



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

SBA-15 modificados con poliésteres polioles como plataformas catalíticas

Sueldo Ocello, Valeria N.^{1,2*}, Elías, Verónica R.¹, Brunetti, Verónica² y Eimer, Griselda A.¹

¹ Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional de Córdoba, Maestra López esq. Cruz Roja Argentina, 5000, Córdoba, Argentina.

² Departamento de Físicoquímica, Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Medina Allende y Haya de la Torre, 5000, Córdoba, Argentina. vsueldo@fcq.unc.edu.ar

Palabras Claves: SBA-15, poliésteres polioles hiperramificados, fisisorción

Resumen

En este trabajo se sintetizó el material mesoporoso SBA-15 y se modificó por fisisorción con los polímeros hiperramificados Boltorn®H20, Boltorn®H30 y Boltorn®H40. Las muestras se caracterizaron mediante la determinación de las áreas específicas (BET), espectroscopía infrarroja (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las áreas específicas, los espectros infrarrojos y los termogramas evidencian la incorporación de los polímeros en el material de partida sugiriendo adsorción física de los poliésteres polioles en la matriz mesoporosa. Las interacciones no covalentes, tipo puente de hidrógeno, entre los componentes orgánicos e inorgánicos favorecerían esta adsorción. El polímero de menor tamaño, Boltorn®H20, se incorpora en mayor proporción.

Abstract

In the present work mesoporous material SBA-15 was synthesized and modified by physisorption with the hyperbranched polymers Boltorn®H20, Boltorn®H30 and Boltorn®H40. The samples were characterized by specific surface area determination (BET), infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscope (SEM). The specific surface areas, infrared spectra and TGA thermograms of the hybrid materials show changes with respect to the starting materials. The observed modifications suggest the inclusion and physical adsorption of the polyester polyols into the mesoporous matrix. This adsorption would be favored by non-covalent interactions, particularly hydrogen bonding, between the organic and inorganic components. The smaller polymer, Boltorn®H20, was incorporated in a greater proportion.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

Las distintivas propiedades fisicoquímicas y potenciales aplicaciones de materiales híbridos constituidos por componentes orgánicos e inorgánicos han motivado el creciente interés en el diseño y síntesis de los mismos [1]. En particular, las matrices mesoporosas y los polímeros son bloques constructivos interesantes para el desarrollo de materiales y nanodispositivos con esqueletos duros y recubrimientos flexibles.

Los polímeros hiperramificados son polímeros dendríticos, una clase de macromoléculas compuestas por un corazón y unidades repetitivas de monómeros [2]. A diferencia de la estructura altamente uniforme y regularmente ramificada de los dendrímeros, los polímeros hiperramificados presentan estructuras irregulares con ramificaciones aleatorias. La estructura globular y dendrítica les confiere propiedades únicas, como abundantes grupos funcionales en las unidades lineales y terminales, cavidades intramoleculares, baja viscosidad y alta solubilidad. La inmovilización de polímeros dendríticos sobre superficies sólidas permite crear superficies hiperfuncionalizadas y multiramificadas, otorgándole nuevas propiedades como actividad electrocatalítica [3], hidrofiliidad, adhesión, biocompatibilidad, entre otras [2]. En particular, los polímeros hiperramificados Boltorn®H20, Boltorn®H30 y Boltorn®H40 son poliésteres polioles constituidos por unidades de ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico [4]. Los grupos hidroxilos terminales (16, 32 y 64, respectivamente) favorecen la interacción con otras moléculas mediante enlaces puente de hidrógeno. Estos grupos podrían sustituirse, por ejemplo, con unidades de ferroceno.

Por otra parte, los materiales inorgánicos mesoporosos se caracterizan por contener poros con diámetros entre 2 nm y 50 nm [5]. El material silíceo mesoporoso SBA-15 posee una estructura uniforme hexagonal de poros con diámetros de 4 a 9 nm y volumen $\sim 1 \text{ cm}^3/\text{g}$ que permiten la inclusión de diversas moléculas [6]. La superficie puede ser modificada con diferentes grupos funcionales y especies catalíticamente activas.

En base a estos antecedentes, se propone diseñar y preparar materiales híbridos a partir de SBA-15 y poliésteres polioles con el fin de evaluar su aplicación en reacciones de interés en electrocatálisis y actividad catalítica en procesos tipo Fenton. Específicamente, en este trabajo se modificó el material mesoporoso SBA-15 con los polímeros Boltorn®H20, Boltorn®H30 y Boltorn®H40. Estos materiales híbridos se caracterizaron por diversas técnicas: determinación de área específica (BET), espectroscopía infrarroja (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Experimental

Síntesis de SBA-15

El tamiz molecular SBA-15 se sintetizó siguiendo el método descrito en la literatura empleando el surfactante Pluronic P123 como agente moldeante en condiciones ácidas [6]. Primero se disolvieron 4 g de Pluronic P123 en 125 mL de HCl 2 M y 30 g de H₂O. La mezcla se calentó a 40 °C y cuando la solución se tornó homogénea se adicionaron 9,04 mL de tetraetoxisilano (TEOS). Se continuó el calentamiento con agitación durante 20 h. Luego se calentó a 100 °C en una estufa por 24 h (proceso denominado envejecimiento). Posteriormente se filtró, lavó con agua desionizada hasta alcanzar pH 5 y secó a 60 °C por 24 h. Finalmente, el surfactante se removió mediante calcinación a 550 °C en aire por 8 h.

Impregnación de SBA-15 con Boltorn®Hx

Se emplearon los polímeros hiperramificados Boltorn®H20, Boltorn®H30 y Boltorn®H40 de la línea Boltorn®Hx comercializados por Polymer Factory Sweden AB. Inicialmente se disolvieron 50 mg de Boltorn®Hx en 0,75 mL de dimetilformamida (DMF). Se adicionaron 100 mg de SBA-15.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Luego de 72 h, esta suspensión se filtró al vacío para recuperar el sólido realizando lavados con DMF. Se secó a 85 °C durante 45 min. En todos los casos se perdieron aproximadamente 50 mg de la masa total.

Caracterización

Las muestras se caracterizaron mediante la determinación de área específica (BET), espectroscopía infrarroja (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las mediciones de área superficial se llevaron cabo en un equipo Pulse Chemisorb 2700 (Micromeritics). Las medidas se efectuaron colocando la muestra en un reservorio, desgasificando al vacío durante 1 hora a 200 °C y midiendo finalmente la adsorción de nitrógeno por la determinación single-point usando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K).

Los espectros FTIR se registraron entre 700 y 4000 cm^{-1} con una resolución espectral de 4 cm^{-1} en un microscopio óptico con espectrofotómetro integrado con transformada de Fourier Thermo Scientific Nicolet™ iN10™ equipado con un detector enfriado con nitrógeno líquido empleando discos de KBr Thermo Scientific. Se tomaron espectros en distintos puntos de la misma muestra.

Los termogramas se determinaron con un equipo Shimadzu DTG-60 en atmósfera oxidante entre 30 °C y 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C min^{-1} .

La topografía de las muestras se determinó empleando el microscopio electrónico de barrido FE-SEM Sigma perteneciente a LAMARX-UNC. Las muestras fueron previamente metalizadas con una película delgada de 20 nm de Au para minimizar los efectos de carga.

Resultados y discusión

Las áreas específicas se determinaron mediante el modelo de BET (Tabla 1). La modificación de SBA-15 con los polímeros afecta la superficie específica del material mesoporoso.

Tabla 1: Áreas específicas.

Muestra	Área específica (m^2/g)
SBA-15	787
Boltorn®H20-SBA-15	648
Boltorn®H30-SBA-15	656
Boltorn®H40-SBA-15	695

El área específica de SBA-15 es 787 m^2/g y cuando se modifica SBA-15 con los poliésteres polioles, decrece gradualmente a medida que el tamaño de los polímeros es menor. Considerando que los polímeros Boltorn®Hx presentan en solución una forma aproximadamente globular con un diámetro promedio de 1,4 nm, 1,9 nm y 2,7 nm,

respectivamente [7], la disminución observada indicaría que el polímero de menor dimensión se ha incorporado en el material mesoporoso en mayor proporción.

Los espectros infrarrojos de Boltorn®H20, SBA-15, Boltorn®H20-SBA-15 y de la mezcla física preparada sin solvente se presentan en la figura 1. En todos los casos, la banda intensa a 3300 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión del enlace O-H.

En el espectro del polímero Boltorn®H20, las bandas a 2923 cm^{-1} y 2883 cm^{-1} se asocian al estiramiento de los enlaces C-H y la señal a 1714 cm^{-1} , a la tensión del enlace carbonilo. Las señales a 1114 cm^{-1} y 1038 cm^{-1} corresponden a los estiramientos de los enlaces C-O de los grupos éster y alcohol primario, respectivamente.

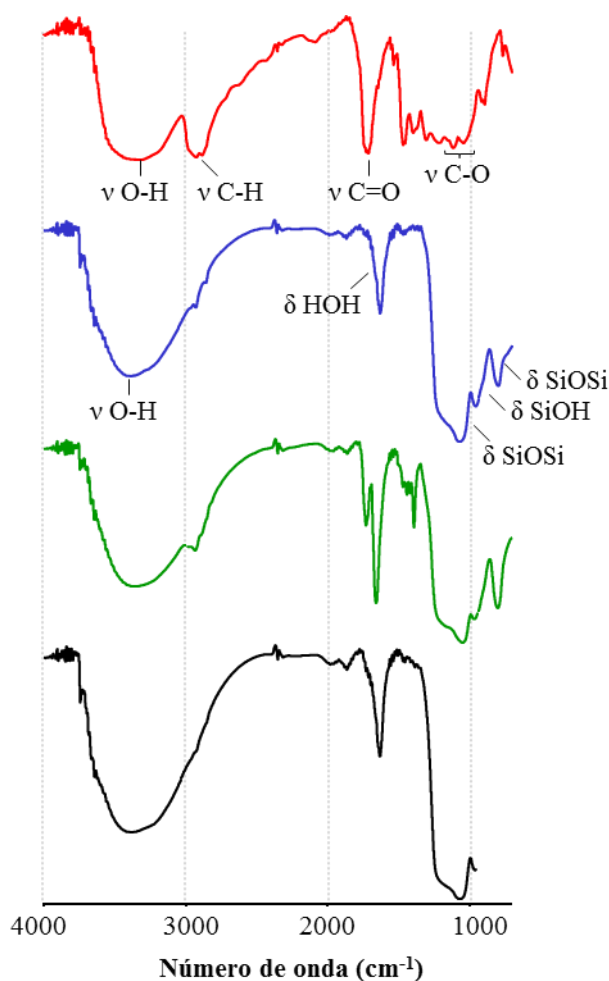


Figura 1. Espectros infrarrojos de Boltorn®H20 (—), SBA-15 (—), Boltorn®H20-SBA-15 (—) y de la mezcla mecánica de los sólidos (—).

En el espectro de SBA-15, las señales a 3744 cm^{-1} y 964 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento del enlace Si-O y la flexión de Si-O-H, respectivamente, del grupo silanol no condensado [8-11]. Las bandas a 1069 cm^{-1} y 796 cm^{-1} se relacionan a vibraciones de flexión del ángulo de Si-O-Si. La señal a 1631 cm^{-1} corresponde a la flexión de las moléculas de agua adsorbidas en la matriz mesoporosa [12].

En el espectro de Boltorn®H20-SBA-15 se observan las señales características del polímero y del material mesoporoso. Las señales a 3744 cm^{-1} y 1631 cm^{-1} del espectro de SBA-15, correspondientes a los grupos silanoles no condensados y a las moléculas de agua absorbida se mantienen. Mientras que en el espectro de la mezcla mecánica de los sólidos sólo se presentan las señales atribuidas a SBA-15. El mismo efecto se observó en los espectros infrarrojos de las muestras Boltorn®H30-SBA-15 y Boltorn®H40-SBA-15.

En el termograma de SBA-15 mostrado en la figura 2, la pérdida de masa a temperaturas inferiores a 100 °C (10,6 %) se atribuye a la remoción de moléculas de agua adsorbidas y entre 100 °C y 200 °C (0,9 %), a la eliminación de moléculas de agua retenidas más fuertemente que las anteriores [13-14]. La pérdida de masa a temperaturas superiores a 200 °C se asocia al proceso de deshidroxilación mediante la condensación de los grupos silanoles (4,1 % entre 200 °C y 700 °C) [15]. La pérdida de masa de 1,9 % entre 250 °C y 380 °C , intervalo de temperatura a la cual el surfactante Pluronic P123 se degrada [16], indicaría que aun cuando el surfactante no fue removido completamente según las señales asignadas al estiramiento del

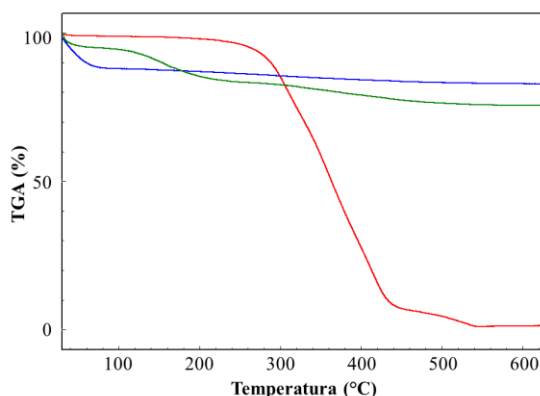


Figura 2. Termogramas de Boltorn®H20 (—), SBA-15 (—) y Boltorn®H20-SBA-15 (—).

enlace C-H en el espectro infrarrojo de SBA-15 (2926 cm^{-1} y 2855 cm^{-1}), la cantidad residual es inferior a este valor.

La importante pérdida de masa entre 270 °C y 450 °C para Boltorn®H20 (87,0 %), entre 270 °C y 550 °C para Boltorn®H30 (91,0 %) y entre 270 °C y 600 °C para Boltorn®H40 (95,6 %) se atribuye a la descomposición de los mismos. Mientras que las pérdidas de masa de Boltorn®H20-SBA-15, Boltorn®H30-SBA-15 y Boltorn®H40-SBA-15 en los correspondientes intervalos de descomposición fueron 5,7 %, 3,9 % y 7,0 %, respectivamente.

En la figura 3 se presentan las micrografías determinadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de SBA-15, Boltorn®H20-SBA-15 y Boltorn®H30-SBA-15. En todos los casos se observan partículas con forma de barra de tamaño relativamente uniforme, entre $0,5\text{ }\mu\text{m}$ y $1\text{ }\mu\text{m}$. Por lo tanto, la presencia de los polímeros no afecta la estructura o la distribución de las partículas.

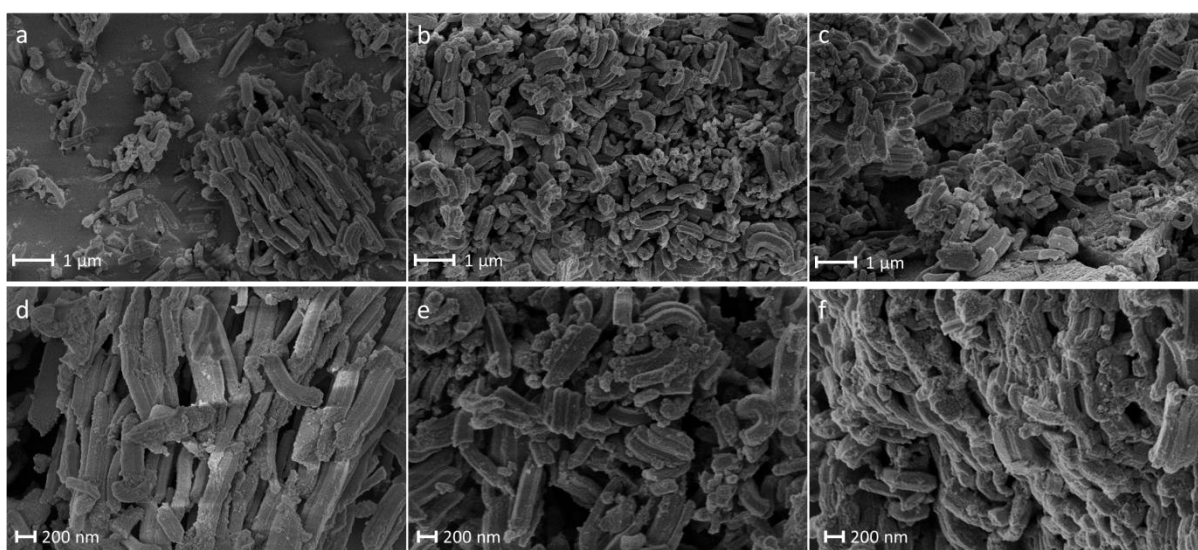


Figura 3. Imágenes de SBA-15 (a y d), Boltorn®H20-SBA-15 (b y e) y Boltorn®H30-SBA-15 (c y f) (EHT = 3,00 kV; tamaño de apertura = 10,00 μm).

Conclusiones

Los cambios de las áreas superficiales, en los espectros infrarrojos y en los termogramas de las muestras Boltorn®Hx-SBA-15 respecto a los materiales de partida sugerirían la inclusión y fisisorción de los poliésteres polioles en la matriz mesoporosa. Esta adsorción física es inducida por las interacciones no covalentes favorables entre los polímeros hiperramificados y el tamiz molecular SBA-15, principalmente mediante interacciones tipo puente de hidrógeno en las que ambos componentes contribuyen con grupos donores y/o aceptores. A pesar de estas interacciones favorables, el efecto estérico limitaría la difusión de los polímeros a través del material mesoporoso, siendo mayor la proporción fisisorbida del polímero de menor tamaño, Boltorn®H20.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (FONCYT, Res. 240/16) PICT (2015-2477) y de la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de Córdoba (SECyT-UNC) Res. N° 240/16. V.N.S.O. agradece la beca



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

interna posdoctoral otorgada por el CONICET. Se agradece al LAMARX (IFEG-UNC) por las imágenes de SEM y al Ing. Julio D. Fernández (UTN) por las mediciones de BET.

Referencias

- [1] A. El Kadib, N. Katir, M. Bousmina, J. P. Majoral; *New. J. Chem.* 36 (2012) 241-255.
- [2] Y. Zheng, S. Li, Z. Wenga, C. Gao; *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 4091-4130.
- [3] G. de la Cruz, H. Schüle, J. Losada, M. P. García-Armada, H. Frey, B. Alonso, C. M. Casado; *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 44-53.
- [4] E. Žagar, M. Žigon; *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 53-88.
- [5] A. Walcarius; *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 4098-4140.
- [6] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky; *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024-6036.
- [7] A. Luciani, C. J. G. Plummer, T. Nguyen, L. Garamszegi, J. E. Månson; *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 42 (2004) 1218-1225.
- [8] B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao; *Chem. Commun.* (2002) 1186-1187.
- [9] V. Dugas, Y. Chevalier; *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 354-361.
- [10] A. C. Gomes, M. J. Ferreira, S. M. Bruno, N. Bion, P. Ferreira, A. A. Valente, M. Pillinger, J. Rocha, I. S. Gonçalves; *Dalton. Trans.* 42 (2013) 14612-14620.
- [11] A. Wach, M. Drozdek, B. Dudek, M. Biazik, P. Latka, M. Michalik, P. Kustrowski; *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 19954-19966.
- [12] C. C. Chen, S. Cheng, L. Y. Jang; *Micropor. Mesopor. Mat.* 109 (2008) 258-270.
- [13] T. Witoon, M. Chareonpanich, J. Limtrakul; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 51 (2009) 146-152.
- [14] Y. Cheng, L. Zhou, J. Xu, C. Miao, W. Hua, Y. Yue, Z. Gao; *Micropor. Mesopor. Mat.* 234 (2016) 370-376.
- [15] L.T. Zhuravlev; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 173 (2000) 1-38.
- [16] S. Kumari, B. Malvi, A. K. Ganai, V. K. Pillai, S. Sen Gupta; *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 21264-21272.