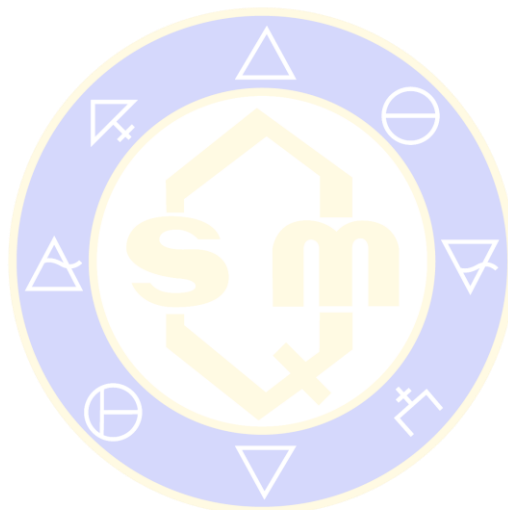


CONTENIDO

Síntesis y caracterización de emulsiones estabilizadas por nanopartículas de Pt/SiO₂ y Pt-Pd/SiO₂550

Espumas sólidas de dióxido de silicio con estructuras jerárquicas: efecto de la variación en la cantidad de butanol agregada durante la síntesis sobre las propiedades de sus estructuras porosas554



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis y caracterización de emulsiones estabilizadas por nanopartículas de Pt/SiO₂ y Pt-Pd/SiO₂

Y.M. Espinoza Vázquez^{1**}, J.E. Terrazas Rodríguez^{1*}, B. Fouconnier¹, M.C. Barrera-Domínguez¹, B.B. Vallejos Ríos¹, J.L. Ortiz Ramirez¹

¹ Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad Veracruzana km 7.5, CP 96401, Coatzacoalcos, Veracruz, México.

[*eterrazas@uv.mx](mailto:eterrazas@uv.mx), [**ynev28@outlook.com](mailto:ynev28@outlook.com)

Resumen

Se sintetizaron emulsiones agua en aceite estabilizadas con precursores catalíticos Pt-Pd y Pt, soportados en sílice hidrofóbica para su uso en hidrot ratamiento de moléculas modelo de la biomasa, como guayacal y vainillina. Las emulsiones estabilizadas con 3%w y 5%w de precursores catalíticos relativo al aceite, se caracterizaron por Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) y Dispersión Dinámica de Luz (DDL). Los análisis por CDB muestran emulsiones estables con temperaturas de cristalización de las gotas dispersas alrededor de -38°C, que disminuyen al utilizar 5%w de precursor catalítico. Análisis por CDB y DDL mostraron que las emulsiones son monodispersas con tamaños de gota cercanas a 1 µm. Ambas emulsiones demostraron estabilidad térmica, al ser sometidas a un envejecimiento acelerado calentándolas hasta 90°C por 2 h.

1. Introducción

Las reacciones de hidredoxigenación de derivados de la biomasa, son llevadas a cabo en una mezcla de dos solventes inmiscibles, debido a que los productos de estas reacciones son parcialmente solubles en agua o disolventes de hidrocarburos. En los últimos años, partículas sólidas se han vuelto una propuesta atractiva ya que son capaces de catalizar la reacción en ambas fases y al mismo tiempo actuar como agentes estabilizadores en emulsiones [1]. Recientemente, Crossley et al. [2] han estudiado nanopartículas catalíticas en emulsiones por medio del depósito de paladio en sílice hidrofóbica y nanotubos de carbón para proveer sitios hidrofóbicos. El objetivo del presente es el estudio de la estabilidad de emulsiones sintetizadas con metales hidrofílicos soportados en sílice hidrofóbica, sin el uso de partículas estabilizantes como nanotubos de carbón. Sin embargo, el uso de Pt como material másico disminuye los sitios activos, motivo por el cual se plantea el uso de una aleación de metales, ocasionando así una reducción de costos en el momento de requerir un catalizador para este tipo de reacciones, todo esto, sin afectar las propiedades mecánicas del mismo. Por tal motivo, fue sintetizado un precursor catalítico, usando sales de Pt y Pd disueltas en una mezcla de alcohol isopropílico y agua. Dicha solución se depositó en sílice por el método de humedad incipiente, posteriormente se utilizó este precursor catalítico para estabilizar emulsiones agua en aceite sintetizadas con decalina. Estudiándose la estabilidad de las emulsiones mediante la caracterización de las emulsiones por CDB y DDL a diferentes tiempos de almacenamiento y envejecimiento acelerado por calentamiento.

2. Metodología

2.1.-Síntesis de los precursores catalíticos. Se sintetizaron catalizadores por el método de humedad incipiente [3], las sales empleadas fueron: H₂Pt(OH)₆ (99.9%, Aldrich) para el caso del precursor Pt/SiO₂ y Pd(NO₃)₄·4NH₃ (10%, Aldrich) y Pt(NH₃)₄Cl₂·H₂O (98%, Aldrich) en una relación molar 1Pt:4Pd para el precursor Pt-Pd/SiO₂. Las sales precursoras se diluyeron en soluciones de 2-propanol/agua en relación 50/50 volumen, las cuales fueron impregnadas en soportes de sílice modificada Aerosil R-972 (Evonik). Ambos catalizadores fueron sintetizados a 1% de metal en peso.

2.2.-Síntesis de las emulsiones. Las emulsiones agua en aceite (W/O) fueron preparadas con decalina (Decahydronaphtalene, mezcla cis & trans, Aldrich) [2] y agua desionizada usando 3%w y 5%w de precursor catalítico relativo al aceite. La fase oleosa fue previamente sometida a pulsos ultrasónicos (10

segundos de irradiación y 20 segundos de reposo) por 1 minuto mediante el uso de un sonicador operando a 20% de amplitud del potencial total (700W con sonda de Ti de ½”). Después se mezcló el agua en la fase oleosa en proporciones 30/70 a 11000 rpm durante 10 minutos mediante el uso de un agitador de alta velocidad de corte (Ultra-Turrax IKA T25). Posteriormente se sometieron las emulsiones al proceso de sonicación. La temperatura de las emulsiones se mantuvo constante a 20°C durante el proceso.

2.3.-Caracterización fisicoquímica. La técnica de calorimetría diferencial de barrido fue llevada a cabo en un DSC Q2000 (TA Instruments). El potencial Z (ξ) de las gotas de emulsiones fueron medidas por dispersión dinámica de luz usando equipo Zetasizer nano modelo ZS90.

3. Discusión de resultados

Se determinó el efecto de la concentración del precursor catalítico en la estabilidad de las emulsiones. La figura 1A muestra curvas CDB de emulsiones preparadas con 3% w y 5% w de precursor catalítico. Los picos de cristalización (figura 1A) a -36.89°C con 5% w de Pt-Pd/SiO₂ y -37.89°C de 5% w de Pt/SiO₂ se relacionan con emulsiones agua en aceite (W/O) siendo estas monodispersas debido a la forma Gaussiana que presentan. Las emulsiones con 3% w de Pt-Pd/SiO₂ y Pt/SiO₂ presentaron una temperatura de cristalización mayor de -35.43°C y -37.66°C, respectivamente. Al sintetizar ambas emulsiones con 5% w de Pt-Pd/SiO₂ y Pt/SiO₂, se observa un tamaño de gota menor que al utilizar 3% w en ambos precursores, recíprocamente, esto se debe a la mayor cantidad de nanopartículas estabilizantes en la interfase. Los picos exotérmicos de 5% w de Pt-Pd/SiO₂ y Pt/SiO₂ son cercanos a -38°C lo que nos representa tamaños de gota cercanos a 1 μ m [4]. Cabe señalar, que se realizaron estudios previos para determinar el efecto del metal en la estabilización de la emulsión, realizando una emulsión con sílice hidrofóbica con decalina, sin embargo, no se logra estabilizar. Razón por la cual, se determina que el metal soportado en sílice actúa como surfactante, ya que, al poseer sílice hidrofóbica y metales afines al agua, se logra la unión de la fase oleosa con la acuosa, con nanopartículas preferentemente inclinadas al lado hidrofílico de la emulsión [2]. Se observa que al utilizar una aleación Pt-Pd/SiO₂ que posee menor cantidad de Pt (1:4), se logra una estabilidad similar que al sintetizar solo Pt/SiO₂. Es importante mencionar que una vez que el metal sea reducido, no se verían afectadas las características del precursor catalítico, debido a que la propiedad hidrofóbica del soporte genera mejor dispersión del metal, según estudios de Omota et al. [5].

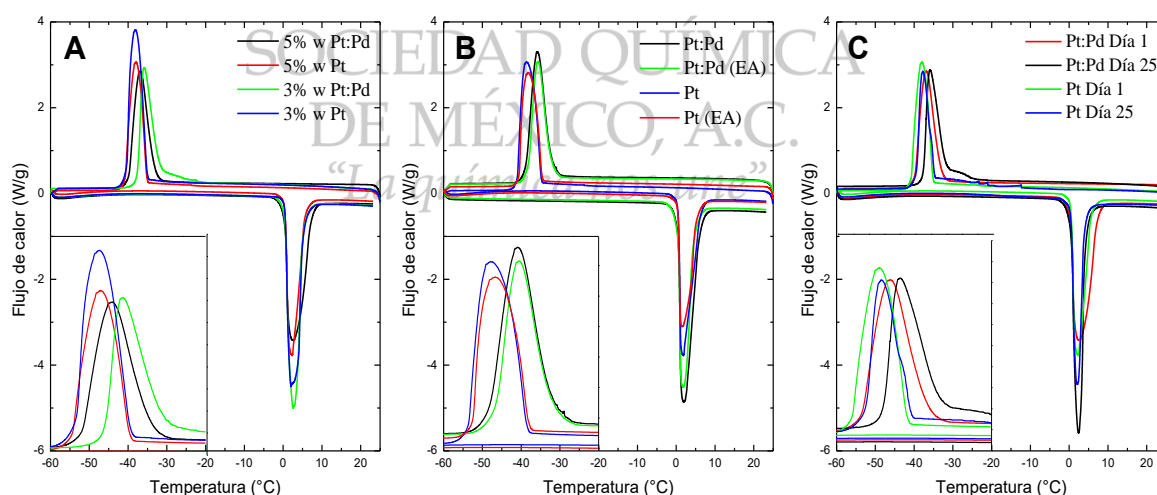


Fig. 1. Curvas CDB para estabilidad de emulsiones A) 3%w y 5%w de Pt-Pd/SiO₂ y Pt/SiO₂ /gr de decalina, respectivamente. B) 5%w de Pt-Pd/SiO₂ y Pt/SiO₂ antes y después de envejecimiento acelerado (EA) C) 5%w de Pt-Pd/SiO₂ y Pt/SiO₂, día 1-25.

Emulsiones con 5% w de Pt-Pd/SiO₂ y Pt/SiO₂, respectivamente, se sometieron a envejecimiento acelerado calentándolas por 2 horas a 90°C y 1 atm, el análisis CDB muestra que las emulsiones son estables a esa temperatura ya que no se modifican los picos del diagrama, tal y como se muestra en la figura 1B. Se analizó

la cantidad de agua en el interior de la emulsión a partir de los datos experimentales de la figura 1B mediante la integración de los picos exotérmicos[6], que indica un valor teórico del 30% de agua en la emulsión. 10% fue la pérdida de agua del sistema, después de someterse a envejecimiento térmico. De igual forma se realizaron análisis mediante CDB a las emulsiones con 5%w de Pt-Pd/SiO₂ y 5%w de Pt/SiO₂ a diferentes tiempos de almacenamiento. Después de dejar la emulsión por 25 días (figura 1C) la temperatura de cristalización se obtuvo a un valor mayor, en comparación con la emulsión de un día, indicando la desestabilización de la emulsión debido a la coalescencia de las gotas [7].

La estabilidad cinética de la emulsión depende de las fuerzas repulsivas entre sus partículas, por lo tanto, se analizaron emulsiones por DDL con 3%w y 5%w de precursor catalítico. Como se muestra en la tabla 1, conforme aumenta la cantidad de surfactante en la emulsión el potencial ζ es más negativo, efecto que está directamente relacionado con la adsorción del surfactante y la carga en la superficie de las partículas [8]. Aunado a esto, el uso de alcohol isopropílico como solvente en mediciones por DDL, promueve la coagulación entre las partículas debido a energías de dispersión o de Van Der Waals-Hamaker [9]. Se confirma con ello que, el 5%w de precursor catalítico es la cantidad óptima para la síntesis de emulsiones estables. Se realizó análisis por DDL del tamaño de gota, sin embargo, por medio este método no resulta determinante, debido a que la señal de medición está dominada por la señal la fase oleosa [6].

Tabla 1. Comparación de potencial ζ de emulsiones con 3%w y 5%w de precursor catalítico, dispersas en alcohol isopropílico.

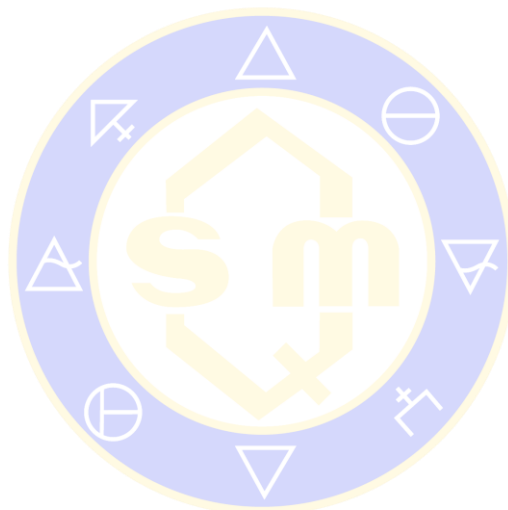
Precursor catalítico	%w partículas de precursor catalítico en emulsión	Potencial ζ (mv)
Pt:Pd	3	-12.44
Pt	3	-19.12
Pt:Pd	5	-14
Pt	5	-24.32

4. Conclusiones

Emulsiones (W/O) estabilizadas por nanopartículas de Pt/SiO₂ y Pt-Pd/SiO₂ fueron estudiadas. Se demuestra la propiedad estabilizante del metal soportado en sílice hidrofóbica, ya que al poseer doble afinidad actúa como surfactante en la síntesis de emulsiones. El 5%w de precursor catalítico relativo al aceite, brinda mayor estabilidad en comparación con 3%w, aunado a su resistencia ante el envejecimiento térmico, denotando que se tiene mayores cantidades de partículas adsorbidas en la interfase. Del mismo modo, se demuestra que el uso de la aleación Pt-Pd, sintetizado con relación molar (1:4), posee propiedades estabilizantes similares que, al emplear solo un metal noble, como lo es el caso del Pt, por lo que se reducen costos de síntesis de catalizadores sin alterar las propiedades de los metales en emulsión. La variación negativa del potencial ζ , se ve directamente afectado por la cantidad de precursor catalítico, sin embargo, al tener mayor repulsión entre las partículas se produce mayor estabilidad de las emulsiones. Los porcentajes de partículas dispersas en aceite producen emulsiones monodispersas con temperaturas cercanas a -38°C y tamaños de gota cercanos a 1 μ m, dato que se corrobora con los análisis de DDL y CDB.

5. Referencias

- [1] P. A. Zapata, J. Faria, M. Pilar Ruiz, and D. E. Resasco, *Top. Catal.*, 55, 1–2, 38–52, 2012.
- [2] S. Crossley, J. Faria, M. Shen, and D. E. Resasco, *Science (80-.)*, 327, 5961, 68–72, 2010.
- [3] L. Nie and D. E. Resasco, *J. Catal.*, 317, 22–29, 2014.
- [4] C. Dalmazzone, C. Noik, and D. Clause, *Oil Gas Sci. Technol.*, 64, 1, 543–555, 2008.
- [5] F. Omota, A. C. Dimian, and A. Blik, *Appl. Catal. A Gen.*, 294, 2, 121–130, 2005.
- [6] A. Schuch, K. Köhler, and H. P. Schuchmann, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111, 3, 1881–1890, 2013.
- [7] A. Schuch, J. Wrenger, and H. P. Schuchmann, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 461, 344–351, 2014.
- [8] K. Rahn-Chique and G. Urbina-Villalba, *J. Dispers. Sci. Technol.*, 38, 2, 167–179, 2017.
- [9] H. Sonntag and K. Strenge, *Coagulation kinetics and structure formation*, 137, 1. Berlin, 1987.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Espumas sólidas de dióxido de silicio con estructuras jerárquicas: efecto de la variación en la cantidad de butanol agregada durante la síntesis sobre las propiedades de sus estructuras porosas

Mariana Maubert-Cruz, Isaac Jhonatan Pérez-Hermosillo y **Juan Marcos Esparza-Schulz***

Departamento de Química, Fisicoquímica de Superficies. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Ciudad de México, 09340.

*esma@xanum.uam.mx

Resumen

Si bien cuando se habla del diseño de materiales, la mesoestructuración de sólidos (utilizando arreglos supramoleculares que direccionan la formación de la matriz sólida a su alrededor) es considerada ya como una metodología bien comprobada, en este trabajo se amplía la experiencia utilizando otro tipo de arreglos supramoleculares, específicamente: emulsiones. De forma puntual se presentan los resultados que se observaron al modular las propiedades de éstas en presencia de butanol durante la síntesis de materiales basados en dióxido de silicio (SiO_2). Se logró corroborar que la estructura porosa final fue diferente, a partir de las isotermas de adsorción de cada uno de los materiales sintetizados con diversas cantidades de butanol. También se exploró la reproducibilidad de la síntesis en dos lotes diferentes.

Metodología experimental

Se realizó la síntesis de 4 espumas de SiO_2 a partir de la preparación de sus respectivas emulsiones con las siguientes cantidades: 8.0 mL de agua y cantidades suficientes de CTAB para formar soluciones acuosas al 35 % en peso de dicho componente, a cada una de éstas se les agrega, bajo condiciones de agitación vigorosa, 11.0 mL de dodecano. Una de las variantes, respecto a la utilizada por Backov et al.¹, consistió en preparar primeramente una emulsión estable constituida por agua, bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB), $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$, y dodecano ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$); y la otra variante es utilizar diferentes cantidades de butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) en cada una de las emulsiones.

Finalmente, a cada una de las emulsiones se le agregó diferente cantidad de butanol (0.0, 0.25, 0.50 y 1.0 mL respectivamente). Con la finalidad de obtener la matriz sólida, se le adicionó a cada una de las emulsiones 1.25 mL de tetraetoxisilano, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) y 0.45 mL de ácido clorhídrico puro, HCl; la solución resultante se mantuvo en agitación magnética vigorosa durante 10 minutos. El sólido obtenido se dejó en reposo por una semana y a continuación se puso en contacto con una mezcla 1:1 en volumen de acetona y tetrahidrofurano, THF, por 1 h y se filtró.

Por último, las espumas se calcinaron bajo las siguientes condiciones: rampa de calcinación de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura de 200°C , que se mantuvo por 2 horas; posteriormente se aplicó otra rampa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta que la temperatura final alcanzó 650°C , manteniéndose por 6 horas. Cada uno de los materiales es identificado con las siguientes etiquetas: LxFSiO_2y , en donde “x” se refiere al lote al que pertenece el material, mientras que “y” es la cantidad de butanol utilizada en su preparación. El ejemplo particular del material etiquetado como $\text{L1FSiO}_2\text{.0.25}$ se refiere al material del lote 1 utilizando 0.25 mL de butanol en su preparación. En la tabla 1 se resumen las cantidades utilizadas en cada uno de los materiales. Con la finalidad de estudiar la reproducibilidad de la síntesis se procedió a sintetizar un segundo lote bajo las mismas condiciones del primero.

Tabla 1. Cantidades utilizadas de cada componente en la síntesis de las espumas.

Muestra	Agua, mL	CTAB, g	Dodecano, mL	Butanol, mL
L1FSiO2	8.0	2.0	11.0	0.0
L1FSiO2_0.25	8.0	2.0	11.0	0.25
L1FSiO2_0.5	8.0	2.0	11.0	0.50
L1FSiO2_1.0	8.0	2.0	11.0	1.0
L2FSiO2	8.0	2.0	11.0	0.0
L2FSiO2_0.25	8.0	2.0	11.0	0.25
L2FSiO2_0.5	8.0	2.0	11.0	0.50
L2FSiO2_1.0	8.0	2.0	11.0	1.0

Resultados experimentales

Isotermas de adsorción de nitrógeno.

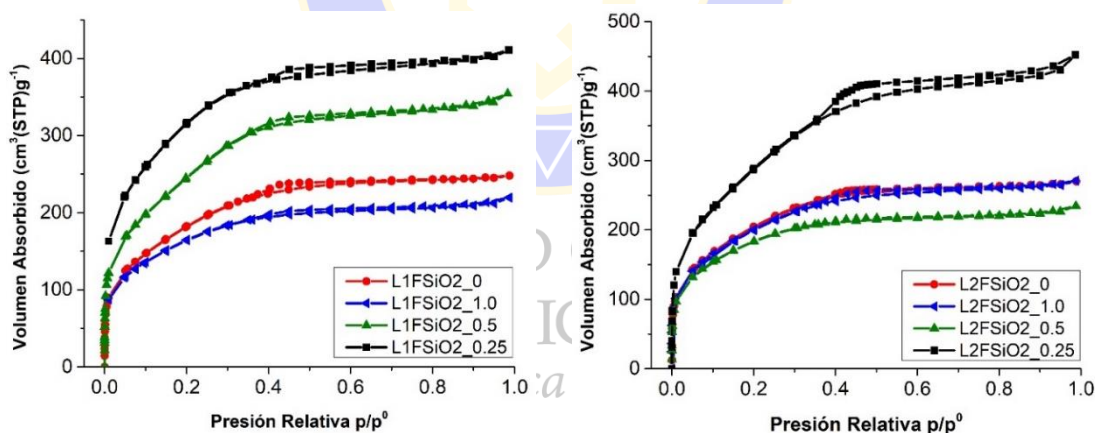


Figura 1. Izquierda: isotermas de adsorción de las espumas de SiO₂ correspondientes al lote 1, derecha: isotermas de adsorción correspondientes al lote 2.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno de la figura 1 presentan características tanto de sólidos microporosos como mesoporosos. Este resultado se puede describir considerando que la estructura porosa de los materiales consisten en una serie de huecos de geometría esférica de tamaño mesoscópico, (que es el resultado tangible de las propiedades de las gotas de la emulsión extraída) interconectados entre sí por pequeñas cavidades de dimensiones microscópicas que funcionan a modo de ventanas interconectantes.

A partir de las isotermas se puede observar que las diferentes cantidades de butanol utilizadas en la síntesis de los materiales dan lugar a sólidos con diferentes características estructurales; también es posible notar que la reproducibilidad de la síntesis depende de las propiedades de la emulsión y que, debido a la naturaleza heterogénea intrínseca de las emulsiones, no es factible obtener las mismas características estructurales bajo las mismas condiciones de síntesis. Por último, el material obtenido con la cantidad de 0.25 mL de butanol

es el que posee el volumen de poro, de microporo y área superficial específica más altos; lo que puede deberse a que dicha cantidad da como resultado un tamaño de gota más pequeña en comparación a las otras cantidades utilizadas, considerando el hecho de que, a mayor subdivisión mayor área superficial específica y mayor volumen de microporo. En la tabla 2 se reportan los principales parámetros que caracterizan las propiedades de la estructura porosa de cada material.

Tabla 2. Principales parámetros estructurales que caracterizan las propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Muestra	$A_s, m^2 g^{-1}$	$V_{poro}, cm^3 g^{-1}$	$V_{micro} cm^3 g^{-1}$
L1FSiO2	633	0.38	0.03
L1FSiO2_0.25	1133	0.62	0.31
L1FSiO2_0.5	427	0.24	0.15
L1FSiO2_1.0	860	0.53	0.15
L2FSiO2	711	0.41	0.14
L2FSiO2_0.25	1010	0.67	0.12
L2FSiO2_0.5	635	0.36	0.12
L2FSiO2_1.0	703	0.42	0.07

Donde: A_s es el área superficial específica calculada por el método BET² y definiendo el intervalo de análisis por la propuesta de Rouquerol et. al.³; V_{poro} es el volumen de poro (medido a $p/p^0 = 0.95$); V_{micro} es el volumen de microporos (estimado usando el método t-plot²).

Cálculo de las funciones de distribución de tamaño de poros, FDTP

Sobre la morfología de las redes porosas que constituyen a este tipo de materiales, se debe decir que Mayagoitia et al.⁴ las clasifica como tipo I, estableciendo que el cálculo adecuado de la FDTP debe realizarse considerando los datos de adsorción de sus correspondientes isotermas. En la figura 2 se muestran las FDTP de los materiales sintetizados en los dos diferentes lotes, donde las funciones de distribución muestran el nivel jerárquico en cuanto a tamaños de poros; es decir, se hace evidente la presencia de cavidades con dimensiones entre 10 y 20 Å (correspondientes a las dimensiones de microporos, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC⁵), y también se observa la presencia de mesoporos con tamaños entre 20 y 50 Å.

Las funciones se determinaron utilizando la teoría de los funcionales de la densidad en su versión no localizada, NLDFT⁶ a partir de los datos correspondientes a la curva de adsorción, mejor conocida como la curva límite ascendente.

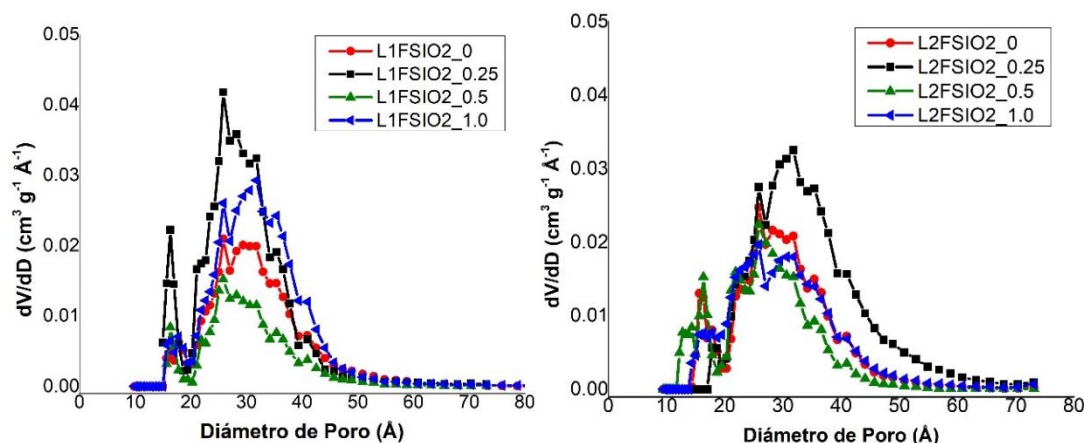


Figura 2. Resultados del cálculo de las FDTP. Gráfica de la izquierda: materiales correspondientes al lote 1. Gráfica de la derecha: materiales correspondientes al lote 2.

Conclusiones.

Se encontró que el butanol le confiere propiedades estructurales diferentes a las matrices sintetizadas, lo que implica un efecto en las propiedades de la emulsión formada en la síntesis. La cantidad de 0.25 mL de butanol utilizado en la síntesis tuvo efecto en la cantidad de gotas y en la diversificación de sus tamaño; al mismo tiempo que cantidades mayores de butanol no tuvieron el mismo efecto; esto último nos lleva a pensar que los procesos de transporte de las especies de sílice son responsables de la formación de la matriz sólida del material, requiriendo estudios particulares respecto a las propiedades reológicas de las emulsiones. Finalmente, a partir de las isotermas de los respectivos lotes, es posible inferir que la reproducibilidad no es posible.

Bibliografía.

- 1.- F. Carn, A. Colin, M.-F. Achard, H. Deleuze, E. Sellier, M. Birot and R. Backov; *J. Mat. Chem.* 14, 1370 (2004)
- 2.- S. J. Gregg and K. S. W. Sing; *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Longmans Londres; (1982).
- 3.- J. Rouquerol, P. Llewellyn and F. Rouquerol; In *Characterization of Porous Solids VII*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 160, N. Seaton Eds. (2007), Elsevier, Amsterdam and Oxford, pp 49-56.
- 4.- V. Mayagoitia; In *Characterization of Porous Solids II*, F. Rodríguez-Reynoso; J. Rouquerol Eds. (1992), Elsevier, Amsterdam, pp. 51-60.
- 5.- M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodríguez-Reynoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing; *Pure Appl. Chem.* 87(9-10) 1051-1069 (2015).
- 6.- P. I. Ravikovitch; G. L. Haller and A. V. Neimark; *Advances in Colloid & Interface Sci.* (76-77) 203 (1998).