

"Obtención de sílice amorfa empleando el método sol – gel"

(Silica amorphous obtained by sol-gel method)

Amado Castro Chonta¹, Ana Osorio, Gary Alvarez,
Alex Melgarejo, Norma Salas, Laura Lengua.

Resumen

El presente estudio de investigación tiene como objetivo principal aplicar el método Sol-Gel para la preparación de nuevos materiales, en este caso específico a través de éste método se ha logrado sintetizar matrices de sílice, (SiO₂), empleando como reactivos silicato de sodio (Na₂SiO₃) y agua (H₂O) a través de reacciones de hidrólisis y condensación. La determinación del tiempo de gelificación se ha realizado visualmente hasta la formación de la fase sólida del gel, como éste método es de alguna manera imprecisa, se ha empleado un turbidímetro en la determinación del grado de gelificación.

La caracterización de los materiales obtenidos se han llevado a cabo por Difracción de Rayos X, es a través del difractograma obtenido del material sintetizado que se verifica la presencia de la fase amorfa de la sílice, cuyo pico de difracción más importante se aprecia a un valor aproximado del ángulo $2\theta = 27^\circ$. Las matrices de sílice son de gran importancia porque permiten encapsular una diversidad de moléculas, partículas, microorganismos, nanopartículas entre otros, los cuáles son de gran aplicación en medicina, electrónica, catalizadores y otras áreas de la Ciencia y la tecnología.

Palabras claves

Sol-gel, matrices de sílice, tiempo de gelificación.

Abstract

This research study's main objective is to apply the Sol-Gel method for the preparation of new materials, in this specific case through this method has been able to synthesize arrays of silica (SiO₂) using sodium silicate as reagents (Na₂SiO₃) and water (H₂O) through hydrolysis and condensation reactions. The determination of gelling time was made visually to the formation of the solid phase of the gel, as this method is somewhat imprecise, a turbidimeter was used in determining the degree of gelation. The characterization of the obtained materials have been carried out by X-ray diffraction, is obtained through diffractograma synthesized material that verifies the presence of the amorphous phase of silica, whose most important diffraction peak is seen at a value angle of about $2\theta = 27^\circ$.

Silica matrices are of great importance because it can package a variety of molecules, particles, microorganisms, nanoparticles, among others, which are of great use in medicine, electronics, catalysts and other areas of science and technology.

Key words

sol-gel, silica matrix, gel time's

Introducción

El método sol-gel tiene actualmente gran importancia científica y tecnológica en la síntesis de polvos cerámicos, superconductores¹, fibras y recubrimientos tanto de tamaño micro como nanométrico. Este método de vía húmeda ofrece ventajas y nuevas opciones sobre otros métodos convencionales y/o mas caros. Generalmente las etapas importantes del método consisten en reacciones de hidrólisis, condensación y/o polimerización hasta alcanzar la gelación culminando con el secado, la deshidratación y densificación del material requerido².

El método debe su nombre al rápido incremento de la viscosidad del material, lo que ocurre en un punto en particular de la secuencia de las etapas, característico de sistemas coloidales, en los cuales la fase dispersante inicial es líquida. Es muy común emplear sales inorgánicas, soluciones coloidales o precursores organometálicos en agua o solventes orgánicos en la obtención de una gran gama de compuestos de estequiometría variada^{3 y 4}.

La sílice ó silica (SiO_2) suele presentarse en la naturaleza, ya sea en estado sólido cristalino, como por ejemplo el cuarzo, o en el estado sólido amorfo, como por ejemplo el ópalo. La caracterización, en el caso del cuarzo, se realiza a través de la difracción de Rayos X, una característica muy importante de reconocimiento del SiO_2 cristalino, es la presencia de un pico de máxima intensidad de difracción que aparece a un ángulo 2θ de $26,66^\circ$, además de otros cuyas intensidades y distancias interplanares son muy bien definidos, en tanto que las muestras de sílice amorfas no presentan un buen espectro de difracción, en el sólo se aprecian picos incipientes en el mejor de los casos.

Los métodos para obtener sílice son diversos, uno de ellos es por Sol-Gel, como puede apreciarse en la figura 1, es un método muy versátil que puede tomar varias rutas, según el producto que se desee obtener.

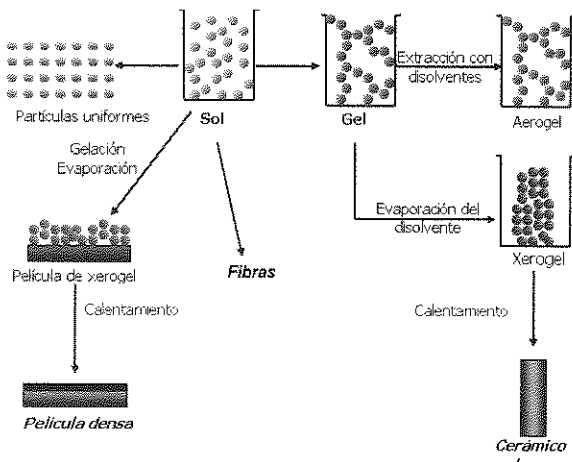


Figura 1. Gráfico del libro SOL-GEL SCIENCE, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing¹.

Los mecanismos de generación de sílice a partir de alcóxidos de silicio³ como el tetraetóxisilano [Si(OC₂H₅)₄] están bastante bien estudiados. Estos mecanismos^{4,5} consideran reacciones de hidrólisis (1) y condensación, esta última puede llevarse a cabo por deshidratación (2a) ó por alcoholólisis (2b):



En nuestro caso, la obtención de matrices de sílice tienen como fundamento principal la reacción entre el silicato de sodio y el agua a través de reacciones de hidrólisis en el que se pueden llegar a formar inicialmente grupos silanoles (-Si-OH), posteriormente puede presentarse reacciones de condensación donde por deshidratación de los grupos silanoles se generan los grupo siloxanos (-Si-O-Si-) y finalmente por calentamiento se forma la sílice.

Para el presente trabajo de investigación se plantea sintetizar sílice amorfa a partir de silicato de sodio evaluando tanto el tiempo de gelificación completa a temperatura ambiente y con temperatura, la variación del grado de fluidez en función al tiempo y en función a la concentración en volumen de Na₂SiO₃/H₂O. El tiempo de gelificación se ha realizado visualmente por observación directa de los geles, sin embargo al ser esta medición algo imprecisa, el aporte del presente trabajo consistió además en monitorear el mecanismo de la gelificación con un fluidímetro, el cuál se fundamenta en la ley de Lambert-Beer.

Las matrices de sílice actualmente son muy requeridas para una gran variedad de trabajos experimentales aplicativos^{6,7,8}.

El método Sol-Gel para la síntesis de nuevos materiales es de gran interés para nuestro grupo de investigación multidisciplinario, ya que en una realidad científica como la nuestra, en la que carecemos de instrumentación sofisticada de síntesis, con el método propuesto se recurre a la simplificación de equipos para la síntesis, hecho que nos permitiría desarrollar nuevos trabajos de investigación relacionados al quehacer científico de la Ciencia de los Nuevos Materiales incluyendo los nanomateriales.

Parte experimental

Reactivos y Materiales.

- Silicato de sodio (Na_2SiO_3) de Sigma-Aldrich (grado reactivo)
- Agua (H_2O) tridestilada.
- Ácido Clorhídrico (HCl) 1,0 N (Q.P.)
- Hidróxido de sodio (NaOH) 1,0 N (Q.P.)
- Pipeta automática de 1mL y 5mL.
- Tubos de ensayo de capacidad de 10 mL.
- Agitador orbital MSI minishaker
- Turbidímetro HI 93703-11 marca HANNA.
- Estufa marca MEMMERT.

Caracterización por Difracción de Rayos X.

- Para la caracterización cristalina se ha hecho uso del Difractómetro de Rayos X de la Facultad de Física de la UNMSM, el Difractómetro de marca HGZ emplea la radiación Cu-K, la muestra se trabaja con el método del polvo. El patrón de difracción ha sido obtenido en un intervalo 2 entre 40–80o grados.

Procedimiento

A) Obtención de geles de sílice y evaluación del tiempo de gelificación por observación visual directa.

Se hace reaccionar el silicato de sodio con el agua dentro de tubos de ensayo generando la respectiva hidrólisis con la conformación de grupos silanoles y seguida de una condensación para la generación de grupos siloxanos. Algunos sistemas se han trabajado en medio ácido y otros en medio básico para evaluar el efecto de éstos en el tiempo de gelificación de las muestras obtenidas.

Se han preparado 3 series de 5 tubos conteniendo diferentes relaciones volumétricas $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{O}$, manteniendo constante el volumen de Na_2SiO_3 , tal como se registra en la tabla 1.

Tabla 1. Relación volumen $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{O}$: Serie 1, serie 2 y serie 3

Nº tubo	Serie 1 mL/mL	Serie 2 mL/mL HCl	Serie 3 mL/mL NaOH
1	2,0/0,5	2,0/0,5	2,0/0,5
2	2,0/1,0	2,0/1,0	2,0/1,0
3	2,0/1,5	2,0/1,5	2,0/1,5
4	2,0/2,0	2,0/2,0	2,0/2,0
5	2,0/2,5	2,0/2,5	2,0/2,5

La primera serie (serie 1) quedó tal cual, a la segunda serie (serie 2) se le adicionó 0,5 mL de HCl 1N y a la tercera serie (serie 3), se le adicionó 0,5 mL de NaOH 1,0 N. Las mezclas de los reactivos se homogenizaron en agitador orbital. Se hicieron 5 replicas del experimento en fechas diferentes, considerando:

- La gelificación se llevó a cabo en tubos abiertos a temperatura ambiente.
- Variación de temperatura, los tubos de las 3 series se mantuvieron a 50°C en una estufa por espacio de 48 horas y luego se retiraron para su respectiva medición.

Las mediciones del tiempo de gelificación se hicieron visulamente en forma directa.

B) Obtención de geles de sílice y evaluación del cambio en el grado de fluidez en función al tiempo medido con el fluidímetro.

Por otro lado se midió indirectamente la gelificación con el equipo fluidímetro HANNA previamente calibrado. A través del equipo se midió el grado de fluidez en unidades NTU, conforme transcurrió el tiempo sobre la base de la fecha inicial de preparación del gel, en este caso se hicieron las mediciones correspondientes a la gelificación en tubo cerrado

- Con las mismas especificaciones de la serie 1, 2 y 3 se prepararon 3 nuevas series a las que se les codificó como serie 1-A, 2-A y 3-A.

Tabla 2 Relación volumen Na₂SiO₃/ H₂O: Serie 1-A, serie 2-A y serie 3-A

Nº tubo	Serie 1-A mL/mL	Serie 2-A mL/mL HCl	Serie 3-A mL/mL NaOH
1	2,0/0,5	2,0/0,5	2,0/0,5
2	2,0/1,0	2,0/1,0	2,0/1,0
3	2,0/1,5	2,0/1,5	2,0/1,5
4	2,0/2,0	2,0/2,0	2,0/2,0
5	2,0/2,5	2,0/2,5	2,0/2,5

- Con las mismas especificaciones de la serie 1, 2 y 3 se prepararon 3 nuevas series a las que se les codificó como serie 1-B, 2-B y 3-B en la que se duplica el volumen del silicato de sodio, manteniendo constante este dato y variando el volumen del agua.

Tabla 3. Relación volumen Na₂SiO₃/ H₂O: Serie 1-B, serie 2-B y serie 3-B

Nº tubo	Serie 1-B mL/mL	Serie 2-B mL/mL HCl	Serie 3-B mL/mL NaOH
1	4,0/0,5	4,0/0,5	4,0/0,5
2	4,0/1,0	4,0/1,0	4,0/1,0
3	4,0/1,5	4,0/1,5	4,0/1,5
4	4,0/2,0	4,0/2,0	4,0/2,0

C) Calcificación y caracterización de los geles obtenidos.

Finalmente se tomaron muestras de cada uno de los sistemas y se llevaron a calcinar por espacio de 24 horas a 500 °C para incrementar el proceso de condensación y por consiguiente la obtención de sílice amorfa. La muestra calcinada fue caracterizada por Difracción de rayos X.

Resultados y discusión

A) Resultados de la evaluación del tiempo de gelificación por observación directa.

De las 5 réplicas realizadas en tubo abierto y a temperatura ambiente, se han tomado resultados promedios de la evaluación visual para el tiempo de gelificación completa, los que a continuación se muestran en la tabla 3 y en la tabla 4.

Tabla 4. Medición del tiempo de gelificación completa en tubo abierto y temperatura ambiente.

Nº tubo	SERIE 1 (días)	SERIE 2 (días)	SERIE 3 (días)
1	39	29	45
2	46	35	50
3	52	38	67
4	57	42	69
5	62	50	70

Tabla 5. Medición del tiempo de gelificación completa en tubo abierto y temperatura 50°C.

Nº tubo	SERIE 1 (días)	SERIE 2 (días)	SERIE 3 (días)
1	26	37	40
2	34	44	43
3	41	49	51
4	48	56	56
5	55	61	61

Tabla Nº 4: Se observa que la serie Nº 2, preparada en medio ácido gelifica en menor tiempo, además en todas las series se observa que cuanto mayor es el volumen de agua, mayor es el tiempo de gelificación.

Tabla Nº 5: En términos generales se aprecia que el tiempo de gelificación disminuye cuando estos se preparan a temperaturas mayores que la del ambiente.

B) Resultados de la variación del grado de fluidez versus tiempo medido con el fluidímetro

Las series preparadas fueron medidas con un turbidímetro marca HANNA, luego de 70 días transcurridos desde la fecha inicial de preparación de las muestras. Los resultados se reportan en la tabla 6 y en la tabla 7.

De los resultados de la medición se observa que el tiempo de gelificación disminuye al aumentar las proporciones volumétricas del Na_2SiO_3 .

Tabla 6. Medición del grado de fluidificación de geles en tubo cerrado y temperatura ambiente.

Nº tubo	SERIE 1-A (NTU)	SERIE 2-A (NTU)	SERIE 3-A (NTU)
1	7,5	3,99	5,38
2	2,45	1,67	4,28
3	1,69	1,35	2,56
4	1,64	1,26	1,31
5	1,55	0,62	1,20

Tabla 7. Medición del grado de fluidificación de geles en tubo cerrado y temperatura ambiente.

Nº tubo	SERIE 1-B (NTU)	SERIE 2-B (NTU)	SERIE 3-B (NTU)
1	12,41	4.11	13.08
2	4,62	4.70	12.08
3	4,91	4.71	7.97
4	3,87	3.10	4.62
5	2,74	3.09	2.58

Tabla Nº 6: Se observa que en promedio se alcanza un mayor grado de gelificación cuanto mayor es la relación de volumen del silicato de sodio respecto a la del agua.

Tabla Nº 7: Se corrobora con las lecturas que la apreciación es la misma que en el caso de la tabla Nº 6.

Los valores de disminución de fluidez o aumento de turbidez son más altos en los tubos Nº 1, debido a que estos contienen mayor proporción volumétrica de silicato de sodio en todos los casos.

De la observación directa de los geles formados se aprecia un alto grado de transparencia para los geles obtenidos sin la influencia de un medio ácido ó básico (fig. Nº 2), sin embargo para los obtenidos con la presencia de los medios especificados se aprecia aspectos opalescentes de los geles

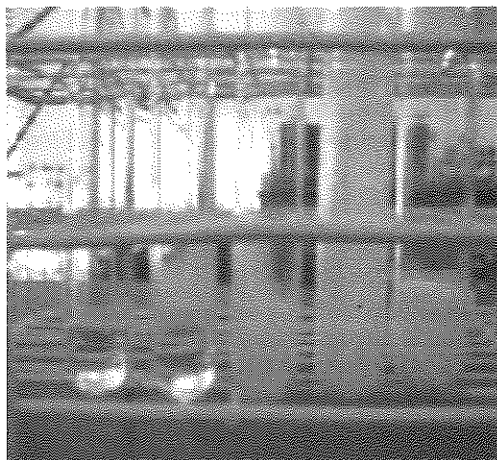


Figura 2: Aspectos de los geles obtenidos: Los 2 primeros tubos de la izquierda se prepararon en ausencia de un medio ácido ó básico, mientras que los 3 tubos siguientes se obtuvieron en los medios citados.

C) Resultados de la caracterización por DRX de los geles calcinados.

En el difractograma de la figura N° 3, se observa la típica cristalinidad de la sílice cristalizada en la estructura del cuarzo que nos servirá de referencia para comparar el patrón de difracción de rayos X de la sílice amorfa obtenida.

58

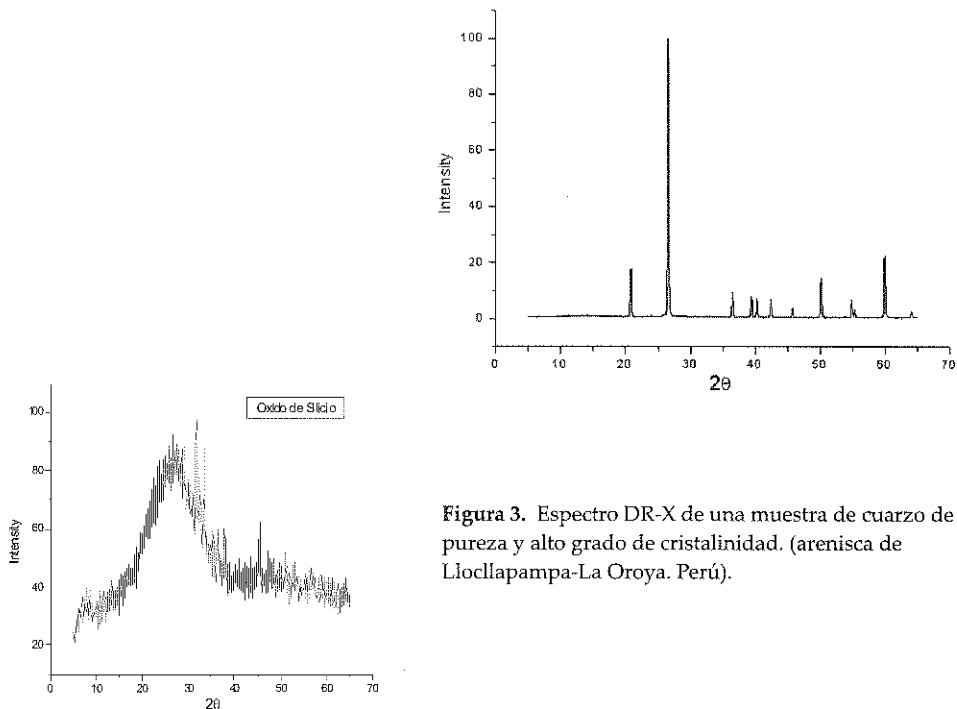


Figura 3. Espectro DR-X de una muestra de cuarzo de alta pureza y alto grado de cristalinidad. (arenisca de Liocllapampa-La Oroya. Perú).

Los diversos geles obtenidos como los mostrados en la figura 2 fueron calcinados a 500°C, obteniéndose un polvo fino de color blanco. Estos productos se caracterizaron por Difracción de rayos X, los patrones de difracción muestran la presencia de SiO₂ amorfo en todos los casos evaluados. En la figura 4 se aprecia la falta de cristalinidad de la sílice obtenida de 2 muestras en particular.

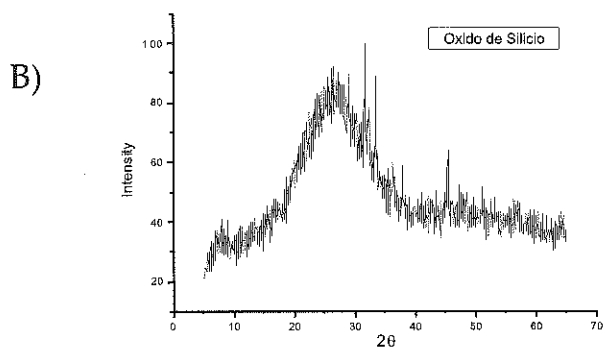


Figura 4. A) Espectro DR-X de geles de sílice calcinadas a 500°C de la serie 1-A del tubo N° 1.
B) Espectro DR-X de geles de sílice calcinadas a 500°C de la serie 1-B del tubo N° 1.

CONCLUSIONES

Respecto a las geles de sílice obtenidas por Sol-Gel, se puede concluir que la proporción volumétrica silicato/agua y la temperatura propuestos en este estudio, juegan un papel muy importante en el tiempo de gelificación.

A mayor concentración de Na₂SiO₃ menor es el tiempo de gelificación y a mayor temperatura de tratamiento de geles es menor el tiempo de gelificación.

Así mismo el control del grado de gelificación se puede realizar con un turbidímetro, ya que al disminuir la fluidez del gel aumenta el grado de turbidez. Este análisis experimental se ha realizada como una innovación de implementación en la medición de sistemas de gelificación, debido que en nuestro medio no contamos con equipos sofisticados para realizar este control.

Esta investigación requiere profundizarse a través de los estudios de otras variables como variación de pH, procesos de control de diálisis, medición de transición de reacciones de hidrólisis y condensación. Consideramos de mucha importancia los controles propuestos, por cuanto estos materiales obtenidos resultan ser excelentes medios para encapsular microorganismos, nanopartículas, entre otros.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento al Vicerrectorado de Investigación de la UNMSM por el financiamiento del mismo a través del Proyecto de Investigación Multidisciplinario código PEM2006B04 .

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRINKER, C.J AND SCHERER, G.W. 1990. Sol-Gel Science: The physics and chemistry of Sol-Gel processing. Ed. Academic Press. London: 60-70
- WRIGHT, J. D. AND SOMMERDIJK. 2003. Sol-Gel Materials Chemistry and Applications.. Ed. Taylor & Francis Books Ltda. London.: 30-50
- ALAIN, P.C.1998. Introduction to Sol-Gel Processing. Ed. Kluwer Academic Publishers:124-129.
- A. BUSTAMANTE, A. OSORIO, ET.AL. 2004. Preparación del óxido superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ por el método Sol-Gel. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*. 7, 2: 97 - 106
- BLUMEL, JANET. 1995. *J. Am. Chem. Soc.*, 117: 2112-2113
- KOHKY, H., TSUNEHIRO, T.1992. *J. Phys. Chem.* 96: 5430-5434.
- MORIKAWA, A., YAMAGUCHI H., ET.AL. 2006. *Chem Mater*, 6: 913-917.
- HITOSHI, O., SAKAE T., YAMANAKA, I., ET. AL. 2006. *Chem Mater*. 18: 996-1000.