

## ENSAMBLADOS MOLECULARES DE 3-AMINOPROPIL-TRIMETOXISILANO (APTES) SOBRE ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS TIPO LTA

Clemenz, María Florencia

*Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (FIQ-UNL)*

*Director/a: Cristina, Lucila Josefina*

*Codirector/a: Tarditi, Ana*

Área: Ciencias exactas

Palabras claves: funcionalización, zeolita, nanoestructuras

### INTRODUCCIÓN

Las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos microporosos, presentan estructura de poros altamente definidas, con propiedades superficiales físicas y químicas ajustables, alta capacidad de adsorción, intercambio iónico, actividad catalítica, costo relativamente bajo y amigable con el medio ambiente. Estas propiedades, convierten a las zeolitas como materiales con gran potencialidad en campos tan diversos como catálisis, soportes para inmovilización de enzimas, diseño de nuevos materiales híbridos (moléculas-zeolita) con diversas funcionalidades para ser usados en la fabricación de biosensores electroquímicos y adsorbentes selectivos de moléculas específicas, entre otras [Rao 2019, Doğan 2021].

En esta investigación, se estudiaron nanoestructuras híbridas, obtenidas a través de la funcionalización de superficies de zeolitas sintéticas (estructura tipo LTA) con moléculas de APTES. Durante el proceso de funcionalización, los grupos alcoxi del APTES reaccionan con los grupos hidroxilo en la superficie del sustrato formando enlaces Si-O, dando como resultado grupos amino ( $-NH_2$ ) funcionales terminales disponibles [Anbealagan 2021].

### OBJETIVOS

- Investigar la adsorción y el proceso de ensamblado de moléculas en solución de (3-aminopropil)-trietoxisilano (APTES) sobre la superficie de zeolita con estructura LTA.
- Caracterizar los ensamblados moleculares de APTES sobre superficies zeolíticas tipo LTA, usando espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y difracción de rayos X (DRX).

Título del proyecto: DISEÑO RACIONAL DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS CON APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES Y EN ENERGÍAS RENOVABLES.

Instrumento: PICT

Año convocatorio: 2020

Organismo financiador: ANPCyT

Directora: Dra. Ana María Tarditi

## METODOLOGÍA

### Procedimiento experimental

Para estudiar la formación de los ensamblados moleculares se modificaron ciertos parámetros como: solvente, concentración de la solución y tiempo de incubación, debido que juegan un rol elemental en la nanoestructura resultante.

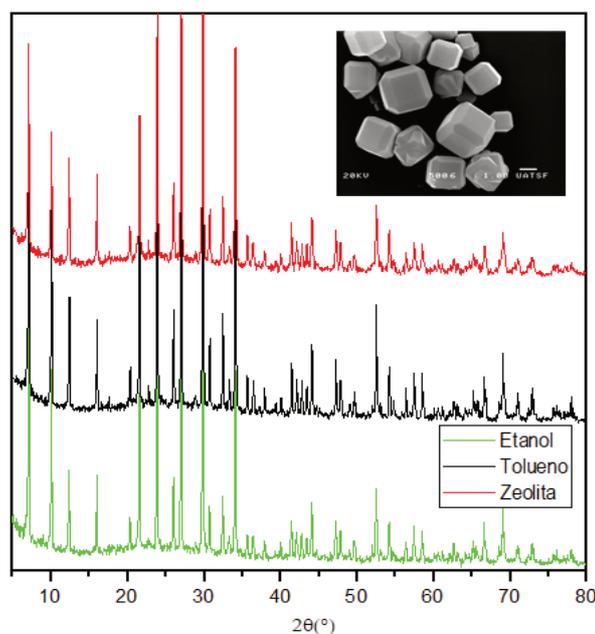
La zeolita LTA (polvo), obtenida previamente mediante síntesis hidrotérmica, fue calcinada a 300°C con flujo de Argón por 12 horas. Para la funcionalización con APTES, se utilizó un equipo de reflujo conectado a un balón de tres bocas sobre baño de glicerina. Se colocaron 15 mL de solvente elegido (Tolueno anhidro o etanol absoluto), un volumen variable de APTES (0,25; 0,5; 1 mL) y 500 mg de zeolita calcinada, logrando concentraciones de solución de 0,07 M; 0,14 M y 0,27 M. El volumen reaccionante se calentó a 100°C para el solvente tolueno y a 65°C para etanol, y se mantuvo durante 2 o 4 horas en constante agitación. Luego, el polvo de zeolita LTA modificada con APTES se enjuagó con 150 mL de etanol absoluto y filtró. Finalmente, la muestra fue llevada a estufa a 80°C por 12 horas.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

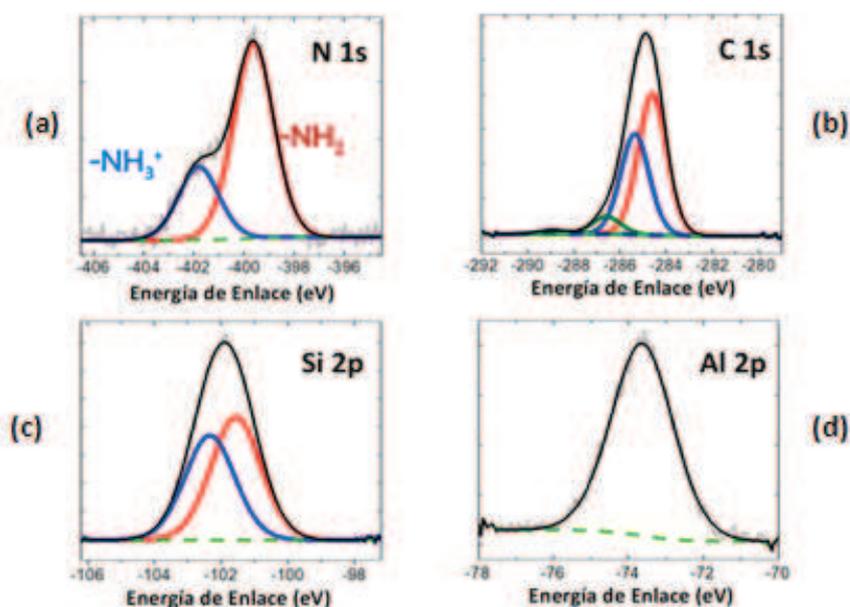
Las nanoestructuras generadas se caracterizaron mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y difracción de rayos X (DRX) para evaluar la eficiencia y capacidad de funcionalización del material zeolítico LTA con moléculas de APTES.

En primer lugar, usando DRX se obtuvieron los difractogramas de las muestras funcionalizadas con APTES empleando tolueno y etanol como solvente, y se compararon con el correspondiente al de la zeolita calcinada sin funcionalizar. Los resultados indican que la estructura cristalina del material no se modifica luego del proceso de adsorción (Figura 1). En la figura se presenta también una imagen SEM de la zeolita LTA calcinada, donde pueden observarse los cubos característicos de esta estructura.

Por otra parte, la presencia de la molécula APTES depositada en la superficie de la zeolita fue comprobada por medio del estudio de XPS. El análisis del espectro de mayor resolución de la región del nivel interno N 1s permitió observar la presencia de dos contribuciones, una a menor energía de enlace (~399,5 eV) asignada a -NH<sub>2</sub> y otra de mayor energía de enlace (~401,6 eV) a -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> protonado. Asimismo, el nivel interno del Si 2p mostró también, dos contribuciones una a ~101,5 eV correspondiente a C-Si(-O<sub>3</sub>) y otra de mayor energía de enlace (~102,4 eV) a Si(-O<sub>4</sub>) (Figura 2) [Rao 2019]. Todas las energías fueron referenciadas al pico correspondiente al C 1s posicionado a 284,6 eV



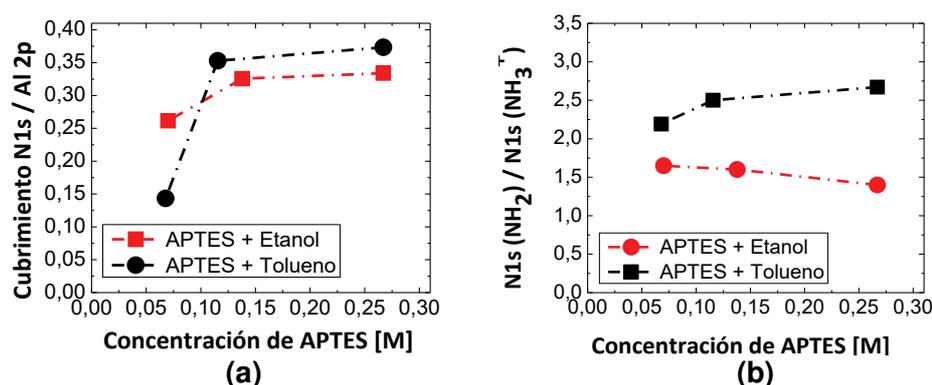
**Figura 1.** Difractogramas de la zeolita LTA calcinada (rojo), funcionalizada utilizando tolueno anhidro (negro) y etanol absoluto (verde).



**Figura 2.** Espectros de XPS correspondiente al nivel interno N 1s (a), C 1s (b), Si 2p (c) y Al 2p (d) para la muestra funcionalizada con APTES 0,14 M.

Utilizando la relación superficial Nitrógeno (N 1s) /Aluminio (Al 2p), se obtuvo el cubrimiento de APTES para las distintas concentraciones analizadas (0,07 M; 0,14 M y 0,27 M) y para los dos solventes utilizados (Figura 3). En la Figura 3a, se puede observar que la relación N1s/Al 2p aumenta con el incremento de la concentración de APTES entre 0,07 M y 0,14 M, alcanzando un valor límite a ~0,14 M para ambos solventes. Es importante notar que, empleando tolueno, la relación N1s/Al 2p a altas concentraciones de APTES fue mayor que con etanol.

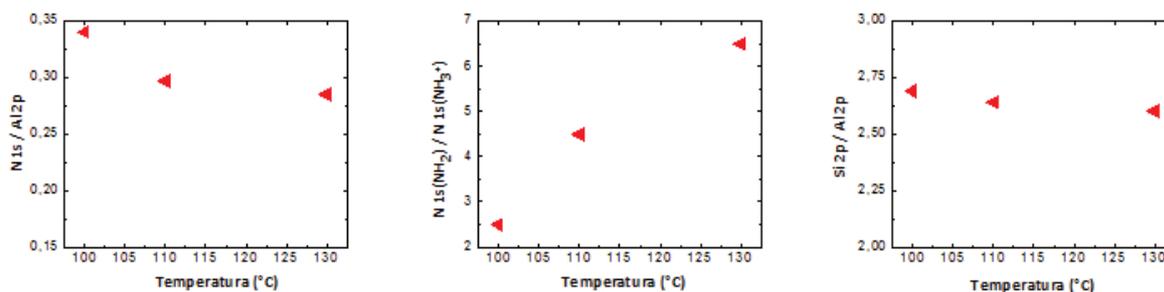
Estudiando la relación entre las dos contribuciones del espectro de N 1s (Figura 3b), se evidenció la preferencia del solvente tolueno sobre el etanol debido a una mayor proporción de la señal correspondiente al grupo amino en comparación al grupo amino protonado, cuyo efecto es el buscado.



**Figura 3.** Relación (a) N 1s/Al 2p y (b) N 1s (-NH<sub>2</sub>) / N 1s (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) para las zeolitas modificadas en función de distintas concentraciones de APTES.

Para el solvente que se consideró óptimo (tolueno), se estudió la estabilidad térmica por XPS de las capas moleculares en función de la temperatura. De estas experiencias, se encontró que la relación N 1s/Al 2p disminuye (Figura 4a), con el incremento de la temperatura entre 100 °C y 110 °C. En la Figura 3b, se evidencia un incremento con la temperatura (hasta 130

°C) de la relación N 1s (-NH<sub>2</sub>) / N 1s (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), mientras que la relación Si 2p/ Al 2p se mantiene prácticamente constante. Esto puede indicar una menor estabilidad de las especies -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Los experimentos llevados a cabo hasta el momento no permitieron estimar la temperatura a la cual las moléculas de APTES se descomponen y/o desorben de la superficie de la zeolita LTA.



**Figura 4.** Efecto de la temperatura en la muestra funcionalizada con APTES.

## CONCLUSIONES

Mediante el empleo de una metodología simple, se pudo optimizar las condiciones para la obtención de zeolita LTA funcionalizada con APTES. La caracterización con XPS permitió corroborar la presencia de APTES en la superficie de la zeolita.

Los resultados obtenidos sugieren que a partir de una concentración de la molécula de 0,14 M se llega a una saturación eficaz de la superficie, como así también se insinúa que mediante la utilización de tolueno anhidro como solvente se obtiene un ensamblado molecular con una mayor proporción de grupo amino que cuando se utiliza etanol.

Por otro lado, el análisis de la estabilidad térmica demuestra que la nanoestructura obtenida resiste hasta temperaturas de 130°C sin desorberse o descomponerse en su totalidad, proporcionando el inicio para posteriores investigaciones sobre su utilidad.

El estudio sobre la funcionalización con moléculas de organosilanos aspira a potenciar la capacidad, reconocimiento molecular, selectividad, reactividad y eficiencia de las zeolitas para adsorber compuestos orgánicos, de gran relevancia en su posible impacto tanto en áreas que exploran la inmovilización de enzimas para reacciones biocatalíticas, como en el ámbito nanotecnológico, en la factibilidad de construcción de biosensores.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Xi Rao, M Tatoulian, C Guyon, S Ognier, C Chu and A Abou Hassan**, 2019. A comparison study of functional groups (amine vs. thiol) for immobilizing AuNPs on zeolite surface. *Nanomaterials*, 9, 1034.
- D Doğan, S Sezer, A Ulu, S Köytepe, B Ateş**, 2021. Preparation and characterization of amino-functionalized zeolite/ SiO<sub>2</sub> materials for trypsin–chymotrypsin co-immobilization. *Catalysis Letters*, 151, 2463–2477.
- L D Anbealagan, T L Chew, Y F Yeong, Z A Jawad and C D Ho**, 2021. Synthesis and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) functionalized zeolite AIPO-18. 32nd Symposium of Malaysian Chemical Engineers (SOMChE2021), 1195.