



UNSAM INSTITUTO DE
UNIVERSIDAD INVESTIGACIÓN
NACIONAL DE E INGENIERÍA
SAN MARTÍN AMBIENTAL

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INGENIERÍA AMBIENTAL

Films delgados mesoporosos híbridos conteniendo el grupo amino: una plataforma para el diseño y producción de membranas permeoselectivas



Alejandra Calvo

Director: Dr. Galo Juan de Ávila Arturo Soler Illia

Co-director: Dr. Federico José Williams

Lugar de trabajo: Comisión Nacional de Energía Atómica – Centro
Atómico constituyentes – Gerencia Química

Tesis presentada para optar al título de Doctora en Ciencia y Tecnología,
mención Química

República Argentina 2010

Films delgados mesoporosos híbridos conteniendo el grupo amino: una plataforma para el diseño y producción de membranas permeoselectivas

Los óxidos mesoporosos fueron desarrollados a principios de la década de los 90, presentan poros ordenados monodispersos de diámetros entre 2-10 nm y un área específica de hasta 1000 m²/g. La preparación de estos materiales se basa en la combinación de dos técnicas sintéticas: las reacciones de tipo sol-gel y el autoensamblado de surfactantes. La primera da lugar al óxido y la segunda al molde supramolecular del arreglo poroso. Algunas de las aplicaciones de estos materiales son en: catálisis, fotocatalisis, sensores ópticos y de gases, absorbentes, etc.

En esta tesis se desarrollaron y estudiaron films de óxidos híbridos mesoporosos (orgánico-inorgánico). El gran atractivo que presentan estos materiales es la posibilidad de combinar el amplio abanico de funciones orgánicas con la robustez, estabilidad (mecánica y térmica) y la gran área específica de los óxidos mesoporosos. En particular se trabajó con sistemas inorgánicos (silice, titania, zirconia o óxidos mixtos) a los cuales se le incorporó grupos propilamino. La incorporación de este grupo a un óxido mesoporoso incrementa significativamente las potencialidades del material, ya que incorpora carga al poro (la cual dependerá del pH) y es una molécula ideal para el anclado covalente de macromoléculas y biomoléculas.

Los films se obtuvieron mediante dip-coating a través del proceso de Autoensamblado Inducido por Evaporación, los grupos funcionales fueron incorporados mediante co-condensación o post-grafting. Para la caracterización estructural y química de los mismos se utilizaron las técnicas: TEM, SAXS-2D, GISAXS, XRR, DRIFTS y XPS. Mientras que la permeoselectividad de moléculas iónicas a través de los arreglos porosos se llevó a cabo mediante CV.

La principal motivación de este trabajo fue contestar varias preguntas básicas que no habían sido contestadas hasta el momento para este tipo de materiales: ¿Cómo es el comportamiento ácido-base de los grupos aminos dentro de los poros? ¿Cómo es su disponibilidad para una reacción química? ¿Estos grupos le infieren permeoselectividad al poro? ¿Es posible anclar covalentemente polielectrolíticos a través de estos grupos? ¿Se puede diseñar el entorno químico y electrostático de los poros?

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis proporcionan un conjunto de nuevas herramientas para el diseño de materiales con propiedades de permeoselectividad. Las cuales van desde la elección del óxido y el método de síntesis para modular la reactividad y carga del grupo amino dentro del poro; hasta la elección correcta en la incorporación de un polímero para generar permeoselectividad en la cavidad.

ÍNDICE

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 ¿Química de Materiales? ¿Para qué?	3
1.2 ¿Qué son los materiales mesoporosos?	5
1.3 ¿Cómo se sintetizan los óxidos mesoporos?	8
1.3.1 Síntesis de óxidos mediante sol-gel	8
1.3.2 Autoensamblado de surfactantes	11
1.3.3 Preparación de films mesoporosos	13
1.4 ¿Qué son los materiales híbridos mesoporos?	17
1.4.1 ¿Cómo se sintetizan?	18
1.5 Sistema estudiado ¿Por qué el grupo amino?	20
1.6 Motivación y objetivos de la tesis	21
1.7 Referencias	22
Capítulo 2. MATERIALES Y MÉTODOS	27
2.1 Esquema general y resumen	29
2.2 Síntesis de films mesoporos	30
2.2.1 Esquema general de la preparación de films	30
2.2.2 Films de óxidos puros	33
2.2.3 Films híbridos de sílice con grupos amino (por post-grafting y co-condensación)	34
2.2.4 Films híbridos de óxidos de metales de transición con grupos amino	35
2.2.5 Films híbridos de óxidos mixtos (titania-sílice) con grupos amino	35
2.2.6 Films de óxidos no-mesoporosos	36
2.3 Modificación química de los poros	37
2.3.1 Modificación del entorno químico del poro (pH y fuerza iónica)	37
2.3.2 Incorporación de una segunda función por post-grafting	37
2.3.3 Reacciones con el grupo amino dentro del poro	37
2.3.4 Síntesis de polímeros anclados covalentemente de los poros	39
2.3.5 Formación de nanopartículas de Au dentro de los poros	40
2.4 Caracterización estructural de los films	41
2.4.1 Microscopía electrónica de transmisión	41
2.4.2 Difracción de rayos-x de bajos ángulos con detección bidimensional	41

2.4.3 Reflectometría de rayos-x	44
2.5 Caracterización química de los films	46
2.5.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier por Reflectancia Difusa	46
2.5.2 Espectroscopía UV-Visible	48
2.5.3 Espectroscopía Foelectrónica de Rayos-X	48
2.6 Transporte a través del arreglo poroso. Voltamperometría Cíclica	53
Apéndice de materiales utilizados	55
2.7 Referencias	56

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Capítulo 3. QUÍMICA ÁCIDO-BASE DEL GRUPO AMINO CONTENIDO EN FILMS MESOPOROSOS 61

3.1 Introducción	63
3.2 Films de titania, sílice y zirconia con grupos amino	64
3.2.1 Resultados de la síntesis y caracterización	64
3.2.2 Química ácido-base del grupo propilamino dentro del poro	67
3.2.2.i Resultados sobre la especiación $-NH_3^+/-NH_2$	67
3.2.2.ii Modelo propuesto sobre la especiación $-NH_3^+/-NH_2$	73
3.2.2.iii Corroboración del modelo	74
3.2.2.iv Efecto del agregado de una segunda función	78
3.3 Films de óxidos mixtos titania-sílice con grupos amino	81
3.3.1 Resultados de la síntesis y caracterización	81
3.3.2 Química ácido-base del grupo propilamino dentro del poro en óxidos mixtos	85
3.4 Conclusiones	87
3.5 Referencias	89

Capítulo 4. REACTIVIDAD QUÍMICA DEL GRUPO AMINO CONTENIDO EN FILMS MESOPOROSOS 91

4.1 Introducción	93
4.2 Resultados de la caracterización	94
4.3 Reacciones cuantitativas. Comparación de reactividades	97

4.3.1	Reacción con anhídrido trifluoroacético	97
4.3.2	Reacción de oxidación del grupo amino con peróxidos	104
4.4	Limitaciones en la reactividad del grupo amino en titania	108
4.5	Conclusiones	110
4.6	Referencias	111

Capítulo 5. PERMEOSELECTIVIDAD EN FILMS MESOPOROSOS 113

5.1	Introducción	115
5.2	Films mesoporosos de sílice con Aminos	117
5.2.1	Caracterización films SA sobre ITO	118
5.2.2	Permeoselectividad de films SA	119
5.2.2.i	Experimento de sondas consecutivas	119
5.2.2.ii	Experimento de sondas independientes	121
5.2.2.iii	Estudio completo	124
5.2.2.iv	Durabilidad del efecto permeoselectivo de films SA	126
5.2.2.v	Racionalización del efecto permeoselectivo de films SA	127
5.3	Films mesoporosos de TiO ₂	129
5.3.1	Resultados de la síntesis y la caracterización de films mesoporosos de TiO ₂ sobre ITO	130
5.3.2	Estudio de la permeoselectividad de films mesoporosos de TiO ₂	130
5.3.2.i	Respuesta electroquímica	131
5.3.2.ii	Efecto de la carga superficial	132
5.3.2.iii	Efecto del electrolito soporte	135
5.3.2.iv	Efecto del tamaño de poro	136
5.4	Comparación de las propiedades de transporte. TF vs. SA	139
5.5	Transporte en films con grupos aminos contenidos en films mesoporosos de titania y zirconia	139
5.6	Conclusiones	140
5.7	Referencias	141

Capítulo 6. FILMS MESOPOROSOS DE SÍLICE MODIFICADOS CON CEPILLOS POLIMÉRICOS 143

6.1	Introducción	145
6.2	Poros modificados con un polímero aniónico (PSS)	146
6.2.1	Resultados de la síntesis y la caracterización	147

6.2.2 Estudio del transporte	150
6.3 Poros modificados con un polímero catiónico (PMETAC)	152
6.3.1 Resultados de la síntesis y la caracterización	153
6.3.2 Estudio del transporte	157
6.3.3 Crecimiento de Nanopartículas de Au	159
6.4 Poros modificados con un polímero zwitteriónico (Plis)	164
6.4.1 Resultados de la síntesis y la caracterización	165
6.4.2 Estudio del transporte	167
6.5 Comparación de las propiedades de transporte de los polímeros	170
6.6 Conclusiones	172
6.7 Referencias	174
Capítulo 7. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS	177
Publicaciones derivadas del presente trabajo de tesis	181