de  $\text{H}_2\text{O}$  ultrapura, se adicionó lentamente 0.84mL de TEOS, y se mantuvo la solución en agitación durante 6horas. Se da un mayor tiempo con el fin de favorecer el fenómeno de "Otswald-Ripening" y así obtener nanopartículas de óxido de silicio homogéneas en su tamaño, es decir, que sean monodispersas.

#### **2.3.6. FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE CON ESTABILIZACIÓN ESTÉRICA**

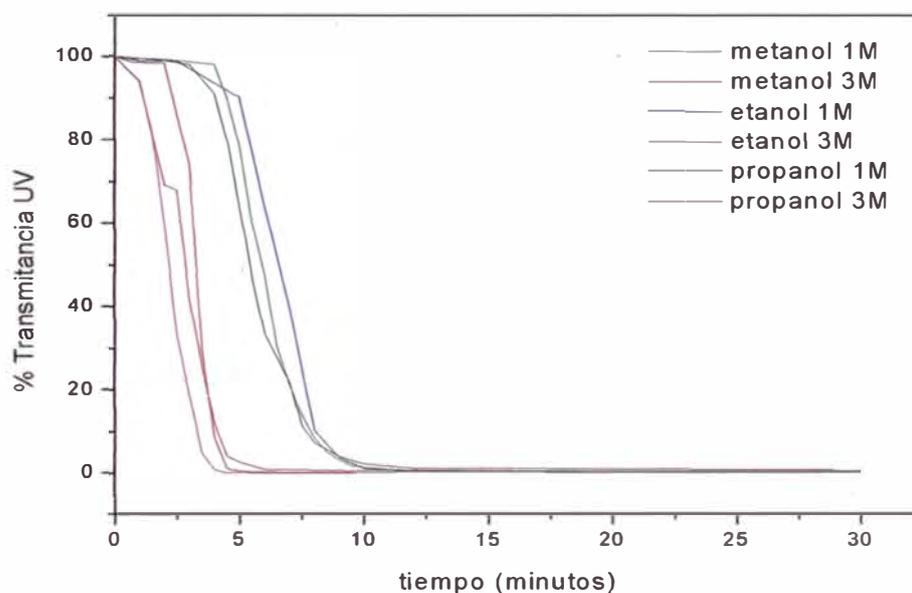
Con el fin de evitar la aglomeración de las nanopartículas de sílice y disminuir el tamaño de las mismas, usando para este fin un surfactante (Polivinilpirrolidona<sup>10</sup>). Se utilizó 58.9mL de metanol en el cual se disolvieron cantidades diferentes de PVP (0%, 0,3% y 1.0%), 10.3mL de  $\text{H}_2\text{O}$  ultrapura, y 5mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  con agitación constante durante 5minutos. Se agregó 0,84mL de TEOS lentamente con agitación constante. Se dejó la solución con agitación durante 6horas. Se realizó la caracterización de las partículas por espectroscopia IR.

# **CAPITULO 3**

## **RESULTADOS**

### 3.1. ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE SÍLICE USANDO DIFERENTES SOLVENTES

A partir del estudio realizado se observa que la velocidad de formación del óxido de silicio es la misma para cualquiera de los alcoholes usados, pero si cambia cuando se varía la concentración de hidróxido de amonio (esto se verá más adelante con más detalle), como se observa en la fig. 3.1, al agregar menor cantidad de  $\text{NH}_4\text{OH}$  la reacción es más lenta, independiente del alcohol utilizado.



**Fig. 3.1** velocidades de formación de las nanopartículas de sílice

Al cabo de unos minutos luego de agregar el TEOS, las muestras anteriores van presentando opalescencia, y gradualmente se ponen turbias. El sol formado es estable por una semana aproximadamente, al cabo de la cual precipita total o parcialmente dependiendo del alcohol y la concentración de hidróxido de amonio usado, mostrando regiones de mayor o menor concentración del precipitado en suspensión. Las soluciones con mayor concentración de amoníaco fueron menos estables, es decir, precipitaron con mayor facilidad y de manera rápida. La cantidad de precipitado también aumenta al ir aumentando la longitud de la cadena (ver fig. 3.2), se obtuvo un mejor sol de sílice usando Metanol con  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  1M.

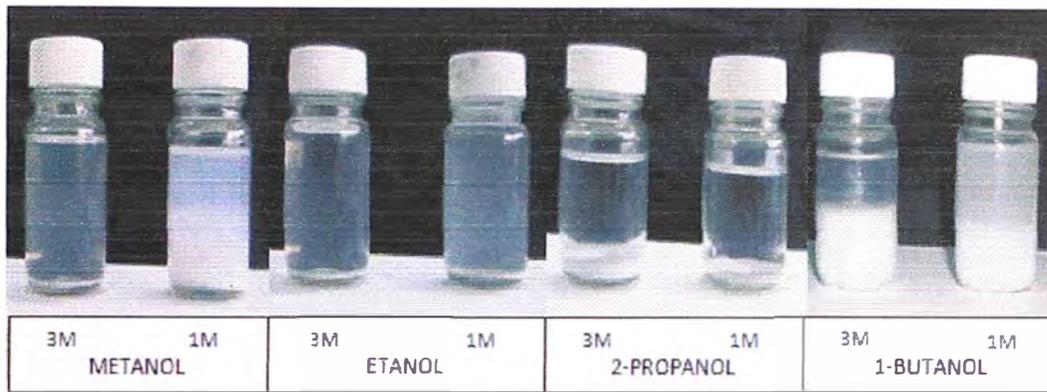


Fig. 3.2 Soles de sílice obtenidos usando diferentes solventes después de una semana de ser sintetizadas

Los resultados de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) (ver fig. 3.3) mostraron que usando como solvente Metanol y  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  1M, se obtienen partículas esféricas bien definidas, polidispersas (100 – 160nm) y con poca aglomeración. Aunque usando el mismo alcohol con una concentración de  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  3M se obtuvieron partículas más pequeñas, estas presentaron formas amorfas con alta polidispersión y aglomeración (partículas de 30 – 130nm), pudiendo observar procesos de floculación y “coarsening” entre ellas.

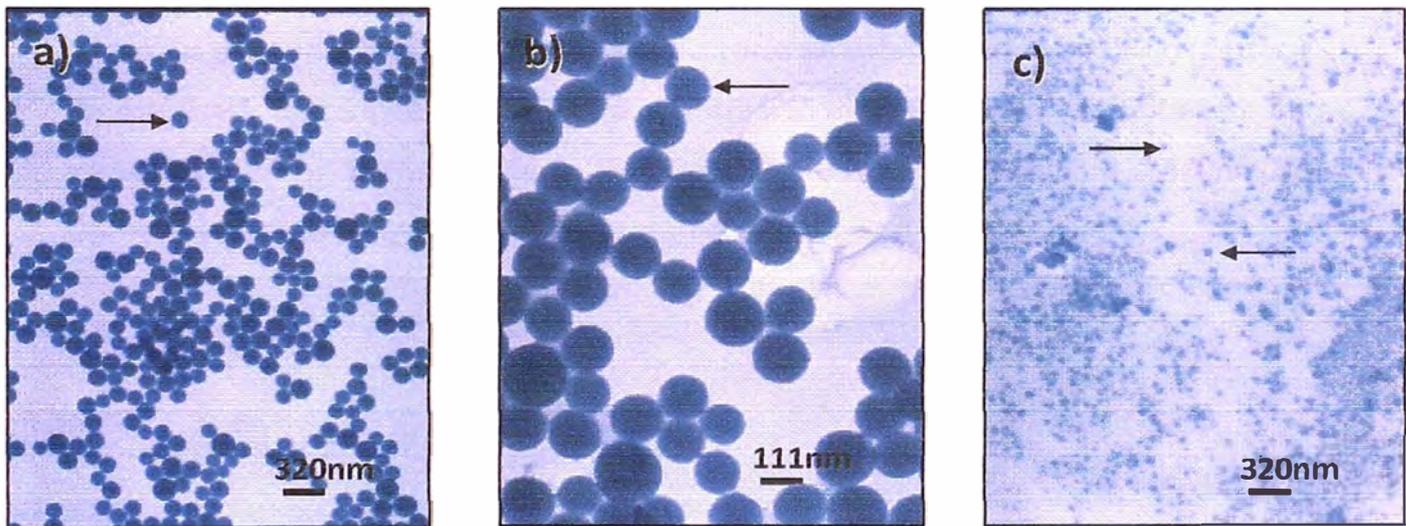


Fig. 3.3 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con a) y b)  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M; c)  $\text{NH}_4\text{OH}$  3M

Usando como solvente Etanol y  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  1M (ver fig. 3.4) se obtuvieron partículas esféricas, con tamaños entre 320nm y 160nm de diámetro, el sol formado es muy inestable y con el paso de las semanas tiende a caer casi totalmente. Usando el mismo solvente y  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  3M se obtienen partículas mejor definidas, pero presentan

“coarsening”, además de procesos de floculación y coalescencia (como puede verse en la fig. 3.4a), y son bastante monodispersas con un tamaño de 390nm.

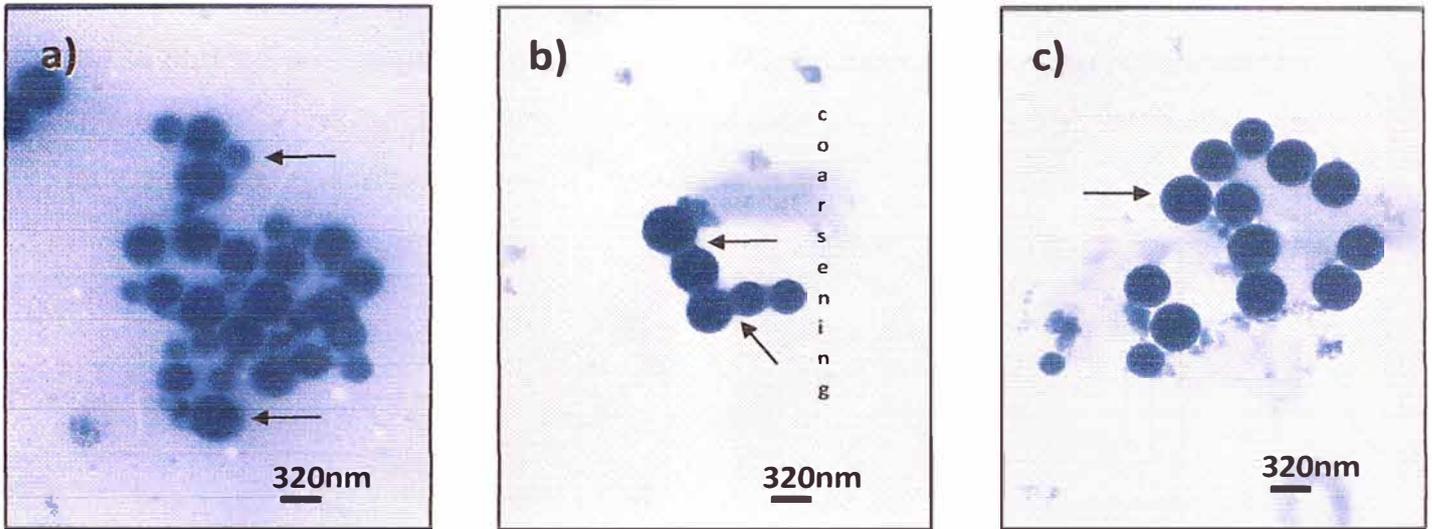


Fig. 3.4 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Etanol con a)  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M; b) y c)  $\text{NH}_4\text{OH}$  3M

Usando como solvente al 2-propanol con  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  1M (ver fig. 3.5) se obtienen partículas de gran tamaño (490nm de diámetro) y grandes aglomeraciones de partículas de 160nm de diámetro. Se observa la formación de “coarsening” entre las partículas de menor tamaño formando estructuras amorfas de óxido de silicio (es decir no esféricas). En cambio al usar una concentración de  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  3M, se obtienen dos formas diferentes: barras y esferas de gran tamaño (esferas de 390nm a 460nm de diámetro) poco polidispersas que presentan el fenómeno de “coarsening”.

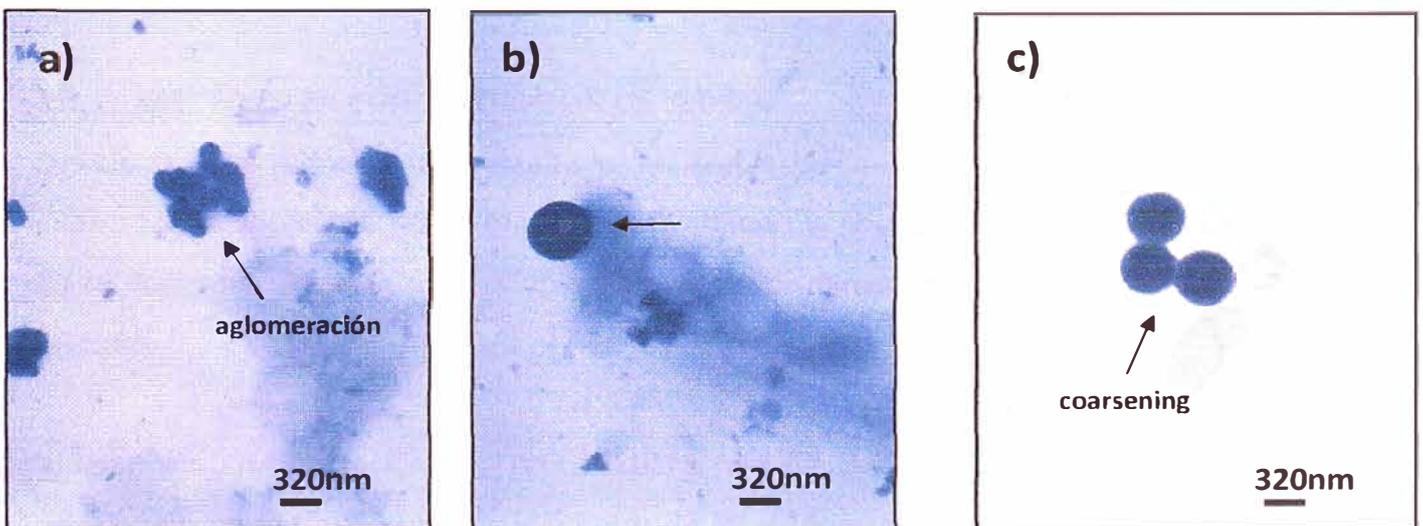
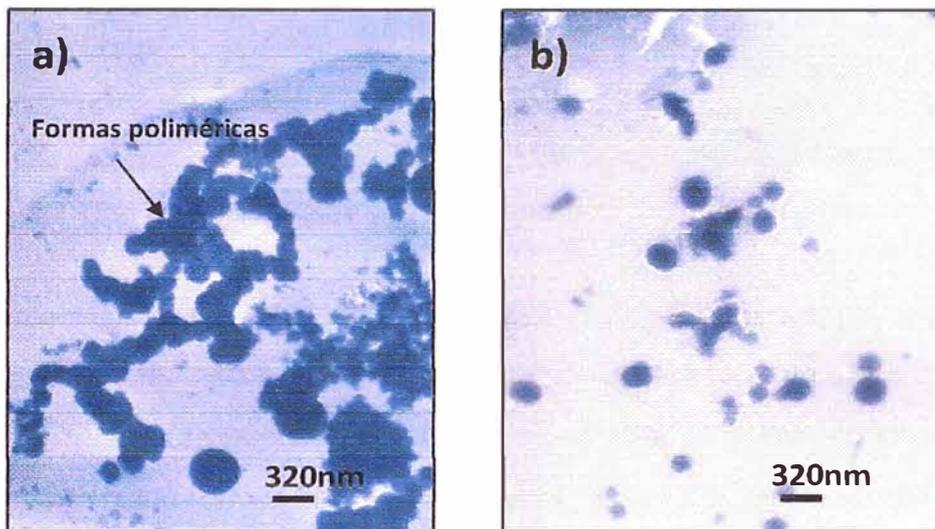


Fig. 3.5 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente 2-Propanol con a) y b)  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M; c)  $\text{NH}_4\text{OH}$  3M

Al usar 1-butanol con  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  1M (ver fig. 3.6) se obtienen estructuras poliméricas de óxido de silicio, además de aglomeraciones formadas por partículas esféricas de diferentes tamaños. Al aumentar la concentración de hidróxido de amonio a  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  3M se obtiene una mayor independencia entre las partículas, ya no se encuentran tan aglomeradas y no se observan formas poliméricas, las partículas obtenidas no muestran una regularidad en sus formas y tamaño.



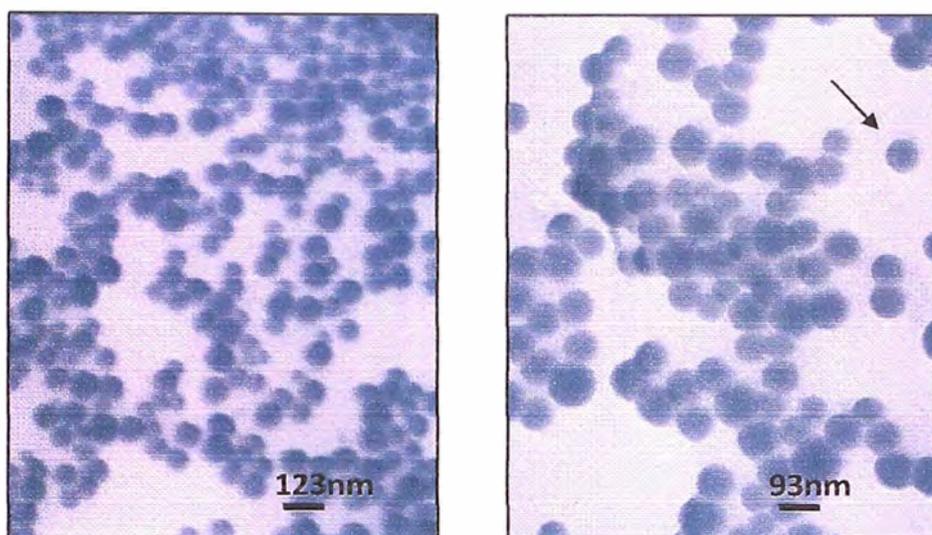
**Fig. 3.6** TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente 1-Butanol con a)  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M; b)  $\text{NH}_4\text{OH}$  3M

De los resultados obtenidos se aprecia claramente que es preferible la síntesis de las partículas de sílice usando metanol como solvente, debido a que se obtienen partículas de sílice más uniformes en tamaño y con poca aglomeración. Pero la muestra de sílice obtenida (ver fig. 3.2) es poco estable, tiende a precipitar con el tiempo.

### 3.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE TEOS

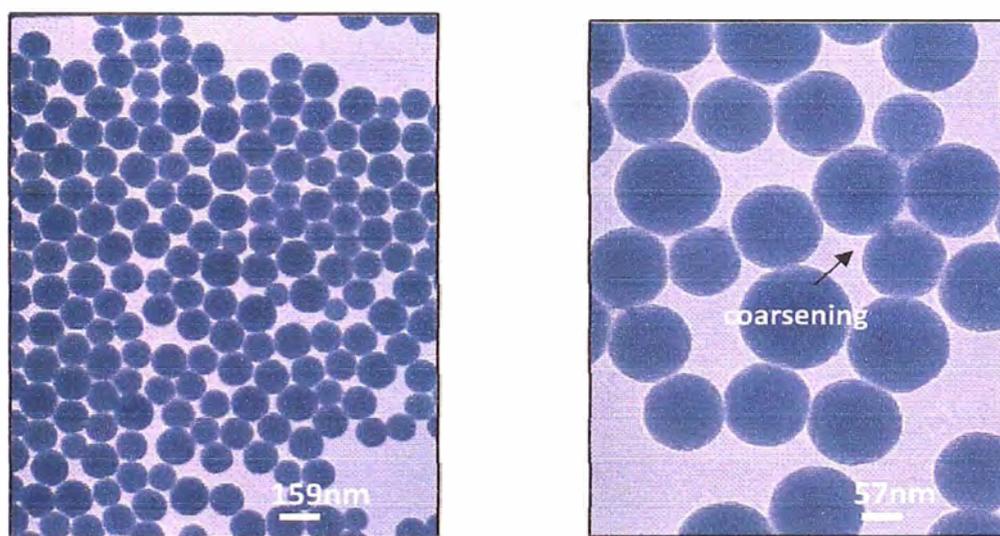
Debido a la presencia de precipitado en todas las muestras obtenidas, usando diferentes alcoholes, se realizaron pruebas variando la concentración de TEOS, con el fin de formar un coloide más estable y tratar de disminuir el tamaño de la partícula formada.

Al usar una concentración de  $[\text{TEOS}]$  0.05M (ver fig. 3.7), se obtuvieron partículas esféricas, bastante polidispersas (diámetro de 36 – 70nm) y al igual que en las demás muestras se ve un alto grado de aglomeración.



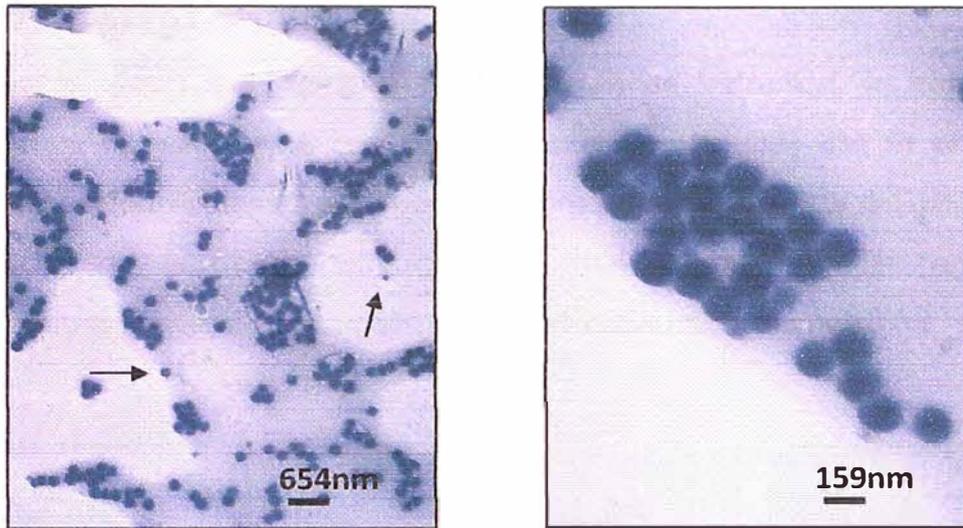
**Fig. 3.7** TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M y TEOS 0.05M

Con una concentración de [TEOS] 0.10M (ver fig. 3.8), se obtienen partículas no tan polidispersas con un diámetro de 80 a 125nm, pero las partículas de óxido de silicio no son del todo esféricas, se puede ver que en las regiones de mayor concentración las partículas tienden hacia formas hexagonales debido al proceso de “coarsening”.



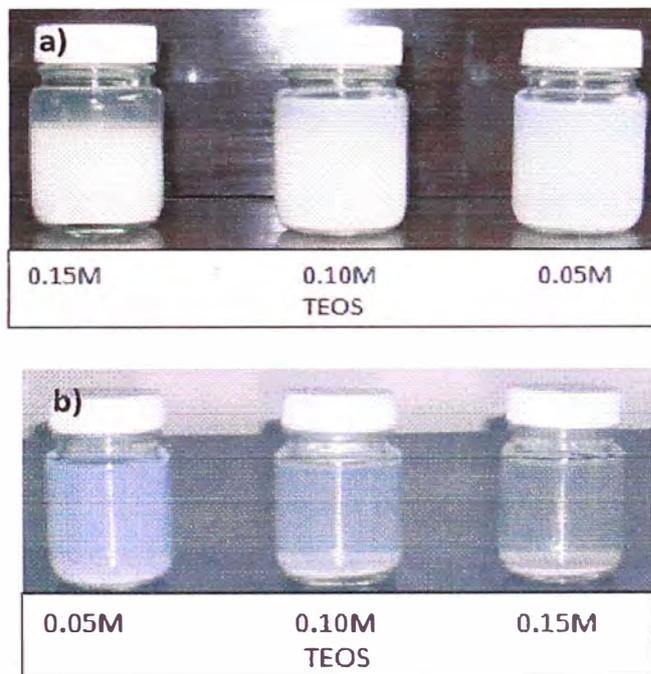
**Fig. 3.8** TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M y TEOS 0.10M

Al aumentar la concentración a [TEOS] 0.15M (ver fig. 3.9), las partículas obtenidas están mejor definidas en cuanto a su forma y tamaño (son más monodispersas). Se encuentran partículas de dos tamaños de 65 y 130nm de diámetro, siendo las últimas las que se encuentran en mayor proporción.



**Fig. 3.9** TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M y TEOS 0.15M

Con estos resultados se puede apreciar que a menor concentración de TEOS se obtienen partículas de óxido de silicio más pequeñas y más estables como se observó en el seguimiento que se realizó al sol después de formarlo, luego de una semana el sol formado con TEOS 0.05M permanece en suspensión, los demás soles precipitan total o parcialmente con el tiempo (ver fig. 3.10).



**Fig. 3.10** Soles de sílice usando diferentes concentraciones de TEOS y  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M  
 a) Después de 1 día y b) Después de una semana

### 3.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE $\text{NH}_4\text{OH}$

Se estudio el efecto que tiene la concentración de hidróxido de amonio como catalizador de la reacción. A una concentración de  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  8M se obtuvo poca cantidad del sol (partículas sólidas en suspensión) ya que gran parte del óxido de silicio había precipitado. Se observa el proceso de coalescencia entre las partículas, las partículas obtenidas varían en tamaño entre 190 y 254nm de diámetro (ver fig. 3.9).

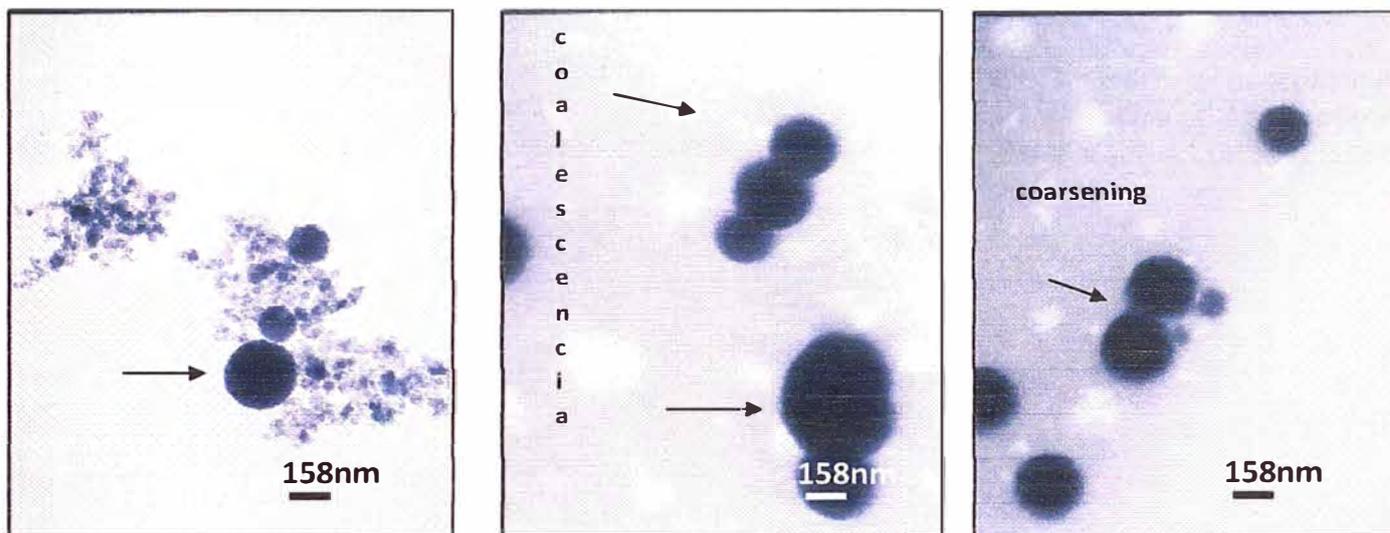
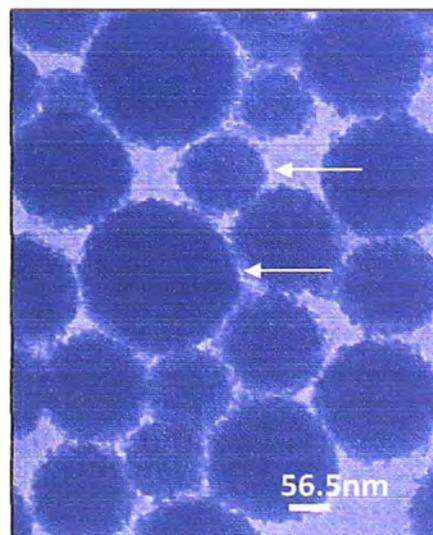
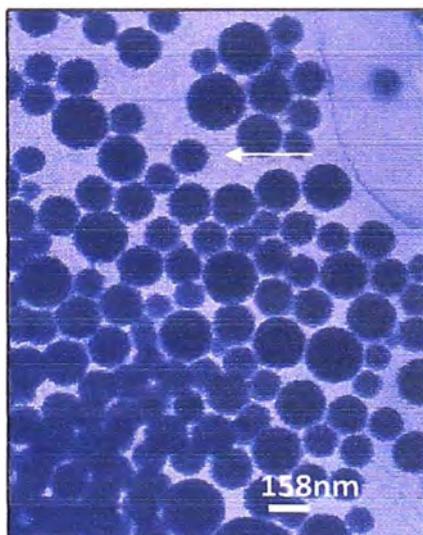
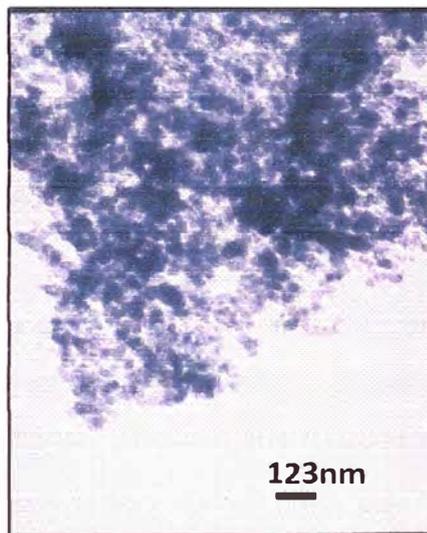
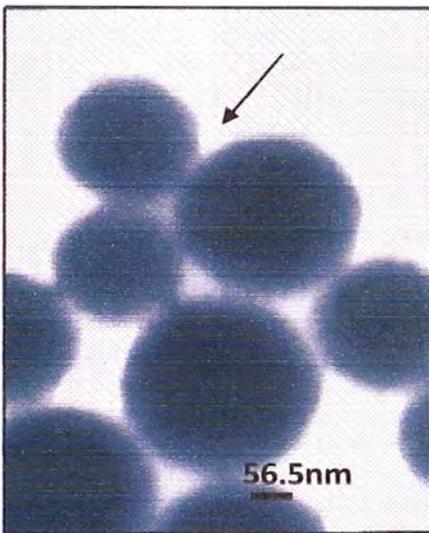
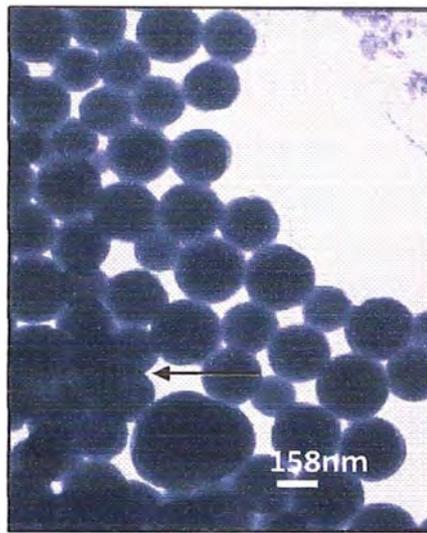
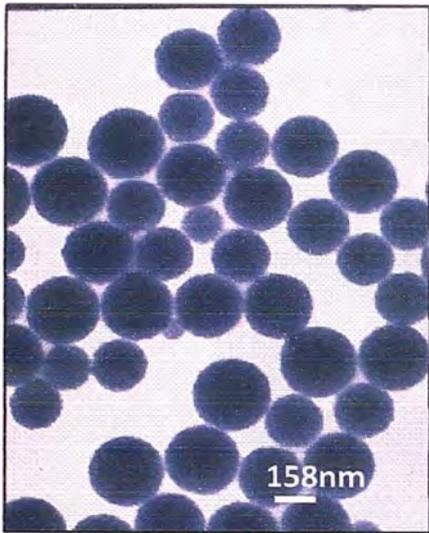


Fig. 3.11 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con  $\text{NH}_4\text{OH}$  8M y TEOS 0.05M

A una concentración de  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  5M (ver fig. 3.12), se observa bastante aglomeración, se puede ver la formación de flóculos y “coarsening” en varias zonas. Las partículas obtenidas muestran una gran polidispersidad con un tamaño que va desde 160 a 260nm de diámetro.

Con  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  3M (ver fig. 3.13), se obtienen partículas igualmente aglomeradas, pero de menor tamaño igualmente polidispersas como las anteriores (de 80 a 240nm de diámetro y unas pocas partículas de 318nm de diámetro).



**Fig. 3.12** TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con  $\text{NH}_4\text{OH}$  5M y TEOS 0.05M

**Fig. 3.13** TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con  $\text{NH}_4\text{OH}$  3M y TEOS 0.05M

Al usar  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  1M (ver fig. 3.14), se obtuvieron partículas esféricas, polidispersas (diámetro de 36 – 70nm) y al igual que en las demás muestras se ve un alto grado de aglomeración. Pero como se puede apreciar al ir disminuyendo la cantidad de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , disminuye también el tamaño de las partículas y en cierta medida la polidispersión y aglomeración.

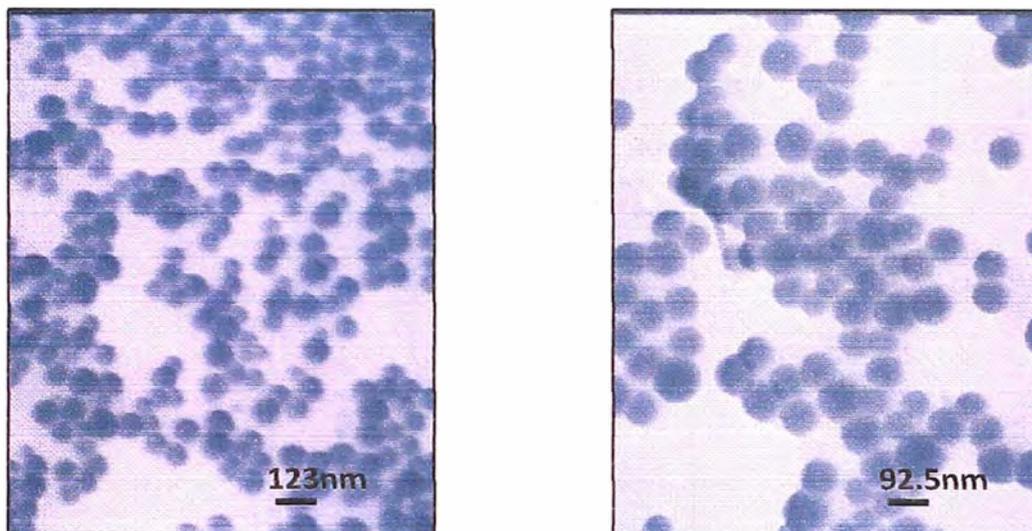


Fig. 3.14 TEM de nanopartículas de sílice usando como solvente Metanol con  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M y TEOS 0.05M

De los resultados obtenidos se observa que se obtienen mejores resultados en cuanto a monodispersidad de las nanopartículas de sílice usando una concentración de TEOS 0.05M, a demás que el tamaño de las nanopartículas también disminuye de manera significativa, los soles obtenidos usando TEOS 0.05M, con  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M son más estables en el tiempo que cuando se usa una mayor concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ver fig. 3.15).

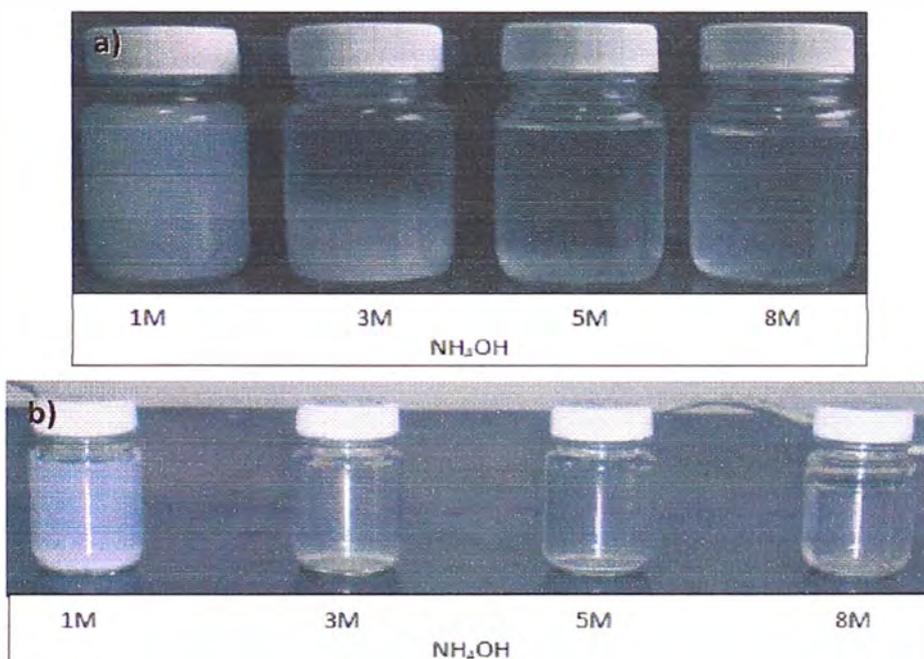


Fig. 3.15 Soles de sílice obtenidos usando como solvente metanol y TEOS 0.05M con diferentes concentraciones  $\text{NH}_4\text{OH}$  a) Después de 1 día y b) Después de una semana

### 3.4. EFECTO DEL pH DE FORMACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

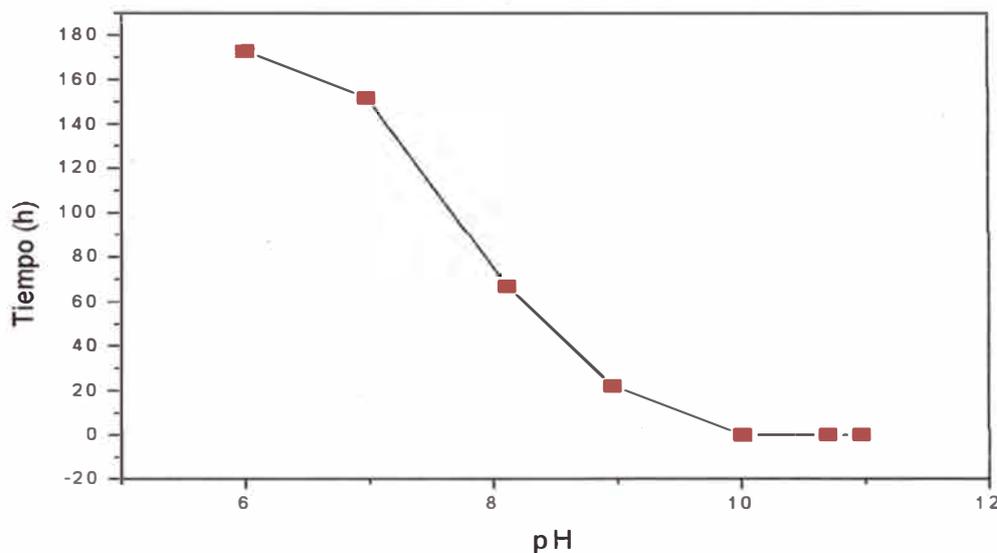
Se prepararon una serie de 7 tubos de ensayo con pH desde 7 a 11 según el procedimiento detallado (punto 2.3.4), obteniendo el gráfico mostrado en la fig. 3.17, que muestra el tiempo de gelación (que es el tiempo que demora en formarse el gel) de cada uno de los tubos de ensayo versus el pH de la solución.

**TABLA N° 3.1** *Tiempo de gelación vs pH*

|          | pH    | $t_{gel}$ (h) |
|----------|-------|---------------|
| <b>1</b> | 6,00  | 173           |
| <b>2</b> | 6,98  | 152           |
| <b>3</b> | 8,11  | 67            |
| <b>4</b> | 8,96  | 22,17         |
| <b>5</b> | 10,01 | 0,0833        |
| <b>6</b> | 10,70 | 0             |
| <b>7</b> | 10,97 | 0             |



**Fig. 3.16** *Serie de tubos a diferentes pH. El pH aumenta de derecha a izquierda.*



**Fig. 3.17** Variación del tiempo de gelación vs pH

Del gráfico se ve claramente que al disminuir el pH de la solución, en donde se forman las nanopartículas de óxido de silicio, el tiempo de gelación aumenta; las partículas tienden a polimerizar y formar geles. Es debido a esto que se utilizó pH mayores a 10, con el fin de evitar la polimerización de la sílice.

### 3.5. FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE 60nm

Durante la formación de las nanopartículas de sílice, se observó que la reacción fue más lenta que en todos los casos anteriores, el tiempo que demoró en aparecer la opalescencia en este ensayo fue mucho mayor, aparece de 45 minutos para adelante. Las nanopartículas obtenidas son mostradas en la fig. 3.18. Como se puede ver las partículas formadas son más uniformes en tamaño y forma (monodispersas), se ve algunas zonas de aglomeración y la presencia de "coarsening".

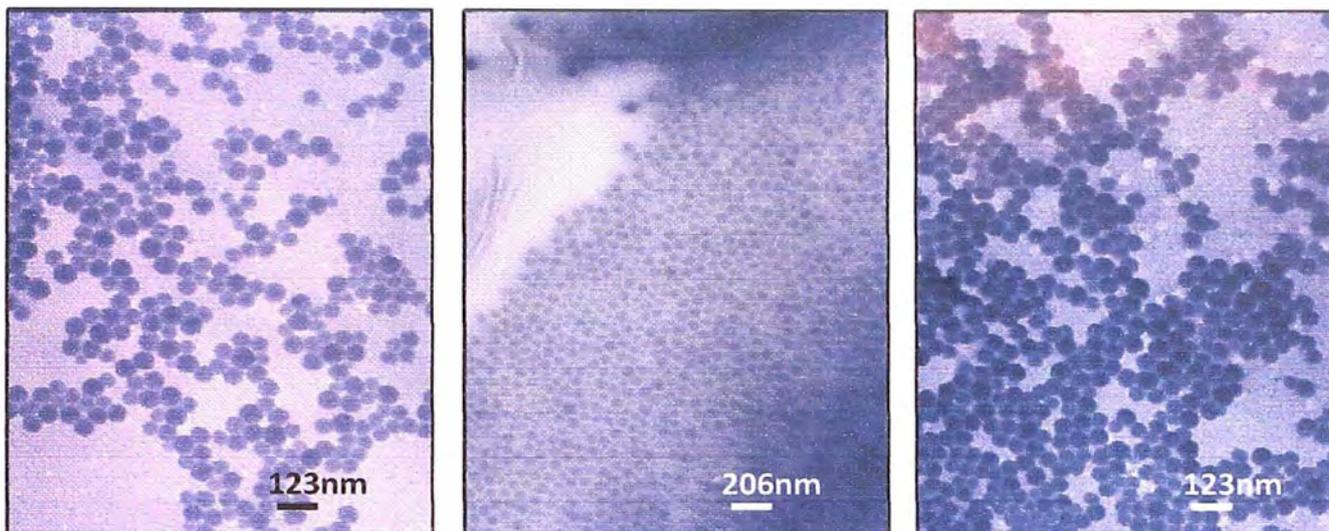
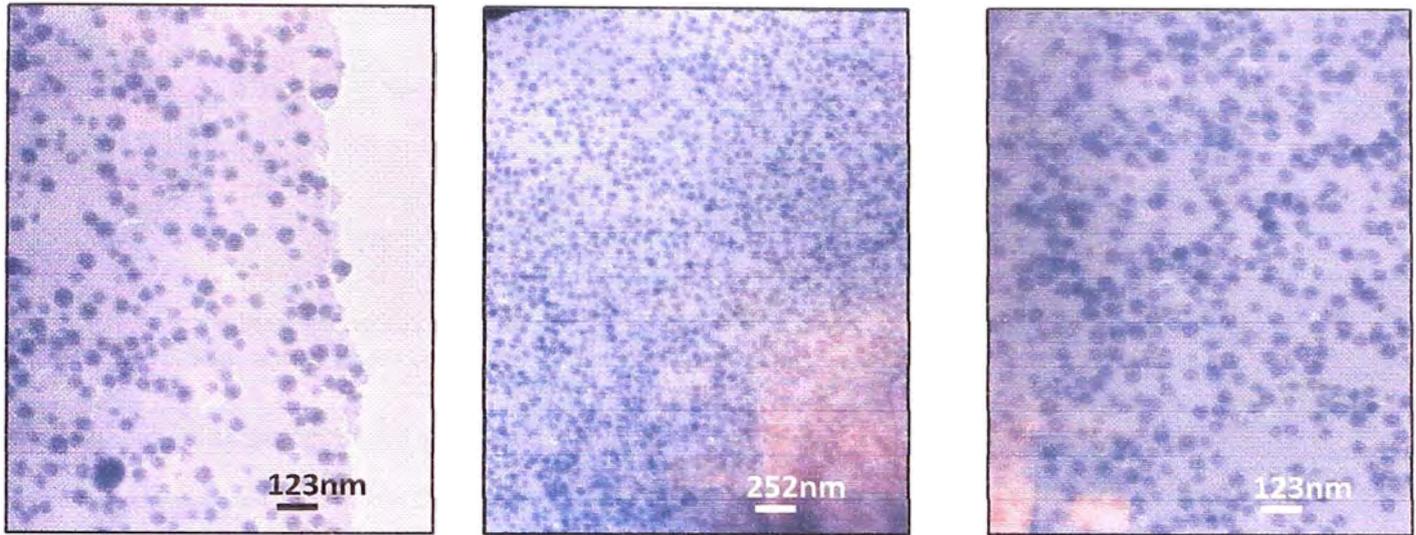


Fig. 3.18 Nanopartículas de sílice con un tamaño aproximado de 60nm

### 3.6. FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE CON ESTABILIZACIÓN ESTÉRICA

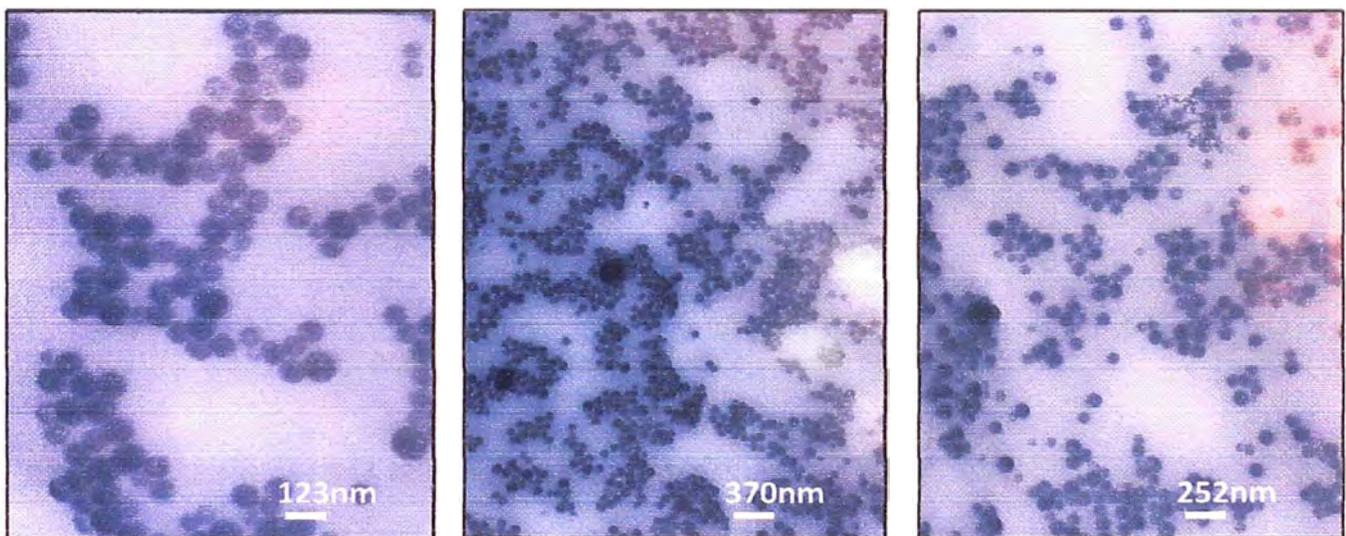
Como se mencionó en el capítulo anterior, se usó como surfactante al PVP, el cual tiene la propiedad de adherirse a la superficie del óxido de silicio; se usó diferentes cantidades de PVP 1%, 0.3% y 0%; con el fin de observar la influencia de su concentración en la formación de las nanopartículas de sílice.

Al usar una concentración de PVP de 1% (ver fig. 3.19), se obtuvo nanopartículas de forma variada (no se observa la esfericidad que se logró en todas las pruebas anteriores), además también se ve un elevado grado de polidispersidad, aunque las nanopartículas obtenidas conservan su independencia.



**Fig. 3.19** *Nanopartículas de sílice usando PVP 1%*

Cuando se empleó PVP al 0.3% (ver fig. 3.20), se obtuvo nanopartículas mejor definidas en cuanto a forma y tamaño, no se observan aglomeraciones entre ellas, es decir, no se observa fenómenos de “coarsening” o coagulación. Las nanopartículas sintetizadas tienen un diámetro promedio de 60nm.



**Fig. 3.20** *Nanopartículas de sílice usando PVP 0.3%*

Al tomar una foto con un giro de 90° se puede ver mejor la forma e independencia que muestran las nanopartículas obtenidas (ver fig. 3.21), esto es por la acción del surfactante usado, pero este resultado fue distinto al obtenido usando una concentración de PVP 1%.



Fig. 3.21 Forma detallada de las nanopartículas de sílice usando PVP 0.3%

Al no usar surfactante para la formación de nanopartículas de sílice con PVP 0% (ver fig. 3.22), se obtuvo partículas más uniformes en cuanto a tamaño y forma, que cuando se usó PVP 1%, se observan algunas zonas de aglomeración y “coarsening”, lo cual también se pudo observar al usar PVP 1.0%, por último al usar una concentración de polímero (PVP) de 0.3% no se presentó aglomeración.

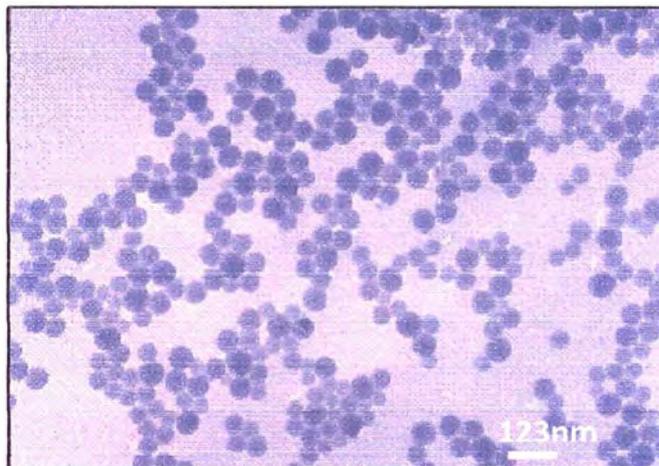
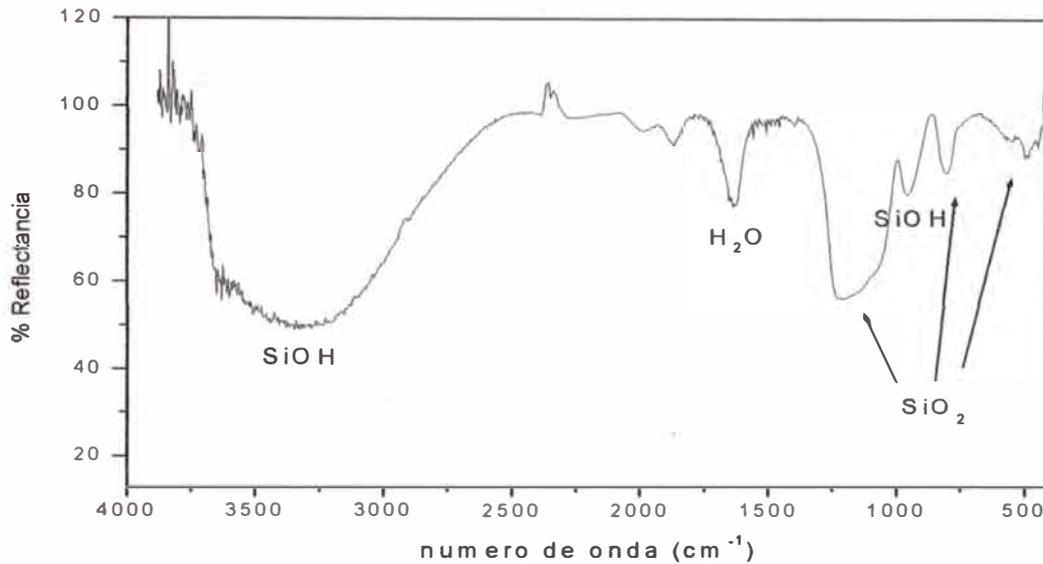


Fig. 3.22 Nanopartículas de sílice usando PVP 0%

### 3.7. ESPECTROSCOPIA IR DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

El espectro IR de las nanopartículas de sílice fue obtenido por “reflectancia difusa”, en la fig. 3.23 se muestra el espectro IR de las nanopartículas de sílice obtenidas, solo se muestra un espectro debido a que todas las partículas de sílice sintetizadas por los diferentes métodos mostraron el mismo espectro IR.



**Fig. 3.23** Espectroscopia FTIR del óxido de silicio obtenido

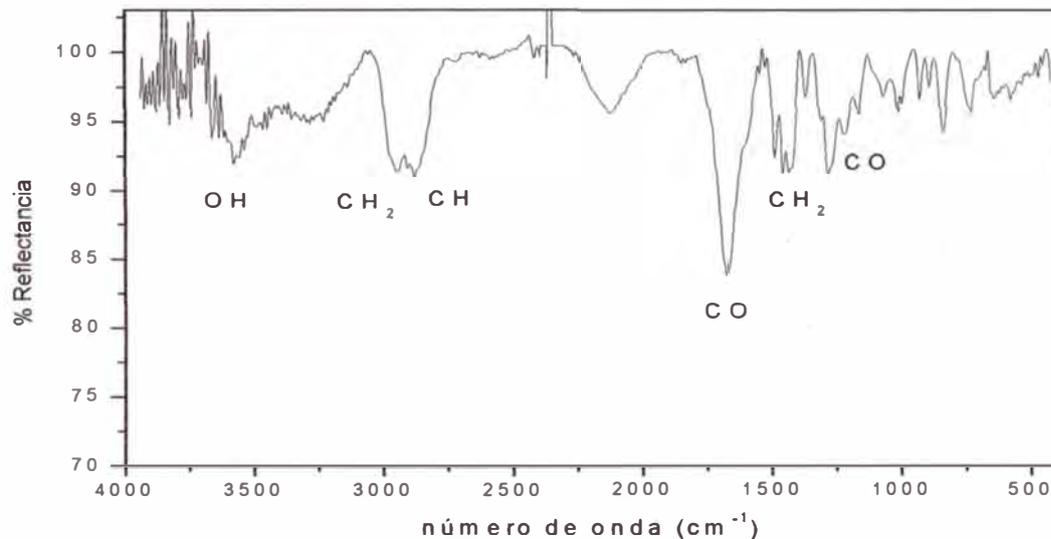
Donde se pueden ver los siguientes picos y bandas<sup>21,22</sup>:

**SiOH : 952 y 2600 – 3730cm<sup>-1</sup>,**

**H<sub>2</sub>O : 1630cm<sup>-1</sup>**

**SiO<sub>2</sub> : 500, 804 y 1070 – 1300cm<sup>-1</sup>**

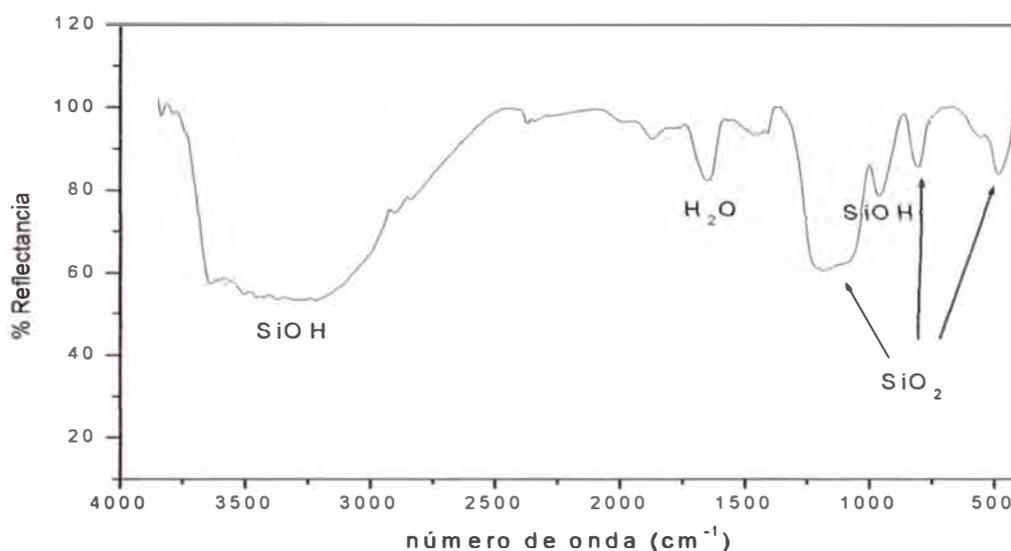
También se obtuvo el espectro IR del PVP, así como a las nanopartículas de sílice sintetizadas usando PVP, obteniéndose los siguientes espectros (ver fig. 3.24 y 3.25).



**Fig. 3.24** Espectroscopia FTIR del PVP

Del análisis del espectro mostrado en la fig. 3.24, se asignan los siguientes picos y bandas<sup>23</sup>:

|                       |          |  |
|-----------------------|----------|--|
| <b>CO</b>             | <b>:</b> | <b>1680 - 1710cm<sup>-1</sup> y 1100 - 1200cm<sup>-1</sup></b> |
| <b>CH<sub>2</sub></b> | <b>:</b> | <b>~3000 y ~1465cm<sup>-1</sup></b>                            |
| <b>CH</b>             | <b>:</b> | <b>2800 – 2950cm<sup>-1</sup></b>                              |



**Fig. 3.25** Espectroscopia FTIR del óxido de silicio obtenido usando PVP

En el espectro obtenido (fig. 3.25) no se aprecia una gran diferencia con el espectro de la fig. 3.23, se observan los siguientes picos y bandas:

|                        |          |  |
|------------------------|----------|--|
| <b>SiOH</b>            | <b>:</b> | <b>952 y 2600 – 3730cm<sup>-1</sup>,</b>     |
| <b>H<sub>2</sub>O</b>  | <b>:</b> | <b>1640cm<sup>-1</sup></b>                   |
| <b>SiO<sub>2</sub></b> | <b>:</b> | <b>476, 800 y 1000 – 1300cm<sup>-1</sup></b> |

# **CAPITULO 4**

## **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

#### 4.1. ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE SÍLICE USANDO DIFERENTES SOLVENTES

El alcohol es muy importante en la preparación de óxidos por el método sol-gel no acuoso, ya que es el que va a permitir la homogenización de la mezcla alcóxido-agua, por lo tanto su concentración y naturaleza juega un papel realmente importante en la reacción, es decir no nos serviría de nada un alcohol que no solubilice al TEOS o que no sea soluble en agua (ver tabla N°4.1), porque de otro modo la reacción no procedería.

**TABLA N° 4.1** Solubilidad de Alcoholes en agua a 25°C

| <b>Alcohol</b> | <b>Solubilidad en agua</b> |
|----------------|----------------------------|
| metílico       | miscible                   |
| etílico        | miscible                   |
| n-propílico    | miscible                   |
| isopropanol    | miscible                   |
| t-butílico     | miscible                   |
| isobutilico    | 10,00%                     |
| n-butílico     | 9,10%                      |
| n-pentílico    | 2,70%                      |
| ciclohexílico  | 3,60%                      |
| n-hexílico     | 0,60%                      |
| fenol          | 9,30%                      |

De los cuatro alcoholes usados en el trabajo experimental, todos son miscibles en agua, excepto el n-butanol que solo es parcialmente soluble, por lo cual la reacción aún es posible. Desde este punto de vista la velocidad de reacción entre el TEOS y el agua (reacción de hidrólisis ver reacción 1.2), no va a depender de manera significativa del alcohol usado como solvente (es decir si su cadena es más larga o más corta), pero el tipo de alcohol si va a interferir en la estructura del producto final.

Debido a la diferencia entre el grupo alquil del alcóxido y del alcohol que usamos en la reacción (metanol, etanol, propanol ó butanol), es posible que se lleven a cabo dos reacciones de manera simultánea con la hidrólisis, que son la reesterificación y transesterificación (ver sección 1.4.5).

La reacción de transesterificación implica el reemplazo de un grupo alcóxido unido al silicio por un grupo alcohol según la reacción:



Esta reacción es posible bajo ciertas condiciones, preferiblemente en condiciones ácidas, ya que en este medio la reacción se produce sin inversión de la configuración del tetraedro de silicio, lo que no ocurre en medio básico (solo usando solventes bastante polares) y debido a que en nuestro ensayo la formación del óxido de silicio es llevada en medio básico y no usando solventes muy polares, la reacción de transesterificación si ocurre tiene que ser necesariamente con inversión del tetraedro de silicio (inversión de la configuración), debido a esto la transesterificación no se llevaría a cabo fácilmente.

Según<sup>11</sup> la reacción puede ser llevada a cabo en medio básico y con inversión de la configuración pero solo usando solventes bastante polares, que puedan producir una suficiente separación de cargas en el estado de transición para producir el mecanismo  $S_N2$  con inversión de la configuración, pero como se está utilizando como solventes alcoholes con una constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) alrededor de 20, la reacción de transesterificación tampoco sería probable.

La reacción para la formación de nanopartículas de óxido de silicio es llevada mediante el proceso de Stöber<sup>16</sup> (que ocurre en medio básico) por lo cual la reacción de transesterificación no se producirá fácilmente, además los alcoholes usados disminuyen su constante dieléctrica al ir aumentando su cadena alquílica. Otra reacción posible es la reacción de reesterificación, que es la reacción inversa de la reacción de hidrólisis, que es el desplazamiento de un grupo hidroxilo por una molécula de alcohol. Se trabajó en un medio básico por lo cual la reacción es menos probable, pero aún así puede darse, en medio básico la reacción se da por medio de un mecanismo con inversión de la configuración (similar al caso de transesterificación), por lo cual al usar un alcohol secundario o terciario como solvente, esta reacción será menos favorable debido al impedimento estérico.

Se puede concluir que ambas reacciones de transesterificación y reesterificación, son reducidas cuando la reacción es llevada a cabo en medio básico y usando como solvente a alcoholes secundarios o terciarios, por lo cual ambas reacciones son igual de probables para todos los alcoholes usados (alcoholes primarios), excepto para el 2-propanol que es un alcohol secundario (en este medio ambas reacciones serán menos probables).

Ambas reacciones de transesterificación y reesterificación afectan la hidrólisis, la transesterificación cambia los grupos OR unidos al átomo de Si, inicialmente los grupos OR unidos al silicio son grupos etóxido ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ), la transesterificación cambia estos grupos por grupos metóxido ( $\text{OCH}_3$ ), propóxido ( $\text{OC}_3\text{H}_7$ ) ó butóxido ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) según sea el alcohol usado como solvente. Al aumentar el largo de la cadena del grupo alquil, la velocidad de hidrólisis disminuye debido al efecto estérico o inductivo que se pueda generar, pero esto sucede de manera inversa al sustituir el grupo alquilo del alcóxido por uno de menor cadena como el metóxido, con lo cual la velocidad de hidrólisis en vez de disminuir, aumentaría.

La reesterificación lo que causa es retrasar la hidrólisis, puesto que es la reacción inversa a ella. Si se tiene una velocidad de hidrólisis muy lenta podemos llegar a tener productos intermedios con grupos alquilo terminales, además de favorecer la dispersión. Lo que no ocurrirá con una velocidad de hidrólisis rápida, que además favorecerá también una velocidad de nucleación rápida, teniendo varios núcleos que crecerán al mismo tiempo y de manera similar, favoreciendo de esta manera la monodispersidad.

De lo explicado conviene más usar como solvente el metanol debido a que favorece la reacción de hidrólisis, aunque las reacciones de transesterificación y reesterificación son probables, el medio básico ayuda a que la probabilidad de que ocurran sea mínima.

El medio en el cual se forman las nanopartículas como ya se vio, juega un papel importante, pero no solo va a variar en el grado de hidrólisis del TEOS para la

formación del óxido de silicio, sino también en la fuerza con la cual las partículas formadas se repelen y evitan la coagulación, como vimos el potencial de repulsión de dos partículas esféricas en un medio cualquiera esta dado por la ecuación 1.9.

De todos los alcoholes usados el metanol es el que posee una mayor constante dieléctrica, entonces las nanopartículas de óxido de silicio tienen una mayor fuerza de repulsión en su medio (según la ecuación 1.9), por lo que se obtienen partículas de menor tamaño que con los otros alcoholes.

Además, como se sabe toda partícula en solución forma una doble capa eléctrica, en el caso del óxido de silicio, los iones determinantes serán  $H^+$  y  $OH^-$ , tendrán una densidad de carga superficial ( $\sigma_0$ ) y un potencial eléctrico de superficie ( $\psi_0$ ) menores que cero (ya que nos encontramos por encima del punto de carga cero) debido a que las partículas adsorben sobre su superficie mayor cantidad de iones  $OH^-$  que iones  $H^+$ , es decir las partículas están cargadas negativamente. Como se dijo toda partícula en una solución posee una doble capa eléctrica y mientras mayor sea el espesor de la capa eléctrica mayor repulsión habrá entre ellas, por lo que las partículas no coagularán (formación de partículas de mayor tamaño). Es por ello que al usar una menor concentración de hidróxido de amonio se obtuvieron partículas de menor tamaño.

#### **4.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE TEOS**

Al disminuir la concentración de TEOS, disminuimos también la probabilidad de que dos partículas de óxido de silicio formadas se encuentren, es decir choquen favorablemente y pasen al estado de coagulación. Realizar los experimentos con soluciones menos concentradas de TEOS, producirá soluciones menos concentradas de óxido de silicio, la sílice al estar más dispersa en el medio, será más estable y menos aglomerada.

Es por esto que se observa que las soluciones menos concentradas de TEOS no precipitan tan rápido como las más concentradas, lo cual se debe a la velocidad de sedimentación y difusión de las partículas formadas.

La sedimentación<sup>13</sup> (ver anexo) como sabemos depende mucho de la diferencia de densidades entre la partícula formada en el seno de la solución y la densidad del seno de la solución, la densidad del óxido de silicio es mayor que de la solución en la cual se está formando, por lo que tiende a precipitar de forma natural. Como se sabe la velocidad de sedimentación es directamente proporcional al cuadrado del radio de la partícula<sup>13</sup>, es por esto que al obtener partículas más pequeñas, las cuales fueron formadas con una menor concentración de TEOS, estas duran más tiempo en suspensión.

La velocidad de difusión (ver anexo) depende del factor de difusión (D), el cual es inversamente proporcional al radio de la partícula<sup>13</sup>, es por esto que al disminuir el radio de la partícula, la velocidad de difusión aumenta, generando soles más estables en el tiempo, ya que como sabemos la difusión y sedimentación son procesos inversos. Una forma de disminuir la velocidad de sedimentación es disminuyendo el tamaño de partícula, o usando un solvente mas viscoso, el cual tenga una mayor constante de fricción (f)<sup>13</sup>, además f también depende del radio de la partícula, puesto que no podemos variar el solvente (ya que hemos decidido usar metanol puesto que da resultados más óptimos que los otros alcoholes usados), disminuyendo el tamaño de partícula formaremos un sol más estable, como lo que se obtuvo con una menor concentración de TEOS.

#### **4.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NH<sub>4</sub>OH**

La variación de la concentración de hidróxido de amonio va a influir principalmente de dos formas: en el espesor de la doble capa eléctrica formada alrededor de la partícula de óxido de silicio; y en la velocidad de formación del óxido de silicio, puesto que el hidróxido de amonio es el catalizador de la reacción y afectará directamente la velocidad de hidrólisis.

Primero el óxido de silicio al estar en medio básico, va a tener a los oxígenos terminales desprotonados ( $\text{pH} > \text{pzc}$ ), con un potencial eléctrico de superficie ( $\Psi_0$ ) menor que cero, por lo que la densidad de carga superficial sobre la partícula de óxido de silicio ( $\sigma_0$ ) será también menor que cero, y la capa de contraiones estaría formada

por iones  $\text{NH}_4^+$  cuya concentración irá disminuyendo conforme nos alejemos de la partícula, y los coiones serán los iones  $\text{OH}^-$  cuya concentración irá en aumento al ir alejándonos de la partícula de óxido de silicio (ver figura 1.6).

Como se sabe mientras mayor sea el espesor de la doble capa de la partícula de óxido de silicio formada, las partículas no estarán tan próximas entre sí, por lo que no coagularán, en cambio si el espesor de la doble capa es pequeña, las partículas se podrán aproximar unas a otras y comenzarán a aglomerarse, esto es según la teoría de DLVO (sección 1.3.4).

El espesor de la doble capa está influenciado por varios factores como son: la temperatura, el medio, la carga del ion y concentración del ion, esto es según la ecuación 1.7.

De la ecuación los factores que ayudan a tener una doble capa ancha son el medio en el cual se encuentran las nanopartículas y la temperatura, en cambio los factores que disminuyen el espesor de la doble capa son la concentración del ion y su carga, por lo cual es preferible trabajar con una concentración baja del electrolito y que tenga una carga pequeña "z".

La sílice se puede obtener tanto por catálisis ácida como básica, siendo la concentración del ácido o la base de mucha importancia, es por esto que al aumentar la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  aumenta la velocidad de reacción (aumenta la velocidad de hidrólisis y condensación).

Según la fig. 1.19 al aumentar el pH por encima de 10, aumenta la velocidad de hidrólisis y de redisolución, pero disminuye la velocidad de condensación, promoviendo de esta manera la formación de partículas en lugar de geles.

Al aumentar la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  se aumenta la velocidad de nucleación lo cual nos lleva a obtener partículas de similar tamaño, pero también disminuye el espesor de " $\kappa$ ", debido a esto las partículas estarán más juntas unas a otras, obteniendo al final

partículas de similar tamaño pero grandes. Al disminuir la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ocurre todo lo contrario.

#### **4.4. EFECTO DEL pH DE FORMACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE**

Se observó que a  $\text{pH} > 10$  no se obtuvieron geles, sino partículas, esto es debido a que las partículas se forman después de alcanzar un tamaño crítico, siendo estables a la gelación debido a los mutuos efectos de repulsión. Según la figura 1.19, a  $\text{pH}=10$  la velocidad de hidrólisis aumenta igual que la redisolución, es decir se forman polímeros los cuales a su vez se redisuelven para formar otros, llegando a estructuras más compactas, es debido a esto que los geles obtenidos son más densos y compactos, y más resistentes al exponerlos al medio ambiente. La unión para formar el gel es cluster-cluster porque la redisolución ocurre preferentemente en las ramificaciones, el crecimiento ocurre principalmente entre monómero-cluster. A  $\text{pH} < 10$  debido a la disminución de la velocidad de hidrólisis (figura 1.19) la condensación ocurre principalmente entre especies no hidrolizadas totalmente.

#### **4.5. FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE 60nm**

El TEOS fue agregado lentamente en este caso, la formación de nanopartículas fue mucho más lenta, es debido a esto que la reacción es más lenta y demora más en aparecer la opalescencia.

Comparado con los otros resultados previos en la síntesis de nanopartículas de sílice, mediante este procedimiento se logra obtener partículas de menor tamaño, con una media de tamaño de 60nm. Como el TEOS fue agregado lentamente sobre una solución ya conteniendo  $\text{NH}_4\text{OH}$ , la formación de óxido de silicio fue bastante rápida, permitiendo de esta manera la formación de nanopartículas más pequeñas, aunque nos arriesgábamos a obtener polidispersión, debido a las velocidades de nucleación y crecimiento (ver sección 1.3.1).

El hecho de obtener poca polidispersión se debe a la baja concentración de TEOS que se usó, debido a que el ambiente donde las nanopartículas son creadas no cambia demasiado después de cada adición de TEOS.



Para un concentración baja de polímero, hay una buena interacción polímero-solvente por lo que las cadenas del polímero permanecerán extendidas a lo largo de él, de esta manera impide que las nanopartículas de óxido de silicio formadas estén en contacto (evitando la aglomeración), ayudando de esta manera a la monodispersidad.

Al agregar una mayor cantidad de polímero (en este caso PVP), deja de haber una interacción favorable entre el polímero y el solvente<sup>10</sup>, y el polímero para minimizar el área de contacto con el solvente se contrae, teniendo de esta forma sus cadenas contraídas y aglomeradas, si dos partículas coloidales con polímeros adsorbidos colisionan, el polímero en ambos hará que las partículas permanezcan en contacto o aglomeradas, actuando como un cemento entre ellas (ver figura 4.2).

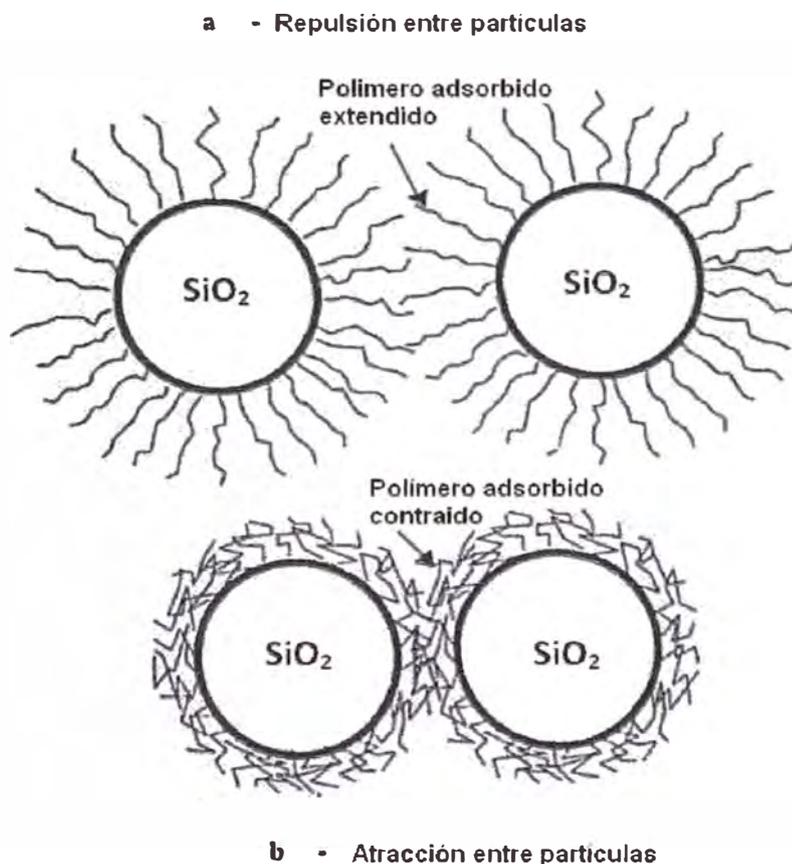


Fig. 4.2 Interacción del PVP con las nanopartículas de sílice a a) bajas concentraciones y b) altas concentraciones

#### 4.7. ESPECTROSCOPIA IR DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

Los picos y bandas en los espectros IR de las figuras 3.23 y 3.25 poseen bandas y picos muy similares que corresponden, los picos y bandas del espectro de la fig. 3.23 corresponden a:

El pico que se observa alrededor de  $2300\text{cm}^{-1}$  corresponde al  $\text{CO}_2$  del medio. La banda ancha de  $2600 - 3730\text{cm}^{-1}$  pertenece a grupos de silanol  $\text{Si-OH}$  que aun puede contener el óxido, el pico de  $\nu = 1630\text{cm}^{-1}$  es debido a la presencia de agua en la estructura del sólido, la cual puede estar enlazada a un grupo  $\text{Si-O}$  mediante un puente de hidrógeno.

Las bandas de  $\nu = 500, 804$  y  $1070 - 1300\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de balanceo, flexión y estiramiento respectivamente del  $\text{SiO}_2$ , aumentan su intensidad al aumentar la temperatura, debido a la formación de enlaces  $\text{O-Si-O}$  a partir de  $\text{Si-OH}$ . El pico a  $\nu = 952\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de un silanol. El hombro presente a  $\nu = 3630\text{cm}^{-1}$  corresponde a silanoles geminales o aislados presentes en el óxido Fig. 4.3.

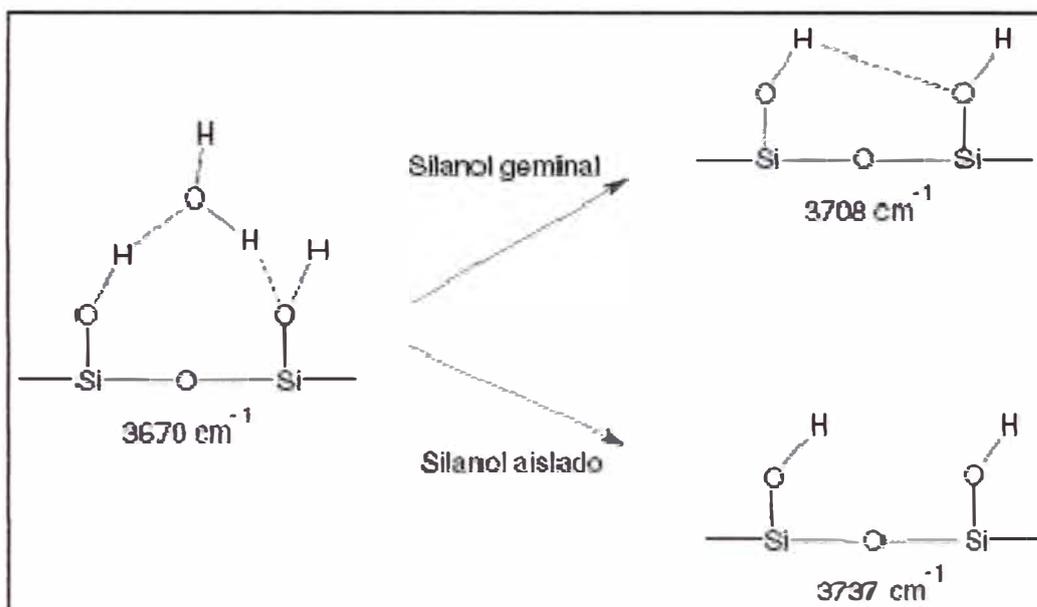


Fig. 4.3 Silanoles geminales y aislados

El espectro IR de la figura 3.25 (nanopartículas de óxido de silicio usando PVP), muestran picos y bandas muy similares al de la figura 3.23 (sus picos y bandas poseen la misma explicación ya dada para el espectro de la fig. 3.23).

El espectro IR del PVP mostrado en la fig. 3.24, muestra picos que no se observan en el espectro de la fig. 3.25, la mayoría de picos que se muestran son de mediana y débil intensidad, por lo que estarían solapados por los picos del  $\text{SiO}_2$ , el pico del espectro de

la fig. 3.24 debido al enlace doble CO, no aparece, debido a una disminución en su intensidad, lo cual se debe a la interacción que ocurre entre el PVP y el SiO<sub>2</sub>.

# **CAPITULO 5**

## **CONCLUSIONES**

1. Se obtuvieron nanopartículas de sílice por el método sol-gel, dependiendo su tamaño final y estabilidad en solución, del tipo de solvente usado. Al usar un alcohol de cadena más corta, como solvente, se obtienen nanopartículas más pequeñas y por lo tanto un sol de sílice más estable.
2. Se encontró el método más adecuado para la obtención de nanopartículas de sílice, es preferible el uso de Metanol como solvente, con  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 1\text{M}$  y  $[\text{TEOS}] = 0.05\text{M}$  pues se obtienen nanopartículas de sílice de menor tamaño, forma más definida y además monodispersas, al agregar el TEOS lentamente se logra obtener nanopartículas de sílice de un tamaño promedio de 60nm. En el tamaño y la estabilidad del producto final de la síntesis, influyen el solvente y las concentraciones de TEOS y  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
3. Se obtuvieron nanopartículas de sílice usando PVP como surfactante, usando una concentración de polímero de 0.3%, las nanopartículas obtenidas tuvieron un tamaño promedio de 60nm, presentan formas bien definidas, son homogéneas, y además de presentan una gran monodispersidad.

# **CAPITULO 6**

## **RECOMENDACIONES**

1. Estudiar el efecto de la concentración de H<sub>2</sub>O en las síntesis de nanopartículas de sílice.
2. Estudiar la superficie de las nanopartículas de óxido de silicio por medio de isothermas de adsorción.
3. Realizar un estudio de la morfología de las nanopartículas de sílice con el tiempo.
4. Retirar las nanopartículas de la solución, sin perder área efectiva, es decir evitar los procesos de sinterizados.
5. Estudiar la relación de la concentración de PVP en la síntesis contra el área superficial efectiva de las nanopartículas, para poder ver hasta que concentración de PVP es posible agregar durante la síntesis.
6. Hacer pruebas de encapsulamientos de metales con las nanopartículas de sílice para crear materiales mixtos u híbridos.

# **ANEXOS**

## A.1. SEDIMENTACIÓN<sup>13</sup>

Consideremos una partícula de volumen  $V$  y densidad  $\rho_2$  sometida a la fuerza gravitacional, la cual está sumergida en un líquido de densidad  $\rho_1$ . Además, definamos que la dirección positiva del eje  $z$  es hacia abajo. La partícula estará sometida a una fuerza debida a la gravedad  $F_g$ , positiva, y a una fuerza de empuje  $F_e$ , negativa, dando una fuerza neta responsable de la aceleración de la partícula:

$$F_{neta} = F_g - F_e = V(\rho_2 - \rho_1)g \quad (A.1)$$

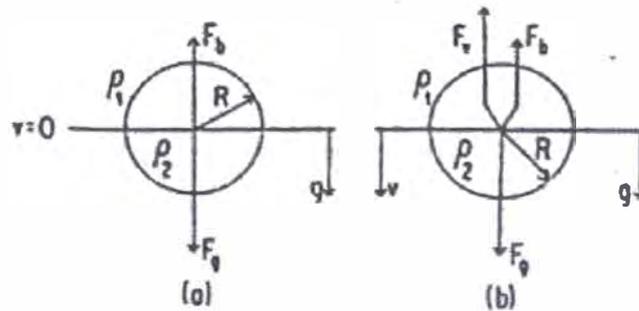


Fig. A.1 Fuerzas actuando en una partícula esférica debido a) solo la gravedad y b) gravedad y la viscosidad del medio

Esta fuerza neta llevará a la partícula hacia abajo si  $\rho_2 > \rho_1$ , en un proceso conocido como sedimentación, mientras que la llevará hacia arriba si  $\rho_2 < \rho_1$  en un proceso conocido como *creaming*. Como consecuencia de esta fuerza neta, la partícula adquiere una cierta aceleración, y por tanto su velocidad aumenta. Mientras este valor crece, las fuerzas debidas a la viscosidad (fuerzas viscosas  $F_v$  en adelante) también crecen y ya que se oponen al movimiento, conllevan a que la partícula alcance un estado estacionario con una velocidad constante en el momento en que estas dos contribuciones se igualan. Bajo condiciones estacionarias y para velocidades pequeñas, la fuerza de resistencia viscosa es proporcional a la velocidad estacionaria  $v$ :

$$F_{neta} = F_v \quad (A.2)$$

$$V(\rho_2 - \rho_1)g = fv \quad (A.3)$$

Donde a la constante de proporcionalidad  $f$  se le conoce como el factor de fricción. Introduciendo la masa de la partícula considerada en vez de su volumen, se obtiene:

$$m \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) g = f v \quad (\text{A.4})$$

Esta ecuación nos dice que:

- Es independiente de la forma de la partícula.
- Se asume que la densidad de los componentes no cambia al mezclarlos (no hay solvatación).
- Permite evaluar  $v$  si se conoce  $m/f$  y viceversa.

Desafortunadamente, los experimentos de sedimentación solo nos permiten conocer la relación  $m/f$  y no cada uno de ellos, para una geometría dada. Sin embargo, se pueden seguir dos caminos para poder determinarlos:

- Si la partícula es esférica, el valor de  $f$  se puede evaluar teóricamente a partir del modelo de Stokes y por tanto, se puede calcular el valor de  $m$ .
- A partir de estudios de difusión se puede determinar el valor de  $f$  para cualquier geometría.

## A.2. LA ECUACIÓN DE STOKES<sup>13</sup>

Las consideraciones a tomar en el modelo de Stokes son: el fluido tiene densidad y viscosidad constantes, y presenta un flujo laminar a bajas velocidades, y que se tiene un sistema diluido en el cual se puede tratar a cada partícula independientemente.

Supongamos que se tiene una partícula que está estacionaria y que un fluido está fluyendo en la dirección  $z+$  con una velocidad  $v_z$ . Como lo que en realidad importa es la velocidad relativa entre la partícula y el fluido, la situación es análoga al caso en el que el fluido está estacionario y la partícula se mueve en la dirección  $z-$ .

El resultado obtenido para la tasa a la cual la partícula hace trabajo sobre el fluido es el siguiente:

$$\frac{DE}{Dt} = 6\pi\eta v_z^2 R \quad (\text{A.5})$$

También debemos recordar que el producto de la fuerza ejercida sobre la partícula multiplicada por la velocidad del fluido equivale a la tasa a la cual la partícula hace trabajo sobre el fluido, por lo tanto:

$$Fv_z = 6\pi\eta v_z^2 R \quad (\text{A.6})$$

$$F = 6\pi\eta v R \quad (\text{A.7})$$

Donde ya no es necesario poner el subíndice z. La ecuación anterior expresa la relación de proporcionalidad que había entre la fuerza viscosa y la velocidad de la partícula. De ella se puede extraer que el valor del factor de fricción para una partícula esférica es:

$$f = 6\pi\eta R \quad (\text{A.8})$$

Como se dijo antes, este valor se puede utilizar (solo en el caso de partículas esféricas) para calcular la masa de la partícula a partir de estudios de sedimentación únicamente. Tomando este valor y el volumen de la esfera, se tiene:

$$V(\rho_2 - \rho_1)g = fv \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{4}{3}\pi R^3(\rho_2 - \rho_1)g = 6\pi\eta Rv \quad (\text{A.10})$$

Esta ecuación se puede resolver para el valor de  $v$  como para el valor del radio  $R$ :

$$v = \frac{2}{9} \frac{R^2(\rho_2 - \rho_1)g}{\eta} \quad (\text{A.11})$$

$$R = \left[ \frac{9\eta v}{2(\rho_2 - \rho_1)g} \right]^{1/2} \quad (\text{A.12})$$

### A.3. DIFUSIÓN<sup>13</sup>

Para describir las fuerzas que gobiernan la difusión las escribiremos como gradientes de una potencial, potencial químico. Así la fuerza que conduce el comportamiento de difusión de una partícula puede ser escrito como:

$$F_{dif} = \frac{1}{N_A} \frac{d\mu_i}{dx} \quad (\text{A.13})$$

Es necesario dividir por el número de Avogadro puesto que  $\mu_i$  es una cantidad molar, termodinámicamente sabemos que:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i c_i \quad (\text{A.14})$$

Como estamos interesados en sistemas altamente diluidos el coeficiente de actividad puede ser asumido como la unidad. Combinando las dos ecuaciones anteriores:

$$F_{dif} = kT \frac{d \ln c_i}{dx} = \frac{kT}{c_i} \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{A.15})$$

Sobre condiciones de estado estacionario esta fuerza será igual a la fuerza de resistencia de la viscosidad  $F_v = fv$ , además, la velocidad de difusión es igual:

$$v = \frac{kT}{f c} \frac{dc}{dx} \quad (\text{A.16})$$

El subíndice  $i$  se ah omitido. Además el flujo de materia a través de la sección transversal es igual al producto de la concentración y su velocidad de difusión.

$$J = c v_{dif} \quad (\text{A.17})$$

Combinando (A.16) y (A.17) y comparando con la primera ley de Fick's ( $J = D \frac{dc}{dx}$ ), llegamos al siguiente resultado:

$$D = \frac{kT}{f} \quad (\text{A.18})$$

Debemos notar que esta derivación no contiene ninguna restricción acerca de la forma de las partículas. Varias de las derivaciones han envuelto el factor de fricción  $f$ , el cual ah sido una cantidad desconocida excepto para partículas esféricas. Ecuación (A.18) resuelve este problema e indica la complementación entre las medidas de

sedimentación y difusión. Por ejemplo substituyendo ecuación (A.18) en el resultado previo obtenido de los estudios de sedimentación (A.4) da el siguiente resultado:

$$m = \frac{kTv}{D(1-\rho_1/\rho_2)g} \quad (\text{A.19})$$

#### A.4. EQUILIBRIO ENTRE SEDIMENTACIÓN Y DIFUSIÓN<sup>13</sup>

Ya notamos que la sedimentación y difusión son procesos opuestos, uno tiende a coleccionar y otro a esparcir. Consideremos las circunstancias sobre la cual estos dos procesos se igualan. Una vez que esta condición es alcanzada, no habrá modificaciones macroscópicas, el sistema está en equilibrio. Para formular este problema consideremos la sección transversal en la fig. A.2 en el cual la dirección x está en la dirección de la fuerza gravitacional o centrifuga. Supongamos que el campo tiende a llevar a las partículas en la dirección  $-x$ . Gradualmente la concentración de partículas se incrementará en la región debajo de la sección de interés, en este punto la difusión tratará de llevar las partículas en la dirección  $+x$ .

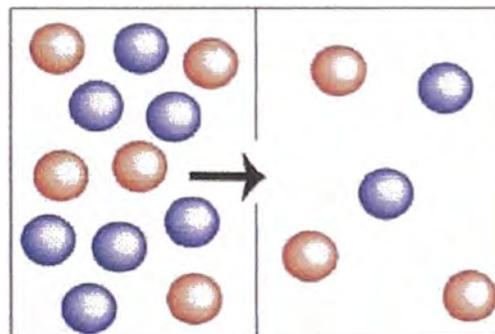


Fig. A.2 Sistema en el cual la gravedad tiende a llevar las partículas hacia  $-x$  y la difusión hacia  $+x$

La difusión ocurre a una velocidad que incrementa con la acumulación del gradiente de concentración. Cuando el equilibrio es finalmente alcanzado:

$$J_{sed} = J_{dif} \quad (\text{A.20})$$

Donde  $J_{sed}$  es el flujo que cruza el área debido a la sedimentación y  $J_{dif}$  es el flujo debido a la difusión:

$$J_{sed} = vc \quad (A.21)$$

En el cual  $v$  es la velocidad de sedimentación y  $c$  la concentración en el plano:

$$vc = D \frac{dc}{dx} \quad (A.22)$$

Si sustituimos la velocidad de sedimentación, nosotros obtenemos:

$$\frac{m}{f} \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) g = D \frac{dc}{dx} \quad (A.23)$$

La ecuación (A.23) es fácilmente integrada para dar una expresión la cual da  $c$  como una función de  $x$  en el equilibrio. Definiendo  $c_2$  y  $c_1$  como las concentraciones en el equilibrio y  $x_1$  y  $x_2$ , obtenemos:

$$\frac{m}{fD} \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) g(x_2 - x_1) = \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (A.24)$$

Además recordando que a partir de la ecuación (A.18) podemos reemplazar  $kT$  por  $Df$ .

# **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 
- <sup>1</sup> Giovanna Carturan et al., *J. Materials Chemistry, Encapsulation of functional cells by sol-gel silica: actual progress and perspectives for cell therapy* (2004)
- <sup>2</sup> Ángel Vian Ortuño, *Introducción a la química industrial*, 2<sup>a</sup> edición, Editorial Reverte, 1999
- <sup>3</sup> M. Răileanu, et al., *Sol-gel FexOy – SiO<sub>2</sub> nanocomposites*, National Institute for Physics of Materials, P.O. Box MG 07, Bucharest, Măgurele, Romania, 2004
- <sup>4</sup> Hernández-Torres, A. Mendoza-Galván, *J. Thin Solid Films* 472 (2005) 130–135
- <sup>5</sup> Kaifeng Yu et al., *J. Materials Letters*, Volume 59, Issues 29-30, 2005, p 4013-4015
- <sup>6</sup> Stöber W and Fink A 1968 *J. Colloid and Interface Science* 26 62.
- <sup>7</sup> M.C. Carotta et al., *J. Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 137, Issue 1, 2009, p 164-169
- <sup>8</sup> Yi-Hung Liao and Jung-Chuan Chou., *J. Materials Chemistry and Physics*, Volume 114, Issues 2-3, 2009, p 542-548
- <sup>9</sup> John D. Wright., *Sol-Gel Chemistry and Applications*, Volumen 4, Taulor & Francis Group, Great Britain: 2001.
- <sup>10</sup> Pierre, Alain C., *Introduction to Sol-Gel Procesing*, Kluwer Academic Publishers, United States of America: 1998.
- <sup>11</sup> Brinker, C. Jeffrey, *Sol – Gel Science*, Academic Press, Inc., United States of America: 1990.
- <sup>12</sup> A. Pepe, P.G. Galliano y R. Boeri. 2000 *Obtención y Caracterización Preliminar de Recubrimientos de Sílice por sol-gel Sobre Fundiciones*
- <sup>13</sup> Paul C. Hiemenz., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, INC. United States of America: 1936
- <sup>14</sup> Vacassy R. and Flatt R. J 2000 *J. Colloid and Interface Science* 277-302
- <sup>15</sup> S Tabatabaei, A Shukohfar, R Aghababazadeh, A Mirhabibi, *J. Physics: Conference Series* 26 (2006) 371–374
- <sup>16</sup> Stober W and Fink A 1968 *J. Colloid and Interface Science* 26 62
- <sup>17</sup> Jolivet, J.; Henry, M., *Metal Oxide Chemistry and Synthesis*, John Wiley and Sons, Inglaterra: 2000.
- <sup>18</sup> J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Sol-gel Chemistry of Transition Metal oxides*, Pergamon Press plc. Francia: 1989
- <sup>19</sup> Aelion et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5705-5712
- <sup>20</sup> Iler, Ralph K., *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, Inc. United States of America: 1979
- <sup>21</sup> Plinio Innocenzi, *Journal of Non-Crystalline Solids* 316 (2003) 309–319
- <sup>22</sup> Luca Malfatti, Plinio Innocenzi, et al., *J. Microporous and Mesoporous Materials* 103 (2007) 113–122
- <sup>23</sup> Silverstein, R. , *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7ma edición, John Wiley & Sons, INC., United States of America: 2005