

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y PROPIEDADES SUPERFICIALES DE PRECURSORES DE QUIMIOSENSORES SOPORTADOS EN SÍLICE MESOPOROSA

Vanina A. Guntero^(1,2), Cristián A. Ferretti^(1,3), Pedro M. Mancini⁽¹⁾, María N. Kneeteman^{(1)*}

(1) IQAL (UNL-CONICET), Laboratorio Fester – QUÍMICA ORGÁNICA (FIQ)

(2) UTN Facultad Regional San Francisco

(3) INCAPE (UNL-CONICET)

* mkneeteman@fiq.unl.edu.ar

Resumen

En este trabajo se presenta la preparación y caracterización de un material híbrido mesoporoso compuesto por un precursor de sensor químico, la *bis*-vainillina (BVA), anclada sobre el material Santa Barbara Amorfo (SBA-15) por medio de un proceso asistido por microondas. Se tuvo como objeto evaluar sus propiedades superficiales para luego aplicarlo a sistemas más complejos. El producto obtenido fue estudiado por espectroscopia infrarroja (FTIR), espectroscopia ultravioleta-visible (UV) y de fluorescencia. Se les realizó análisis de determinación de carbono, adsorción-desorción de nitrógeno y porcentaje de liberación de la BVA en distintos medios. Los resultados obtenidos confirman la exitosa inmovilización de la BVA en el material mesoporoso. Se destaca como característica de este sistema la posibilidad de liberar la molécula orgánica incrustada en SBA-15, dependiendo del medio líquido en el que esté suspendido.

Introducción

Los tamices mesoporosos periódicos son materiales atractivos para una serie de aplicaciones industriales y comerciales debido, en parte, a su gran área superficial y al tamaño de poro controlable (Kizzire et al., 2017). El empleo de materiales porosos, tales como la sílice mesoporosa, permiten la construcción de compositos con varios tipos de sustancias huésped, como por ejemplo moléculas orgánicas o polímeros (Li et al., 2007).

La sílice SBA-15 se destaca por su notable estabilidad, la cual conduce a una mejor dispersión, biocompatibilidad y funcionalización (Akhter et al., 2017). La sílice podría actuar como soporte para quimiosensores fluorescentes o cromogénicos, desarrollando así nanosensores no tóxicos, recuperables y biocompatibles (De La Rosa-Romo et al., 2016). La combinación de la SBA-15 con precursores de sensores químicos representa un especial interés para alcanzar ese objetivo. Además este sistema se podría utilizar para hospedar o liberar las moléculas orgánicas, según la aplicación futura deseable (Goscianska et al., 2017).

La síntesis del quimiosensor precursor se realizó con vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído), el componente natural principal de la vainilla (Araújo et al., 2010). La vainillina tiene una amplia gama de aplicaciones en la industria alimentaria como aditivo, en perfumería como agente aromático, como agente antiespumante y precursor químico para productos farmacéuticos (Zabkova et al., 2007). Mediante acoplamiento oxidativo de la vainillina se obtuvo la *bis*-vainillina (BVA), la cual es un precursor de sensores químicos para la detección de cationes metálicos. En especial, en este trabajo se evaluaron las condiciones de inclusión de la BVA en SBA-15 a través de un proceso asistido por microondas.

Experimental

Síntesis del precursor de quimiosensores

El Figura 1 muestra la vía sintética utilizada para la preparación de BVA (2) mediante acoplamiento radicalario, utilizando FeSO_4 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a una solución acuosa de vainillina (1) siguiendo la bibliografía (Costero et al., 2015).

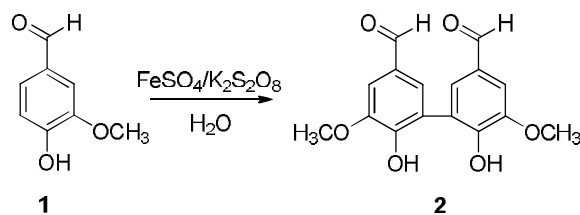


Fig. 1. Vía sintética utilizada para la preparación de BVA.

Síntesis de SBA-15

La sílice mesoporosa SBA-15 se preparó mediante hidrólisis y condensación de un tensioactivo no iónico de acuerdo a la bibliografía (Wang et al., 2016). Se disolvió el copolímero de tribloque P123 Pluronic (4 g) a temperatura ambiente en una solución acuosa de HCl 3,1 M (350 ml). La mezcla se agitó a 35 °C hasta que el surfactante se disolvió completamente. Se añadió en el siguiente orden a la solución: Polietilenglicol 400 (10 g), tetraetil ortosilicato (TEOS, 22,5 ml), y la mezcla resultante se agitó vigorosamente a 40 °C durante 24 h. La mezcla de reacción obtenida se transfirió a un horno de microondas y se mantuvo a 100 °C durante 12 h en condiciones estáticas. El producto resultante se filtró, se lavó con agua y se secó a 80 °C durante la noche. El surfactante se eliminó por calcinación a 550 °C durante 5 h en aire.

Anclaje de BVA en SBA-15

La molécula BVA se ancló a SBA-15 por un proceso asistido por microondas, en un microondas Anton Paar Monowave 300. Para tal propósito, se colocó BVA (0,15 g) en un vial de 30 ml de capacidad, y se agregó SBA-15 (1,5 g). Luego se añadió una solución de etanol:agua (50:50 v/v) (18 ml). La reacción se realizó a 70 °C, 1200 rpm, durante 20 min. Posteriormente, se dejó enfriar, y el material resultante se secó a 80 °C durante 5 h. Este método resulta ser altamente eficiente y práctico, disminuyendo los tiempos de anclaje, preservando las propiedades de la molécula BVA.

Caracterización de los precursores y materiales

La adquisición de los espectros ^1H and ^{13}C NMR se realizó en un espectrómetro DPX-300 (300 MHz). Los ensayos FTIR se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Shimadzu FTIR Prestige-21. Se realizaron las pastillas con las muestras a analizar utilizando KBr como aglutinante (1% en peso). La absorbancia se determinó mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 20. Los estudios de fluorescencia se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer F7000.

La adsorción-desorción de nitrógeno para determinar el área específica de los materiales se efectuó a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C) en un equipo Quantachrome NOVA-1000. Previo al análisis las muestras se desgasificaron a 100 °C durante 10 h. Las determinaciones de las áreas superficiales se evaluaron usando el método Brunauer, Emmett y Teller (BET)(Brunauer et al. 1938), mientras que las distribuciones de tamaño de poro se calcularon usando el algoritmo Barret-Joyner-Halenda (BJH) (P. et al. 1951) en las ramas de adsorción de las isothermas.

Se realizaron pruebas de liberación de BVA para determinar la cantidad de BVA liberada en los siguientes medios líquidos: agua, DMSO/agua (1:99 v/v), etanol/agua (50:50 v/v) y DMSO. La cantidad de BVA liberada se determinó mediante espectrofotometría UV-vis a $\lambda = 308$ nm.

La determinación de carbono se realizó a los fines de conocer el grado de inmovilización de las moléculas, en un equipo LECO CHN628 Series Elemental Determinators.

Resultados

Caracterización del precursor, SBA-15 y compuesto

Los resultados obtenidos de la caracterización de la BVA fueron:

Rendimiento: 75%. IR (KBr, cm^{-1}): 3264,2 (OH); 1674,2 (C=O); 1587,4 ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$). ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): 3,83 (s, 6H, OCH_3); 7,36 (d, 2H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 7,32 (d, 2H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$) 9,71 (s, 2H, CHO). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): 192 (CHO); 148 (C-4); 129 (C-6); 128 (C-1); 125 (C-5); 110 (C-2). Las propiedades texturales de la SBA-15 y BVA-SBA se presentan en la Tabla 1. Como puede observarse la inclusión de BVA en SBA-15 solo reduce el área superficial, mientras que el diámetro medio del poro y el volumen del poro casi no se modificaron.

Tabla 1. Propiedades texturales de la SBA-15 y del compuesto BVA-SBA.

Material	Área específica (m^2/g)	Diámetro de poro promedio (Å)	Volumen de poro (cm^3/g)
SBA-15	420	83	0.77
BVA-SBA	387	89	0.78

La Figura 2 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas para la SBA y BVA-SBA, las cuales permitieron determinar el área específica de los materiales. Como se puede observar las isotermas son tipo IV, características de materiales mesoporosos, según la clasificación IUPAC (Thommes et al. 2015). La Figura 3 muestra los espectros FTIR correspondientes a SBA, BVA y BVA-SBA. En el espectro de SBA se puede observar un pico cercano a 1635 cm^{-1} , la cual es asignada a vibraciones de flexión del agua absorbida. Las bandas de Si-O-Si aparecen como tres picos: un pico amplio y fuerte centrado a 1084 cm^{-1} , dos picos estrechos cerca de 850 y 465 cm^{-1} , asociados con la red de sílice condensada. Las señales que aparecen en los materiales sintetizados alrededor de 3400 cm^{-1} son atribuidas a estiramientos vibracionales de grupos -OH. Para explorar el compuesto BVA-SBA como precursor de sensores químicos se realizaron estudios de espectroscopia UV y de fluorescencia.

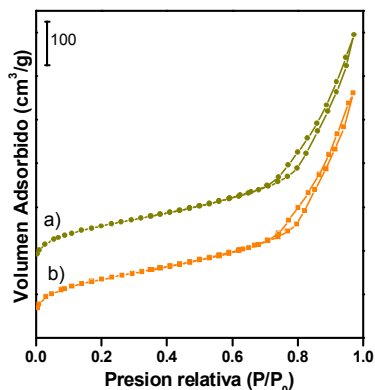


Fig. 2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (a) SBA-15, (b) BVA-SBA.

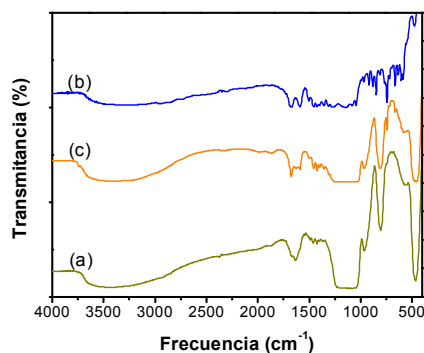


Fig. 3. Espectro IR de (a) SBA-15, (b) BVA y (c) BVA-SBA.

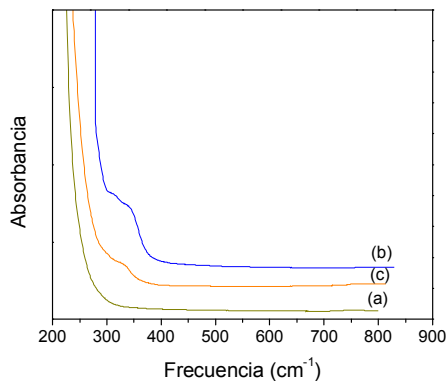


Fig. 4. Curvas de absorción UV obtenidas para (a) SBA, (b) BVA y (c) BVA-SBA.

La Figura 4 muestra los espectros de absorción. Como se puede observar la sílice mesoporosa SBA-15 no mostró absorbancia, mientras que, la de la BVA mostró absorbancia a $\lambda = 308$ nm y la BVA-SBA lo hizo a $\lambda = 320$ nm. En relación a los espectros de fluorescencia, la SBA-15 no mostró fluorescencia, mientras que BVA mostró una ligera banda de excitación a 601 nm (con banda de emisión fija a 400 nm). El compuesto de BVA-SBA dio una respuesta de fluorescencia a la misma banda de excitación que el precursor libre, siendo la intensidad del primero menor debido a la menor cantidad de BVA presente en el material final. Estos resultados indican que la interacción de la molécula de BVA con el material SBA sería de naturaleza electrostática (puentes de hidrógeno) entre los grupos OH de la sílice de la BVA, ya que no hay corrimientos sustanciales de las bandas características de BVA al anclarse sobre SBA.

En relación a pruebas de liberación de BVA, se realizaron en distintos solventes y a tiempos de 0,5 y 2,5 h. La cantidad de BVA liberada se determinó midiendo la absorbancia ($\lambda = 290$ nm) luego de transcurrido el tiempo establecido. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos en diferentes medios ensayados. Se puede observar que medios acuosos no favorecen la liberación de BVA, mientras que si lo hacen medios orgánicos, siendo el DMSO el que mayor porcentaje de liberación produjo. Además se obtuvo mayor porcentaje de liberación al tiempo de 2,5 h.

Tabla 2. Resultado de liberación de BVA del composito BVA-SBA en diferentes medios.

Liberación de BVA (%)		
Medio líquido	0,5 h	2,5 h
Agua	2,67	4,85
Etanol:agua	5,31	6,87
DMSO:agua	15	70
DMSO	50	99

La cantidad de BVA anclada en la sílice mesoporosa se determinó mediante análisis de carbono. El resultado mostró que el contenido de BVA es del 7,070% p/p.

Conclusiones

Se ha preparado un nuevo material híbrido mesoporoso BVA-SBA mediante un proceso asistido por microondas. La caracterización espectroscópica y propiedades superficiales confirmaron que la estructura ordenada de la SBA-15 puede mantenerse después de la inclusión de la molécula invitada de BVA. Se destaca además la propiedad de estos sistemas de posibilitar la activación de las moléculas incrustadas según el medio líquido en el que se suspenda. Estos hallazgos muestran la potencial aplicación que presentan estos materiales en el desarrollo de sensores químicos para la detección de cationes metálicos en diferentes medios.

Referencias

- Akhter, H. et al., 2017. Fabrication of hydrazine sensor based on silica-coated Fe_2O_3 magnetic nanoparticles prepared by a rapid microwave irradiation method. *J. of Alloys and Comp.*, 698, pp.921–929.
- Araújo, J.D.P., Grande, C.A. and Rodrigues, A.E., 2010. Vanillin production from lignin oxidation in a batch reactor. *Chem. Eng. Res. and Des.*, 88, pp.1024–1032.
- Barret, E.P., Joyner, L.G., and Halenda, P.P., 1951. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *T. Vol. and A. Dist. in Porous Sub.*, 73(1948), pp.373–380.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, pp.309–319.
- Costero, A.M. et al., 2015. 5,5'-Bis-vanillin derivatives as discriminating sensors for trivalent cations. *Tetra. Letters*, 56 (26), pp.3988–3991.
- De La Rosa-Romo, L.M. et al., 2016. Flavone functionalized magnetic nanoparticles: A new

- fluorescent sensor for Cu^{2+} ions with nanomolar detection limit. *Sens. and Act., B: Chem.*, 233, pp.459–468.
- Goscianska, J., Olejnik, A. and Nowak, I., 2017. APTES-functionalized mesoporous silica as a vehicle for antipyrine–adsorption and release studies. *Colloids and Surfaces A: Phy. and Eng. Asp.*, 533, pp.187–196.
- Kizzire, D.G. et al., 2017. Studies of the mechanical and extreme hydrothermal properties of periodic mesoporous silica and aluminosilica materials. *Microp. and Mesop. Mat.*, 252, pp.69–78.
- Li, L.L. et al., 2007. Optical sensors based on functionalized mesoporous silica SBA-15 for the detection of multianalytes (H^+ and Cu^{2+}) in water. *J. of Mat. Chem.*, 17(42), pp.4492–4498.
- Thommes, M. et al., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*
- Wang, A. et al., 2016. Synthesis of different-sized SBA-15 nanoparticles and their fluoride release performances from poly(methyl methacrylate) dental restorative resin. *New J. of Chem.*, 40, pp.9781–9787.
- Zabkova, M., Borges da Silva, E.A., and Rodrigues, A.E., 2007. Recovery of vanillin from Kraft lignin oxidation by ion-exchange with neutralization. *Sep. and Purif. Tec.*, 55, pp.56–68.