

Síntesis y propiedades texturales de vidrios porosos de SiO₂

Obdulia Medina^{**a} y Fernando Rojas^a

^aDepartamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, CP 09340 México, D.F.

*E-mail: mjyuyu@gmail.com

Recibido 08 Octubre 2013, Aceptado 10 Octubre 2013

Resumen:

Existen cambios significativos en las propiedades texturales de un vidrio precursor de SiO₂ tanto por el efecto del tratamiento alternado ácido-base, temperatura y por efecto de la desilización del sustrato causada por tratamiento alcalino. Los tres tratamientos eliminan los microporos, concomitantemente aumenta el diámetro medio de poros y disminuye el área superficial, obteniéndose ciclos de histéresis IUPAC del Tipo HI en lugar de ciclos Tipo H2 propios del vidrio poroso, fenómeno que se refleja especialmente en distribuciones de tamaño de poro más homogéneas que la obtenida para el vidrio precursor. Esto último también se observa en las imágenes de MEB (SEM); el tratamiento térmico conduce a obtener curvas de adsorción-desorción de nitrógeno a 76K que poseen una apreciable disminución del área superficial por efecto de sinterización. El efecto de desilización alcalina a concentraciones mayores a 0.30M de NaOH lleva a obtener ciclos de histéresis del tipo H4 en lugar del tipo H1. Finalmente, los parámetros experimentales idóneos que garantizan la obtención de vidrios porosos con áreas superficiales y volúmenes de poro eficientes para fines de una buena adsorción, incluyen: (i) los tratamientos alternados ácido-base y (ii) el tratamiento térmico. Sin embargo, si existe interés en obtener materiales con mejor estabilidad mecánica, incluso a altas presiones, conviene desilizarlos vidrios precursores. Esta buena propiedad mecánica se atribuye a la presencia de las bandas vibracionales de los modos de flexión y estiramiento trasversales existentes para SiO₂ a 800 cm⁻¹ y 1080 cm⁻¹ presentes en los espectros FTIR.

Palabras clave: sinterización, desilización, propiedades texturales, ciclos de histéresis.

1. Introducción

Los materiales porosos son afines a adsorbentes de interés y éstos a su vez se pueden diferenciar en términos del tipo de poro que presentan y se pueden clasificar al Modelo Dual de Sitios-Enlaces [1]. En particular, los vidrios de SiO₂ son sólidos porosos interconectados a través de la matriz de sílice y forman parte de los sólidos conocidos como *controlled pore glasses (CPG)* [2].

La síntesis de vidrios porosos por el método sol-gel [3] es una alternativa eficiente, ya que controlando las condiciones de síntesis como temperatura [4], la relación TEOS (tertaetoxisilano)/H₂O y pH se pueden obtener vidrios con alta pureza y homogeneidad empleando temperaturas de síntesis relativamente bajas en comparación de la obtención de vidrios a través de la ruta cerámica tradicional. Esta alternativa de síntesis produce materiales porosos de SiO₂ a partir de la solvatación de SiO₄ tetraédrico que polimeriza hasta formar el gel como agregados de sílice que forman la estructura porosa con distintos tamaños de poro. Sin embargo, resulta más útil el obtener materiales porosos más homogéneos y con alta estabilidad mecánica para fines de buena adsorción.

Ciertos procesos de interés en adsorción requieren materiales porosos selectos en función del tamaño de poro [5], por ejemplo, para estudios de difusión generalmente se requieren materiales mesoporosos y existen materiales como las zeolitas que poseen microporos y para facilitar los fenómenos de transporte generalmente se requiere de materiales mesoporosos. Por lo tanto el presente estudio explora los cambios en las

propiedades texturales y morfológicas de un vidrio precursor de SiO₂ por efectos, posteriores a la síntesis del mismo, de tratamientos ácido-base [6], tratamientos térmicos y tratamiento por efecto de desilización [7]. Se caracterizan los materiales vítreos resultantes por medio de diversas técnicas típicas de análisis instrumentales.

2. Parte experimental

Síntesis de Xerogeles de SiO₂: se obtuvo el vidrio poroso de sílice a partir de la hidrólisis y condensación de tetraetoxisilano (TEOS), de acuerdo a la relación molar [TEOS]: [C₂H₆O (etanol)]:[H₂O] 1:4:2.5. La reacción se llevó a cabo durante 2 días a 60°C en medio ácido [8]. El vidrio resultante fue secado a 100°C y posteriormente calcinado a 500°C durante 4 días.

Para inferir los efectos de tratamientos posteriores a la síntesis del vidrio precursor de SiO₂, se exploran los cambios ocasionados a las propiedades texturales por tratamiento en medio ácido-base, en medio alcalino y por tratamiento térmico.

Tratamientos ácido-base y térmicos: cada ciclo de lavado comprende tres etapas consecutivas: 1) tratamiento de SiO₂ con la solución respectiva de HCl, 2) hidrólisis de SiO₂ y 3) tratamiento de SiO₂ con la solución respectiva de NaOH. En cada tratamiento de análisis prevalece la proporción, en masa 1:6 para SiO₂:H₂O y, asumiendo densidad de 1g/cm³ para H₂O, la misma porción en volumen de agua para cada medio de reacción (ácido-base o puramente alcalino). El sistema se

deja reaccionar en cada etapa del ciclo por un tiempo constante de 2 horas. Esto implica enjuagar la muestra de análisis después de cada separación del medio de reacción por filtrado. Los experimentos realizados se etiquetan de la siguiente manera:

Tabla 1. Etiquetas de las muestras tratadas con HCl-NaOH y sus correspondientes tratamientos térmicos.

Tratamiento	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
HCl-NaOH 0.05M	5Lv		5Lv		10Lv		5Lv	
HCl-NaOH 0.10M		5Lv		5Lv		10L		5Lv
Secada a 65°C	3D	3D			3D	3D		
Calcinada a 400°C			4D	4D			4D	4D
Calcinada a 450°C							4D	4D

Las letras Lv se refieren al número de lavados realizados, la letra D refiere a los días que permaneció la muestra secándose o en calcinación. La calcinación se llevó a cabo con una rampa de temperatura de 1°C/min en tres etapas: 1) 100°C por 1h, 2) temperatura de calcinación durante 96h y 3) temperatura de enfriamiento hasta a 50°C

Por ejemplo, la muestra A7 fue sometida a los siguientes procesos: 5 ciclos alternados de lavados con HCl 0.5M y NaOH 0.05M, fue calcinada a 400°C durante 4 días y vuelta a calentar durante otros 4 días a 450°C.

Tratamientos alcalinos: en este caso cada ciclo de lavado comprende dos etapas consecutivas: 1) tratamiento de SiO₂ con la solución a la concentración respectiva de NaOH, 2) hidrólisis de SiO₂. Esto se realiza manteniendo la proporción en masa 1:6 para SiO₂:H₂O y, asumiendo densidad de 1g/cm³ para H₂O, así como la misma porción en volumen de agua para cada medio de reacción alcalino. El sistema permanece a la temperatura deseada durante cada etapa del ciclo por un tiempo de 2 horas. Esto implica enjuagar la muestra de análisis después de cada separación del medio de reacción por filtrado y durante un tiempo de dos horas para cada ciclo de lavado. Las muestras obtenidas al final de completar 5 ciclos de lavados fueron secadas a 65°C durante 3 días y se les asignó la siguiente clasificación *en función de*, la única variable de análisis en estos experimentos (i.e. *la concentración de NaOH*): M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 y M8 para las concentraciones de 0.05M, 0.10M, 0.15M, 0.20M, 0.25M, 0.30M, 0.35M y 0.40M, respectivamente.

Caracterización de los vidrios de SiO₂: tanto para el precursor, como para todas las muestras de los distintos tratamientos, se realizaron experimentos de adsorción de N₂ a 76 K. Cada muestra fue desgasificada a 125 °C durante 12h en un equipo automático volumétrico *Micromeritics ASAP 2020, Surface Area and Porosity Analyzer* y se prosiguió con los análisis correspondientes a la de adsorción-desorción de N₂.

Por otra parte, también se realizaron análisis de espectroscopia infrarroja de los adsorbentes empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-TR GX. Para el precursor y todas las muestras procedentes de los tratamientos ácido-base o térmicos, se prepararon pastillas para su análisis sin KBr. Sin embargo, para las muestras procedentes del tratamiento alcalino fue necesario emplear KBr previamente secado a 400°C por 12h para obtener pastillas delgadas y transparentes.

También se realizaron distribuciones de tamaño de poro por el método NLDFT [9] calculadas mediante el programa del equipo *Autosorb 1L*, modelado para sílice con un kernel para poros cilíndricos empleando la curva de desorción de N₂ a 77K.

También se incluyen imágenes de SEM en el instrumento Jeol 7600F para las muestras del vidrio precursor y de los substratos resultantes de algunos de los tratamientos ácido-base y térmicos correspondientes.

3. Resultados y discusiones.

La Tabla 2 muestra las propiedades texturales calculadas de las isoterms de sorción; es importante notar que el área de microporo (A_{MP}) se calcula como:

$$A_{MP} = A_{BET} - A_{EXT} \quad (1)$$

Donde A_{BET} es el área BET superficial calculada en el intervalo de p/p^0 [0.05, 0.35], A_{EXT} se refiere al área externa medida entre p/p^0 [0.06 a 0.60]. Por lo tanto, a medida que aumenta la intensidad del tratamiento químico, el área BET coincide cada vez más con el área externa, haciéndose evidente la disminución de área de microporos (ver Tabla 1).

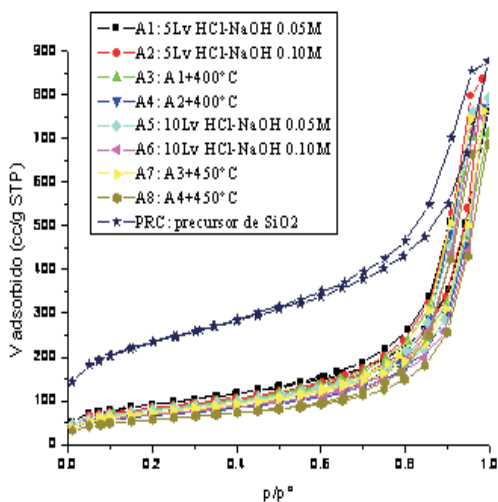
Tabla 2. Propiedades texturales de los experimentos realizados sobre las muestras del vidrio precursor de SiO₂; tratamientos ácido-base y térmicos.

Muestra:	A_{BET} (m ² /g)	V_{DFT} (cm ³ /g)	A_{ext} (m ² /g)	D_{NLDFT} (Å)
PRC: Precursor	815.30	1.27	589.80	87
A1:HCl-NaOH 0.05M	323.10	1.10	289.00	156
A2:HCl-NaOH 0.10M	285.70	1.18	272.50	177
A3:A1OM + 400°C	279.10	1.04	269.40	164
A4:A2OM + 400°C	235.60	1.11	214.70	195
A5:10LvHCl-NaOH 0.05M	273.50	1.12	242.70	183
A6:10LvHCl-NaOH 0.10M	235.80	1.06	217.50	192
A7:A3OM + 450°C	253.30	1.10	245.70	180
A8:A4OM + 450°C	203.00	0.97	179.20	196
M1: NaOH 0.05M	194.70	0.94	167.30	198
M2: NaOH 0.10M	107.10	0.52	88.46	199

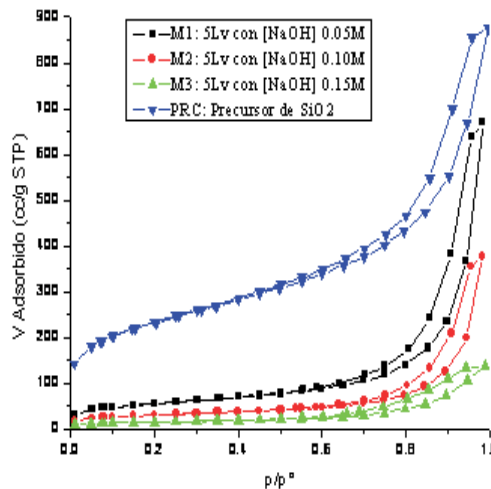
M3: NaOH 0.15M	54.28	0.20	46.44	140
M4: NaOH 0.20M	14.95	0.06	11.84	141
M5: NaOH 0.25M	7.06	0.02	5.23	118
M6: NaOH 0.30M	3.27	0.01	1.50	123
M7: NaOH 0.35M	9.50	0.03	7.20	139
M8: NaOH 0.40M	31.23	0.12	24.62	151

Estas propiedades fueron determinadas para áreas: por el método BET (A_{BET}) a p/p^0 de 0.05-0.35, método t para área externa (A_{ext} medida a 0.06-0.6 p/p^0). La distribución de tamaño de tamaño de poro se obtuvo por el Método NLDFT (para N₂ a 77K y para sílice considerando poros cilíndricos e isothermas de desorción).

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 76K para las muestras sometidas a tratamiento, acido-base, alcalino y tratamiento térmico, respecto a la muestra precursora de vidrio de SiO₂ (Gráfica 1 y Gráfica 2), denotan una tendencia general hacia la disminución de área superficial. Sin embargo, se obtienen curvas más simétricas y características de sólidos porosos con tamaños más homogéneos para el precursor de sílice ciclos de histéresis H2, propios de vidrios porosos [10]. En cambio para los substratos sometidos a los diversos tratamientos se observan ciclos de histéresis H1, a excepción de los tratamientos más intensos por efecto de desilización (a partir de la muestra M3 en adelante hasta M8). Estas muestras presentan ciclos de histéresis H4. Esto último hace evidente una pérdida de área superficial significativa por efecto de la lixiviación de SiO₂ como se observa en la gráfica 2.

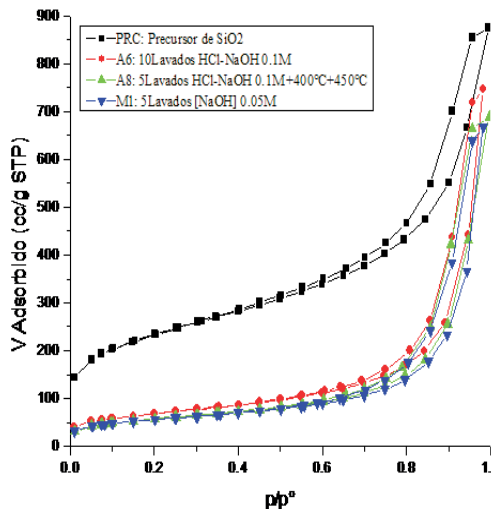


Gráfica 1. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 76K de las muestras procedentes del tratamiento acido-base y posterior tratamiento térmico.

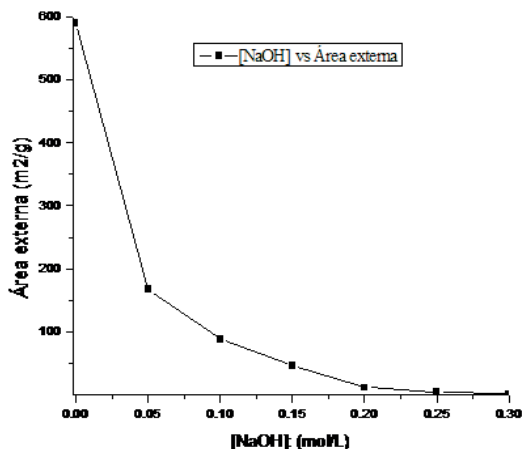


Gráfica 2. Isothermas de adsorción sobre las muestras resultantes del precursor sometido a tratamientos por con diferentes concentraciones de NaOH.

Los cambios más significativos en pérdida de área superficial, respecto al precursor, los sufrieron las muestras tratadas con HCl-NaOH 0.1M por 10 ciclos (A6) con 63% de pérdida así como la muestra calcinada por segunda vez (A8) con 70%. Sin embargo, con los experimentos menos agresivos de tratamiento alcalino (M1), se obtuvo una pérdida de área externa del 72%, siendo así que al tratar al precursor de SiO₂ solamente con soluciones de NaOH, se observa un intenso proceso de lixiviación de sílice. En la gráfica 4, se observa esta aguda pérdida de área externa la cual resulta ser asintótica.

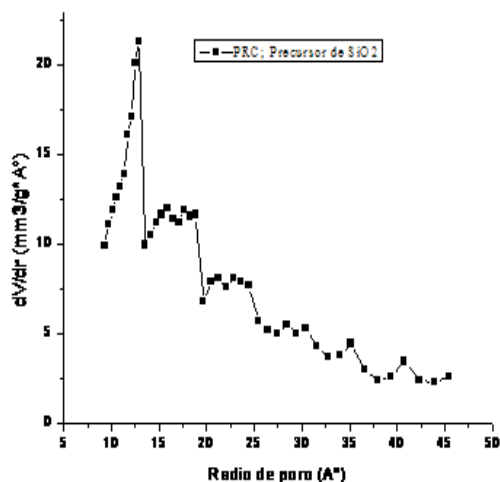


Gráfica 3. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 76K para los tratamientos más agresivos, después de cada prueba para el precursor de SiO₂.

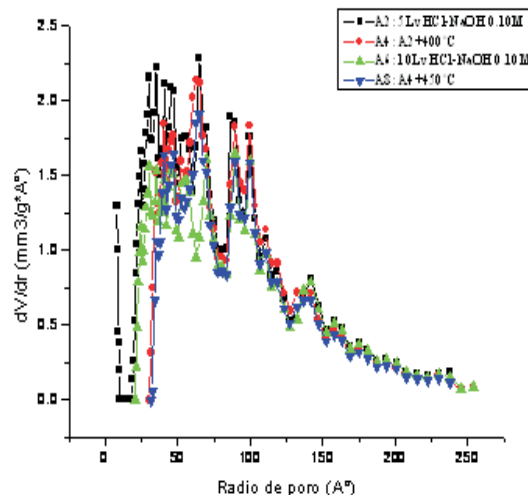


Gráfica 4. Efecto de la pérdida de área superficial en función de la concentración de NaOH.

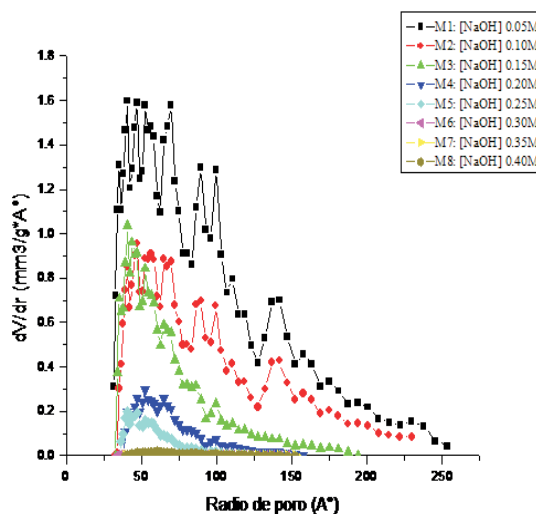
En cuanto a las distribuciones de tamaño de poro determinadas por el método NLDFT se muestra (Gráficas 5, 6 y 7) que para el precursor de sílice existe una población de poros de diversos tamaños, con abundantes microporos. Para las muestras procedentes de los experimentos de ciclos de tratamiento ácido-base y tratamiento por efecto de desilización alcalina, se tiene menor distribución de tamaños menos sinuosa (con respecto al precursor), sin embargo, al igual que para las curvas de adsorción se aprecia una ligera diferencia entre los tratamientos ácido-base y térmicos, mientras para los tratamientos alcalinos es evidente el ataque que produce a la matriz de sílice.



Gráfica 5. Distribución de tamaño de poro por el método NLDFT del vidrio precursor de SiO₂.



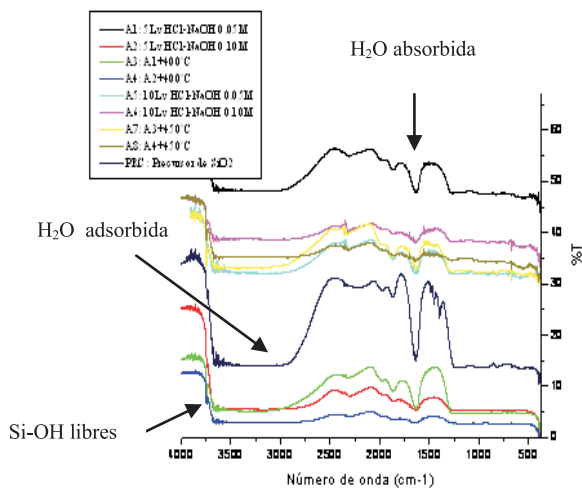
Gráfica 6. Distribución de tamaño de poro por el método NLDFT para muestras de SiO₂ tratadas con HCl-NaOH 0.1M.



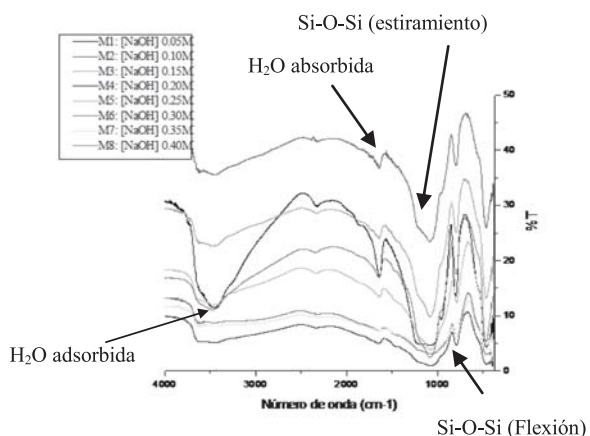
Gráfica 7. Distribuciones de tamaño de poro por el método NLDFT para las muestras de precursor tratadas a diferentes concentraciones de NaOH.

Referente a los espectros de infrarrojo (FTIR) para los vidrios de SiO₂[11-12] existen diferencias muy significativas en los modos vibracionales en términos de los diferentes tratamientos realizados. Sin embargo, el precursor de sílice muestra compatibilidad con los tratamientos ácido-base ya que, en general, las señales más características aparecen en: 3750cm⁻¹ para los silanoles libres, 3690 cm⁻¹ para Si-OH aislados superficialmente, 1600 cm⁻¹ correspondientes a deformación de agua contenida en SiO₂, 1400-1000cm⁻¹: vibraciones de CH y CH₂ y finalmente vibración de Si-O-Si a 1130-1100 cm⁻¹. Por otra parte, en lo que se refiere a los tratamientos por efecto de desilización alcalina se obtienen espectros que hacen evidentes las diferencias estructurales con los espectros previos, y en dónde las señales características son: nuevamente las

bandas de agua adsorbida (3400-3200 cm⁻¹) y las bandas de deformación de agua molecular fisisorbida (1600 cm⁻¹); además ahora se observan las bandas a 950 cm⁻¹ (810-950 cm⁻¹) asignadas a enlaces Si-OH interaccionando vía puentes de hidrógeno y modos ópticos trasversales en SiO₂ de balanceo, flexión y estiramiento 800 y 1080 cm⁻¹, respectivamente. Cabe mencionar que los materiales tratados solamente con medio alcalino presentan propiedades mecánicas muy interesantes, ya que resultan ser vidrios añejos mucho más estables que los referentes al tratamiento ácido-base y tratamiento térmico, propiedad atribuida a la presencia de las bandas vibracionales desacopladas. A pesar de que las muestras en medio alcalino no fueron calcinadas, éstas presentan señales menos intensas respecto a la presencia de agua dentro de la matriz de sílice comparadas con los experimentos con vidrios de SiO₂ en medio ácido-base o incluso para algunas muestras que se sometieron a tratamiento térmico.



Gráfica 8. Espectros infrarrojos del precursor, y de todas las muestras tratadas con soluciones ácido-base y de muestras sometidas a tratamiento térmico.



Gráfica 9. Espectros infrarrojos de las muestras tratadas con soluciones alcalinas (usando KBr para hacer las pastillas); señales características de enlaces O-Si-O modos vibracionales desacoplados (800 y 1080 cm⁻¹).

Las imágenes de SEM (Imágenes 1-3) muestran la evolución del vidrio precursor en función de algunos de los tratamientos posteriores, siendo que para el precursor se aprecia una matriz de sílice más conglomerada y con poros heterogéneos (Imagen 1). Por otra parte para los tratamientos ácido-base (Imagen 2) se obtiene una mayor porosidad aparente con poros granulares más ordenados al incrementar la cantidad de ciclos de lavados con HCl-NaOH 0.1M. Finalmente, para las muestras calcinadas, y previamente tratadas con 5 ciclos de lavados con HCl-NaOH 0.1M (Imagen 3), se observa el fenómeno de sinterización de la matriz porosa de SiO₂ por efecto de una segunda calcinación.

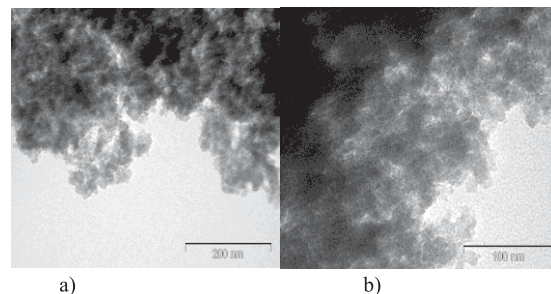


Imagen 1. a) Fotografía SEM de SiO₂ precursor con resolución de 200nm y b) Fotografía SEM de SiO₂ precursor con resolución de 100 nm.

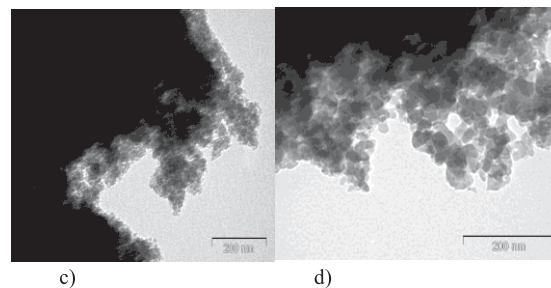


Imagen 2. c) Fotografía SEM de precursor de sílice con 5 lavados con HCl-NaOH 0.1M (muestra A2) y d) fotografía del precursor de sílice con 10 lavados con HCl-NaOH 0.1M (muestra A6).

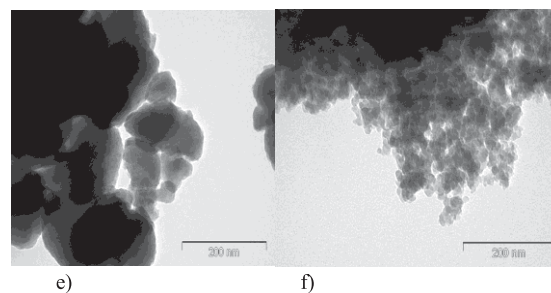


Imagen 3. e) Fotografía SEM del precursor de sílice con 5 lavados en HCl-NaOH 0.1M y calcinada a 400°C durante 4 días (muestra A4) y f) fotografía SEM del precursor de sílice con 5 lavados de HCl-NaOH 0.1M, calcinado a 400°C durante 4 días y con una segunda calcinación a 450°C por 4 días (muestra A8).

Con la finalidad de resumir los efectos de pérdida de área externa sobre cada tratamiento, respecto al precursor de SiO₂, se observa lo que se ha mostrado anteriormente (Tabla 2). Los efectos más agresivos relacionados con los tratamientos acido-base y térmico resultan ser comparables con aquellos derivados del tratamiento alcalino más suave al que fueron expuestas las muestras de SiO₂ (observar Tabla 3).

Tabla 3. Resumen de pérdida de área externa (en %) relativa respecto al área del precursor.

Muestra:	%Pérdida de A _{ext}
PRC: Precursor	referencia
A1: HCl-NaOH 0.05M	51
A2: HCl-NaOH 0.10M	54
A3: A1OM + 400°C	54
A4: A2OM + 400°C	64
A5: 10LvHCl-NaOH 0.05M	59
A6: 10LvHCl-NaOH 0.10M	63
A7: A3OM + 450°C	58
A8: A4OM + 450°C	70
M1: NaOH 0.05M	72
M2: NaOH 0.10M	85
M3: NaOH 0.15M	92
M4: NaOH 0.20M	98
M5: NaOH 0.25M	99
M6: NaOH 0.30M	100
M7: NaOH 0.35M	99
M8: NaOH 0.40M	96

4. Conclusiones

Existe una tendencia general de pérdida de área superficial en función del medio de reacción (acido-base, o alcalino), a excepción de los tratamientos más agresivos con lavados con NaOH concentrada. En particular, se observó una pérdida de área superficial: A4 < A8 < M1-M8 poniendo en evidencia que el tratamiento por efecto de desilización es el más agresivo, ya que al incrementar la concentración de NaOH se observa una pérdida de área superficial externa drástica e incluso asintótica a cero (ver Gráfica 4).

Todos los tratamientos eliminan parcialmente los microporos, con diferentes cantidades, y concomitantemente aumentan el diámetro medio de poros y disminuyen el área superficial, obteniéndose ciclos de histéresis del Tipo H1 en lugar de ciclos de histéresis Tipo H2 propios de los vidrios porosos de SiO₂ precursores. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración del NaOH los ciclos de histéresis pasan a ser del tipo H4 en vez de los tipos H1 y H2.

Existen poblaciones de señales distintas en los espectros FTIR para los vidrios SiO₂ lavados con ácido-base, respecto a los tratados por efecto de desilización alcalina, respaldando así las diferencias estructurales encontradas. Mientras los tratamientos térmicos posteriores a la síntesis del precursor de SiO₂ reducen el tamaño de los poros debido a la creación de una fase sinterizada; la hidrólisis en medio acido-base o puramente alcalino modifica el añejado siendo que las muestras A1-A8 (muestras con tratamiento alternado acido base) son menos resistentes a la ruptura de la estructura que las muestras M1-M8 (tratamiento por efecto de desilización alcalina), cuyas diferencias en propiedades de estabilidad mecánica del material se atribuye a la banda vibracional desacoplada de estiramiento de SiO₂ (1080 cm⁻¹) que es predominantemente intensa para las muestras de M1-M8, la cual no se observa en las muestras A1-A8.

5. Agradecimientos

Principalmente a Dr. Maximiliano Asomoza por contribuir colaborar con la muestra precursora de vidrio de SiO₂ y por abrirnos las puertas de su laboratorio para realizar los experimentos realizados.

Gracias a CONACYT por la beca de maestría proporcionada a Obdulia Medina-Juaréz.

6. Referencias

- Esparza, J.M.; Ojeda, M.L.; Campero A.; Hernández G.; Asomoza, M.; Cordero, S.; Kornhauser, I.; Rojas. F. J. Mol Cat A: Chem. 2005, 228, 97-110.
- Okonogi, S.; Oguchi, T.; Yonemochi, E.; Yamamoto. K. J. Col Int Sci. 1999, 216-276.
- Larry, L.; Jon, K. West.Chem.1990, 90,33-72 93.
- J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing and K. K. Unger. *Studies in Surface Science and Catalysis*; 1 ed; Elsevier Science B. V. 1994, 87; pp 429-437.
- Pérez-Ramírez, J.; Abelló, S.; Bonilla, A.; Johan, C. Adv. Fun. Mater. 2009, 19, 164-172.
- Cross and Haynes. *Pore structure and properties of Materials*. 1 ed. Vol. I. Part I. 1973, pp C-61, C-79.
- Susarrey-Arce, A.; Hernández-Espinosa, M. A.; Rojas-González, F.; Reed, C.; Petranovskii, V.; Licea, A. Part. Syst. Charact. 2010, 27, 100-111.
- Kawaguchi, T.; Hishikura, H.; Kokubu, J. J. Non-Cryst. Sol. 1984, 63, 61.
- Ravikovitch, P. I.; Haller G. L.; Neimark, A. V. Adv. Col. Int. Sci. 1998, 203, 76-77.
- Sing, K. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Pure & Appl. Chem. 1985, 57, 603-619.
- Martínez, J. R. Rev. Mex. Fis. 2002, 48(2), 142-149.
- Gallardo, J., Galindo, P., Durán, A. Soc. Esp. Cerám. Vidr. 2001.40, 31-35.