



El Proceso Stöber: Principios y Actualidad 2ª Parte

E. M. Vega-López, U. Morales-Muñoz*.

Cuerpo Académico de Química y Tecnología del Silicio, Departamento de Química,
División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato. Universidad de
Guanajuato. Guanajuato, Gto. 36050. México

*Autor de correspondencia Tel. (+52) 473-732-0006 Ext. 1423. E-mail: ulises.morales@ugto.mx

Abstract: In the first part of this review, the general aspects of the Stöber process were introduced. A study with the variables affecting the synthesis of silica particles was carried out taking into account the original suggested conditions. The process control allows the possibility for a wide range of applications (very usual in the nanoparticles field) where the size control is required along with the shape and porosity of the material. The second part is related to show a wide series of applications in which the Stöber process influences the characteristics of the silica particles and the hybrids formed in a direct or indirect manner. The present review considers the analysis of different routes of synthesis following modifications of the Stöber process or by sol-gel alternative process, some of them more environment friendly. The applications takes into account diverse scientific fields and technological advances, such as controlled drug delivery, medicines protecting films, diagnosis system and bio-medicine barriers, materials for the restoration of historical and cultural heritage, environmental remediation, biosensors, polymers doping and other adsorbents applications.

Key words: Stöber process, sol-gel reactions, silica, nanoparticles, colloids.

Resumen: En una primera entrega sobre el tema, se introdujeron las bases del Proceso Stöber y se llevó a cabo un estudio con las variables que afectan la obtención de partículas de sílice mediante un ensayo de las condiciones originales propuestas. Un control del proceso genera la posibilidad de un amplio rango de aplicaciones (como es común en el área de las nanopartículas), requiriendo para ello, del control en tamaño, forma y porosidad del material. Esta segunda parte del artículo se enfoca en presentar toda una serie de aplicaciones en las que incide el proceso Stöber, las partículas de sílice e híbridos conformados a partir de estas, ya sea de forma directa o indirecta. Se considera el análisis de rutas, vía el proceso original, con modificaciones en el proceso, o siguiendo rutas alternas al proceso de sol-gel más amigables con el medio ambiente, todo ello en diversos campos científicos y desarrollos tecnológicos, tales como drogas de liberación controlada, películas protectoras de fármacos, sistemas de diagnóstico y barreras en biomedicina, materiales para restauración del patrimonio cultural, biosensores, dopaje de polímeros, además de aplicaciones como adsorbentes.



Palabras clave: Proceso Stöber, proceso sol-gel, sílice, nanopartículas, coloides

1. Introducción

En últimas décadas, el uso de las nanopartículas tanto en investigación como en la industria ha aumentado de forma relevante. Según un informe de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico, la manufactura de productos que utilizan nanopartículas ha aumentado del 0,1% en 2013, a un 15% en 2015 con aplicaciones diversas: almacenamiento energético, remediación de aguas y suelos, biomedicina, electrónica, biotecnología, industria textil y construcción (Llinás, 2013). La industria de la sílice coloidal en 2012 tuvo una producción comercial en el mercado con un valor de 3.6 billones de dólares que corresponden a 2.4 millones de toneladas, de acuerdo con el reporte de Freedonia Group 2014, la demanda global se espera que incremente hasta una producción de 2.9 millones de toneladas para 2018. Esto implica investigación y desarrollo en áreas de síntesis, diseño, caracterización y aplicaciones, así como en la industria. Es de todos sabido que para dispositivos desarrollados en la nanoescala las propiedades físicas y químicas difieren de las propiedades de los átomos individuales o de la materia en el bulto, una partícula de tamaño nanométrico provee un área específica superficial mayor para la colisión molecular, y por tanto la cinética de una reacción es modificada. Esta distinción

física permite a nivel nanométrico que gran parte de los fenómenos físicos suceden en intervalos de longitud de onda a esa escala, afectando propiedades tan diversas como el magnetismo, el color o conductividad de los materiales.

Las nanopartículas de sílice continúan siendo importantes debido a sus propiedades físico-químicas como son su resistencia mecánica, estabilidad química, biocompatibilidad y versatilidad sintética. Estas están constituidas por una matriz de sílice y se caracterizan por la presencia de poros que pueden ir de un diámetro del orden de mesoporos o hasta microporos. Esta singularidad proporciona dos dominios diferenciados: una superficie externa y otra interior en los poros. Las posibilidades que abren estas propiedades las hacen idóneas para ser utilizadas en un amplio campo de aplicaciones. Entre otras características podemos decir de manera general que poseen una alta área superficial y volumen de poro: volviéndose idóneas, para cargarse de componentes tales como metales catalíticos, proteínas, fármacos, confiriéndoles propiedades de soporte o portador para varias funcionalidades, considerando que el área y el volumen de los poros son susceptibles de modificaciones. Estabilidad térmica y química, propiedades que las hacen buenos materiales como dopantes inorgánicos de polímeros dando origen a



una clase de materiales híbridos llamados *Compositos*, las nanopartículas de sílice se adicionan con la finalidad de mejorar sus características termoplásticas procesabilidad, flexibilidad y ductilidad [Dong, 2016], de transporte, compatibilidad con el medio, o como un relleno que sirva para lograr que el proceso de degradación polimérico sea efectivo. En cuanto a las propiedades mecánicas la idea básica es mejorar la resistencia a esfuerzos tanto de compresión como de cedencia, y en cuanto a la morfología modificable esta tiene aplicaciones muy variadas entre otras el aprovechamiento de propiedades ópticas no lineales, como dispositivos opto-electrónicos y en la formación de cristales fotónicos. La nula toxicidad y buena biocompatibilidad les confieren toda posibilidad de usos en nano medicina.

2. Síntesis de Nanopartículas de Sílice mediante el Proceso Stöber, Modificaciones y Variantes.

De manera genérica el Proceso Stöber 1968 es uno de los métodos de sol-gel más citados en la obtención de coloides, como principio se lleva a cabo el uso de un precursor, un tetraéster del ácido silícico, (denominado también tetra alquil o tetra aril ortosilicato o tetra alcoxisilano, siendo el tetraetosxilano o TEOS un ejemplo clásico) que es primeramente hidrolizado en un medio formado por etanol, hidróxido de amonio y agua, en un medio en agitación o con

ultrasonido. Posterior a la hidrólisis ocurre la reacción de condensación observable debido a un incremento en la opalescencia. En estas etapas se obtiene una suspensión coloidal que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm a la vez que se forman grupos silanol (Si-OH), con la concomitante formación de alcohol. A continuación, los grupos silanol por condensación polimerizan, formando primeramente oligómeros de anillos de baja dimensionalidad para condensar formando estructuras más complejas (Brinker,1990), en las que partículas más grandes crecen a costa de partículas más pequeñas (modelo de *Ostwald-ripening*). El objetivo, producir suspensiones de partículas de sílice mono dispersas de tamaño coloidal.

2.1 Síntesis de Sílice por Precipitación

El método está basado en la neutralización de un silicato soluble en medio ácido (silicato de sodio es el más usual), con la formación de ácido silícico que a gran concentración, conduce al límite de solubilidad de la sílice y su concomitante polimerización y precipitación. Aún y cuando esta metodología no parte del proceso Stöber se resalta porque a nivel industrial es uno de los métodos más utilizados. Una disolución de silicato de sodio es precalentada, se adiciona ácido sulfúrico hasta un pH 8-10. Durante la reacción la mezcla es agitada alternativamente, mediante adiciones de sulfato de sodio y ácido sulfúrico. Terminada la reacción el precipitado es filtrado lavado y secado. (Drummond, 2014).



2.2 Síntesis de Sílice por el método de Spray-Pirólisis

Mediante el uso de TEOS como precursor en disolución alcohólica y haciéndolo reaccionar en un medio propio para hidrolizarse, es posible obtener partículas coloidales de sílice. El método puede llevarse a cabo mediante un sistema que consta de un reactor presurizado el cual posee un capilar interno que hace las veces de inyector de la disolución de TEOS-alcohol, generando un spray. El spray al tener contacto con el medio de hidrólisis genera las nanopartículas de sílice (Howard A., 2007). Una metodología alterna propone la formación de un aerosol a partir de una disolución del precursor, este se descompone a alta temperatura en un reactor de flujo tubular. La ventaja de este proceso es que la gota que es convertida en aerosol y posteriormente secada, abarca gran área superficial, lo que permite un buen control en la forma de las partículas y la obtención de un producto libre de contaminación. (Milosevic O., 2009).

2.3 Síntesis de Nanopartículas de Sílice Mesoporosa (MCMs)

La preparación de nanopartículas de sílice mesoporosa es reportada por Mobil Company en 1992, para encontrar materiales con poros de mayor tamaño que el que presentan las zeolitas. Es por ello que este tipo de nanopartículas son conocidas como MCM (Mobil Composition of Matter) (Beck, 1992). La síntesis se basa en la condensación de precursores de sílice y el uso de surfactantes catiónicos en medio básico.

Esta es una modificación del método originalmente descrito por Stöber en 1968 para la obtención de nanopartículas de sílice, pero se le incorpora un tensoactivo catiónico. Se parte del proceso de sol-gel, una técnica muy utilizada para preparar nanopartículas o películas de sílice, con surfactantes catiónicos que permiten la obtención de estructuras mono dispersas mediante la formación de micelas, que actuaran como molde originando la formación de poros (Zanella, 2012).

La síntesis consiste en mezclar un precursor de sílice, generalmente el TEOS, con un surfactante catiónico, siendo el más utilizado el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), a una temperatura comprendida entre 30 y 60⁰ C en medio básico (pH = 11). Las nanopartículas se forman por sol-gel en medio básico, cobrando relevancia las dos reacciones en competencia, hidrólisis y condensación (Wu, 2013). Se puede describir la síntesis en una primera etapa tal como el proceso Stöber: la hidrólisis del precursor y su condensación, solo que a diferencia del proceso original la micelización durante la condensación formada por el surfactante es relevante ya que las micelas actúan a modo de molde y dan origen a la formación de los poros. Se usa surfactante catiónico porque atrae las cargas negativas de las especies de sílice, las cuales se concentran alrededor de las micelas formando una estructura de sílice tubular. El tamaño, la forma y homogeneidad de las nanopartículas dependen de diversas variables como son la temperatura, la velocidad de adición, la



agitación y la cantidad de catalizador utilizado. La liberación del surfactante del interior de los poros se realiza mediante reflujo en alcohol acidulado, medio de nitrato de amonio o mediante calcinación. Con el tratamiento se logra la ruptura de la interacción electrostática que existe entre los grupos de la cabeza del surfactante catiónico y los silicatos aniónicos, lo que facilita la eliminación del surfactante en los mesoporos y la formación final de las nanopartículas mesoporosas.

2.4 Método de Síntesis por Microemulsión

Las microemulsiones son sistemas líquidos homogéneos a escala macroscópica, pero son heterogéneos en la escala molecular, ya que existen dominios de agua y aceite separados por una capa de surfactante. El tamaño típico de estos dominios está por debajo de la longitud de onda de la luz visible, por lo que estos sistemas son transparentes. Este método consiste básicamente en aislar y confinar los precursores de las nanopartículas en una de las fases del sistema, con la finalidad de tener un control en los procesos de difusión y sobre la reacción. La frontera entre el medio y la región de confinamiento está constituida por los surfactantes, los cuales forman una barrera entre el espacio requerido para la formación de la nanopartícula. Una vez sintetizada la nanopartícula, dichos surfactantes quedan absorbidos en la superficie de las mismas previniendo la aglomeración y

precipitación, logrando tener un control del tamaño y la forma de la nanopartícula. La producción de sílice coloidal por microemulsión inversa, o método *oil in wáter* O/W, (Guerrero A., 2010), se lleva a cabo mediante la nucleación y crecimiento de la sílice en las gotas acuosas. El tipo de surfactante utilizado genera un entorno estérico que controla el crecimiento de la gota en la que se forma y desarrolla la sílice, además de controlar los efectos de coagulación entre partículas. Esta metodología permite obtener partículas de tamaño menor que las obtenidas por sol-gel, con un buen grado de homogeneidad en tamaño, forma y porosidad. Yamauchi (1989) obtuvo sílice nanométrica a partir de TEOS por medio de un tensoactivo aniónico, isooctano y una disolución amoniacal, proceso semejante al Stöbe. Las partículas producidas superaban el tamaño de las gotas lo cual fue explicado en términos de coalescencia entre gotas durante las primeras etapas. Una baja o alta relación entre agua y surfactante, causa inestabilidad en la microemulsión, lo que produce partículas altamente dispersas en tamaño, a su vez los tamaños están también fuertemente influenciados por la concentración de la disolución amoniacal. La situación referida encuentra semejanza con los mecanismos del proceso por sol-gel.

2.5 Síntesis por Sol-Gel Biomimético

Los organismos biológicos que producen sílice son las diatomeas y algunas esponjas silíceas, que llevan a cabo la síntesis de sílice del orden micro y nano



estructurada, en condiciones “suaves”, siendo esto lo atractivo del método que ha llevado a buscar la forma de emular estos procesos para reducir la generación de residuos peligrosos y el desarrollo de cadenas de suministro eficientes en términos de energía, y con ello productos de química "verde".

Además, el proceso bioquímico puede ocurrir a temperaturas bajas, ya que una vía de síntesis que incluye uno o más pasos biológicos se traducirá en importantes ahorros de energía y menor impacto ambiental que los métodos convencionales.

La biomineralización de las diatomeas tiene gran importancia estratégica. Estas algas unicelulares se protegen mediante un blindaje ácido, cuyo componente principal es sílice. Como el cuarzo, las capas de ácido silícico son también relativamente resistentes a soluciones ácidas y alcalinas corrosivas. Básicamente para crear nanopartículas lo que hacen es limitar el volumen de reacción. Cuando se agota el material de la reacción, los cristales creados salen pequeños y las diatomeas contienen muchos de estos poros nanométricos. La diatomea crea estas nanoestructuras a través de poliaminas, que pueden producir, a la concentración correcta de ácido silícico, nanopartículas con un diámetro controlable de entre 50 y 900 nanómetros, de manera totalmente espontánea, impulsadas por la tendencia automática a formar estructuras ordenadas. De manera igualmente espontánea, se producen las conchas de

ácido silícico siguiendo modelos de crecimiento simples. Experimentos similares in vitro utilizando moléculas para la formación de biosílice, conduce a formar mediante entrecruzamiento un agregado multimolecular rico en aminas, en un medio rico en especies aniónicas (Hu,2015). El medio actúa como un templete morfológico que promueve la formación de sílice y las primeras partículas formadas en este medio en algunas ocasiones llegan a producir partículas micrométricas debido a procesos de floculación, que son promovido por el medio electrolítico. La obtención de nanopartículas depende de la concentración del medio, cationes y aniones, por lo que el medio biomimético no es el más favorable aun para producir un arreglo nano estructurado monodisperso. Neville et al. (2009) desarrolló una técnica utilizando polietilenimina, hidrolizando trimetoximetilsilano en medio ácido, obteniendo sílice esférica. Este método representa una modificación del proceso Stöber (conocido como método PEI-Sílice).

3. Aplicaciones de las nanopartículas de Sílice Coloidal obtenidas mediante el proceso Stöber y variantes.

3.1 Dopantes

Las nanopartículas de sílice coloidal obtenidas mediante procesos sol-gel o pirolisis, poseen una funcionalidad en la



que grupos silanol en la superficie de la partícula, la convierten en un sitio hidrofílico, que en su defecto puede ser alterado con otras funcionalidades, que podrían proveerle a la partícula la funcionalidad necesaria para poder dispersarse en medios como polímeros orgánicos. Comúnmente el dopante inorgánico es agregado al polímero líquido, lo que trae un cambio en la viscosidad. Conforme la cantidad de sílice aumenta, se tiene un composito ideal cuando la sílice se dispersa en la matriz polimérica de manera homogénea, lo que lo convierte en un proceso tecnológicamente “artístico” (Donnet, 1998).

Existen dos métodos de modificación de la sílice:

- a) Por interacción física, como lo es el uso de surfactantes en la superficie de la nanopartículas, pues en ésta se adsorbe un grupo polar de la macromolécula en la superficie por interacciones de tipo enlace de hidrógeno o electrostáticas, con ello las interacciones entre partículas son despreciables y ello permite una buena dispersión en la matriz polimérica (Wei, 2010). Ejemplo de surfactantes son ácidos grasos o sales catiónicas.
- b) Por reacción química: esto puede ser a través de la reacción de sililación de los grupos hidroxilo de la superficie de la nanopartícula. Pueden emplearse

organosilanos u organoalcóxidos (Lee, 2013). Ésta modificación conduce a una interacción más fuerte entre la partícula inorgánica y la matriz polimérica,

Los compositos de sílice-polímero tienen múltiples aplicaciones, no solo como mejoradores de propiedades físicas como lo son las propiedades térmicas o las mecánicas, ya que las nanopartículas de sílice en cantidades adecuadas exhiben transparencia óptica, resistencia a la abrasión, además de estabilidad química, y área superficial alta (Hua, 2008). La sílice es muy usada para reforzar las propiedades de elastómeros, principalmente los esfuerzos de tensión y compresión. Se tiene también el uso en absorción de metales pesados y colorantes orgánicos, como los formados por polianilina o polipirrol en cuya matriz incorporan sílice que les sirve en la recuperación de metales preciosos como Au, Pt y Pd (Neoh, 1999), o la remoción de Cd, Pb²⁺ del agua o azul de metileno (Tang J. 2014). También existen películas o recubrimientos generados a partir de compositos polímero-sílice. En estos materiales, se incrementan sus propiedades mecánicas, resistencia al impacto, sin cambios en la flexibilidad del sistema polimérico. Zhang reporta compositos de polibutilenteraftalato y sílice nanométrica usando en una resina epóxica, mejorando el módulo de tensión con tan solo 1% de resina epóxica (Zhang, 2011). Además existe la síntesis de nanocompositos separadores cubiertos



con nanopartículas de sílice de ambos lados de una película de polipropileno, donde los separadores crean un ambiente de gran estabilidad térmica y mejoran las propiedades mecánicas de las baterías de ion-Litio (Liu,2014).

3.2 Aplicaciones Biomédicas

Se ha descubierto que las nanopartículas de sílice mesoporosa exhiben propiedades que las convierten en materiales con aplicaciones poderosas en el ámbito de la investigación médica. En este campo se ha mostrado un elevado potencial para albergar diferentes moléculas huéspedes gracias a su elevada área específica y a la geometría de los poros. Estas características y su baja toxicidad las potencializan como vehículos útiles para la liberación de fármacos (Coti, 2009). Estos vehículos se conciben como nanoestructuras capaces de desempeñar la función de diagnóstico y terapia. El modelo típico de estas nano estructuras (Llinás, 2013) consiste en incorporar un fármaco en el interior de la nanopartícula de sílice mesoporosa de forma reversible y decorar la superficie con elementos que mejoren su biodisponibilidad, a través de polímeros catiónicos para cruzar membranas citoplasmáticas, que aumenten su selectividad usando anticuerpos que permiten una gran selectividad hacia la zona afectada (Chiang, 2011) y agentes de contraste que localicen la nanopartícula, moléculas fluorescentes o nanocristales paramagnéticos (Rossi,2005). La incorporación de receptores de aniones y

cationes ofrece información sobre la composición del entorno químico como el pH del medio (niveles bajos asociados a células con un elevado metabolismo como las células tumorales).

En liberación de fármacos se requiere un transporte eficiente a la región y la liberación dosificada del fármaco por lo que las nanopartículas de sílice mesoporosa son una buena alternativa, ya que pueden transportar y cargar elevadas cantidades de principios activos y bloquear reversiblemente su salida de los mesoporos. Para esta función se han diseñado bloqueadores que responden a cambios de pH, medios reductores y actividad enzimática, que dependen de la célula (Hechta, 2013) y estímulos externos como luz, ultrasonido o el uso de campos magnéticos. Drogas, genes y proteínas son embebidas en nanopartículas de sílice mesoporosa por medio de impregnación de las moléculas que serán liberadas. El proceso es a través de la formación de enlaces de hidrógeno o interacciones electrostáticas, posteriormente se evapora el disolvente en el que se encuentran las moléculas.

3.3 Nanosílice en materiales de Construcción.

3.3.1. Cemento

Las nanopartículas SiO_2 manifiestan mayores aportaciones en la fabricación de materiales de cemento con elevadas prestaciones; su potente actividad puzolánica refuerza las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes



presentes en la pasta de cemento, generándose más cantidad de la fase cementante (C-S-H) gel; la reacción de las nanopartículas de SiO_2 con la portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produce (C-S-H) gel de mayor densidad y tenacidad en los momentos iniciales de la hidratación, aumentando las resistencias tempranas a compresión y a flexión, así como el módulo de elasticidad de la pasta de cemento endurecida; su adición mejora la adherencia de la matriz en la zona de contacto ITZ con los áridos o agregados, con los refuerzos de acero y con las fibras añadidas a la matriz de cemento. Se logran mejoras del material cuando se combinan micro partículas y nano partículas en el agregado (Gaitero, 2008). En forma coloidal, las nano partículas rellenan los huecos de la estructura tobermorita (C-S-H) logrando una mejor distribución de los productos hidratados, lo que alarga las cadenas C-S-H y hace más difícil de disolver la cal de portlandita (Shih, 2006).

3.3.2. Nanopartículas de Sílice en materiales de Conservación del Patrimonio Cultural

Gran parte del deterioro de los materiales pétreos está directamente relacionado con aspectos intrínsecos de los mismos, tales como su composición y características texturales, la porosidad y el grado de alteración de los minerales componentes. Además, se anexan factores extrínsecos tales como: lluvia, contaminación u organismos biológicos que contribuyen a la degradación física y química.

Wheeler (1992), utiliza TEOS como material consolidante ya que debido a su baja viscosidad tiene la posibilidad de penetrar en los poros de la piedra. En combinación con la humedad del medio, el TEOS se hidroliza y condensa, el inconveniente es que el gel formado tiende a agrietarse y tornarse quebradizo, esto se debe a una alta presión capilar durante el proceso de secado del gel. Se han utilizado combinaciones de partículas coloidales, solo que el inconveniente que esto presenta es que la coloración del material consolidante en algunos casos no es compatible con el material sobre el que se aplica (Scherer, 1989). Por tal razón, es que los avances recientes se centran en materiales con tamaño de poro controlado. Como ya se vio la síntesis de sílice mesoporosa involucra el uso de surfactantes, estos crean un engrosamiento del gel de sílice, así se reduce la presión capilar dentro de la red y de la tensión superficial. Mosquera (2008) utilizó como surfactante n-octilamina siguiendo el proceso Stöber en medio ácido, el xerogel consolidante no se agrieta cuando este se seca en la piedra sobre la que se aplica. Kim (2009), preparó un consolidante a base de TEOS, que contiene (3-glicidoxipropil) trimetoxisilano, la síntesis da como resultado un material que posee segmentos flexibles, así como diferentes tamaños de nanopartículas de sílice. La cantidad de (3-glicidoxipropil) trimetoxisilano, el tamaño de las nanopartículas, y la adición de nanopartículas de sílice al material, en



proporciones adecuadas es lo que evita la formación de grietas en el gel de sílice. En el cuerpo académico de química y tecnología de silicio del departamento de química de la Universidad de Guanajuato, se han desarrollado formulaciones híbridas compuestas de TEOS/SiO₂-ST/PDMS-OH. La presencia de SiO₂-ST se refiere a partículas esféricas de sílice coloidal sintetizadas por el método de Stober y que tienen un tamaño promedio de 150-180 nm. La sílice y el PDMS-OH son aditivos que mejoran simultáneamente la porosidad y la elasticidad del gel, evitando su agrietamiento. Las formulaciones han mostrado un desempeño adecuado al ser aplicadas en muestras de materiales pétreos (canterías) de monumentos históricos civiles y religiosos de la ciudad de Guanajuato (Salazar-Hernández et al, 2010 y Salazar-Hernández et al, 2015). (35).

3.4 Nanopartículas de Sílice en Materiales Adsorbentes

Las nanopartículas cobran gran importancia si de cuestiones de remediación ambiental se trata. En el tratamiento de agua las nanopartículas ofrecen una alta área superficial y con ello gran potencial reactivo. Ahora bien, si la superficie de la partícula es funcionalizada se puede alcanzar una alta actividad adsorbente y fotocatalítica, así como propiedades antimicrobianas. Los poros de una nanopartícula funcionan como un medio muy eficaz de transporte y en el tratamiento de aguas pueden ser aplicadas

in-situ, pues poseen capacidad para eliminar contaminantes del subsuelo, ya sea orgánicos o inorgánicos. Nandiyanto (2009), utilizó la formación de nanopartículas de sílice con la concomitante polimerización de estireno para formar poliestireno. El proceso utiliza como catalizador un aminoácido, octano y CTAB como surfactante, y es vía una síntesis Oil in Water O/W, lo que da como resultado un compuesto sílice/poliestireno, aunque posteriormente son removidas las partes orgánicas mediante calcinación, quedando únicamente la parte de sílice mesoporosa. El material conformado ofrece grandes ventajas como adsorbente en relación con la sílice.

El arsénico es un contaminante cada vez es más común en aguas subterráneas, por lo que la síntesis de xerogeles de sílice es una alternativa como soporte de nanopartículas, aprovechando su área específica alta. Andrade (2010), llevó a cabo la síntesis de xerogeles de sílice vía sol-gel, utilizando 3-aminopropiltriétoxosilano. Los xerogeles se impregnan con partículas micrométricas de hidróxido de hierro en diferentes fases mediante precipitación. Es así que se aprovecha el uso de una síntesis que no requiere condiciones extremas, y de partículas de hidróxido de hierro que son inocuas y además selectivas a especies como arsenito y arseniato.

En los sistemas de perforación y extracción de crudo se tienen entre otros



problemas daños a la formación, pérdidas por circulación y formación de retorta. Ésta última puede generar inestabilidad en las paredes del pozo, atascamiento de tubería e hinchamiento de formaciones de arcillas en el caso de fluidos base agua. Para minimizar estos problemas, Betancur (2014) utilizó nanopartículas de sílice funcionalizadas con carboximetilcelulosa, mejorando positivamente las pérdidas de filtrado, y la reducción del espesor de retorta. Los resultados obtenidos se tradujeron en reducciones en las pérdidas de filtrado y en la retorta de 23% y 70%, respectivamente. También se observó que las nanopartículas de sílice no generan efectos adversos sobre las propiedades del fluido de perforación, tales como densidad, viscosidad y pH. Los grupos silanol de la superficie de la nanopartícula actúan como centros de adsorción, lo que permite su funcionalización y favorece el desarrollo de sus propiedades viscosificantes en los fluidos de perforación.

CONCLUSIONES

Las nanopartículas de sílice coloidal tienen gran relevancia en procesos de investigación o a nivel industrial. Es el proceso Stöber el punto de quiebre en cuanto a la metodología de síntesis, sin embargo, con el tiempo han surgido múltiples modificaciones, así como procesos que se apartan del sol-gel tradicional y que dan cabida a metodologías cada vez más limpias. Para las aplicaciones de la sílice coloidal sus características físico-químicas cobran

relevancia dependiendo del uso que se les desee dar, y es por eso que se han desarrollado diferentes métodos de síntesis que les puedan conferir características diversas como: cantidad de especies silanol en la superficie de la partícula, tamaño, forma y propiedades de textura. Cada método puede estar enfocado a una aplicación ya sea a nivel de investigación o industrial. Así tenemos que el método gaseoso de spray-pirólisis es el propio para tener partículas de alta pureza, a diferencia de los métodos como el sol-gel en el que esta ventaja se ve disminuida, pero sin embargo el método implica costos energéticos menores, además de que provee de la posibilidad de modificaciones en tamaño y forma de las nanopartículas. El método biomimético se destaca por el uso de una química verde, tan necesaria en la actualidad, aunque aún tiene mucho por desarrollar. Las nanopartículas de sílice mesoporosa permiten alojar y proteger una amplia variedad de moléculas, mientras que en la superficie externa se pueden funcionalizar con agentes que mejoren su distribución, solubilidad, selectividad y especificidad.

BIBLIOGRAFÍA

- Andrade-Espinosa G., Escobar-Barrios V., Rangel-Mendez R., (2010) *Colloid Polym Sci* (2010) 288:1697–1704
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W. (1992) *J. Am. Chem. Soc.*, 114(27), 10834-10843.



- Betancur S., Alzate G., Cortés F., (2014), *Boletín Ciencias de la Tierra*, No. 35, pp.5-14. ISSN 0120-3630
- Brinker C.J., Scherer G.W., (1990) *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston.
- Cotí, K. K., Belowich, M., Liong, M.; Ambrogio, M. W., Lau, Y. A., Khatib, H. A., Zink, J. I., Khashab, N. M., Stoddard J. F.,(2009) *Nanoscale*, 1, 16–39.
- Chiang A., Y. D., Lian, H. Y., Leo, S.Y., Wang, S. G., Yamauchi, Y., Wu, K. C.-W. (2011): *J. Phys. Chem. C.*, 115, 13158–1316.
- Donnet J. B., (1998), *Rubber Chem. Technol.* 71, 323.
- Dong W. Bok R., (2016) *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 38, 1.
- Drummond, C.; McCann, R.; Patwardhan, S. V. (2014), *Chem. Eng. J.* 244, 483–492.
- Freedonia Group. *World Speciality Silicas·Demand and Sales Forecasts, Market Share, Market Size, Market Leaders; The Freedonia Group: Cleveland, OH, 2014.*
- Guerrero-Martínez, A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M.,(2010) *Adv. Mater.* 22, 1182–1195.
- Hechta, M., Climent, E., Biyikal, M., Sancenón, F., Martínez-Máñez, R., Ruracka, K. (2013), *Coord. Chem. Rev.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2013.03.02>
- Howard A., Khadry N., (2007) *Materials Letters* 61,1951.
- Hu, J.-J.; Hsieh, Y.-H.; Jan, J.-S. J. *Colloid Interface Sci.* 2015, 438, 94–101.
- Hua Z., W. Shishan, S. Jian, (2008), *Chem. Rev.* 108, 3893.
- Lee J., J.S. Han, B.R. Yoo, (2013), *Bull. Korean Chem. Soc.* 34, 3803.
- Liu H., J. Xu, B. Guo, X. He, (2014), *J. Mater. Sci.* 49, 6961.
- Llinas M., Sánchez D.,(2013) *Afinidad LXXI* 565.
- Milosevic, O.; Mancic, L.; Rabanal, M. E.; Gomez, L. S., y Marinkovic, K. (2009), *KONA Powder and particle Journal* 27, 84-106.
- Mosquera M. J., De los Santos D. M., Montes A., Valdés Castro L., (2008), *Langmuir* 24, 2772.
- Neoh K.G., K.K. Tan, P.L. Goh, S.W. Huang, E.T. Kang, K.L. Tan, (1999) *Polymer* 40, 887.
- Neville, F.; Pchelintsev, N. A.; Broderick, M. J. F.; Gibson, T.; Millner, P. A. (2009) *Nanotechnology*, 20, 055612.
- Rossi, L. M., Shi, L., Quina, F. H., Rosenzweig. Z.:(2005) *Langmuir*, 21, 4277-4280.
- Salazar-Hernández, C., Puy-Alquiza M.J., Salgado, P., and Cervantes, J. J. of *Applied Organometallic Chemistry*, 2010, 24 (481-488)



Salazar-Hernández, C., Puig-Alquiza, M.J., Miranda, R., and Cervantes, J. J. of Cultural Heritage, 16(2015) 185-191

Scherer, G. W.(1989) J. Non-Cryst. Solids, 107, 135.

Shih, J. Y., Chang, T. P., Hsiao, T. Ch. (2006) Materials Science and Engineering A 424, 266 – 274.

Stöber W., A. Fink, (1968), J. Colloid and Interface Science 26, 62.

Tang J., J. Sun, J. Xu, Li, J.(2014), Appl. Polym. Sci. 131, 39973.

L. Wei, N. Hu, Y. Zhang,(2010) Materials 3, 4066.

Wheeler, G. S. Fleming S. A.; Ebersole, S. In, Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone ; Delgado, J., Henriques, F., Jeremias, F., Eds.; Lisbon, 1992.

Wu, S. H., Mou, C. Y., Lin, H. P.(2013) Chem. Soc. Rev.,42, 3862-3875.

Yamauchi, H. Ishikawa, T.; Kondo,(1989) S.Colloids Surf., 37, 71–80.

Zanella, R., (2012) Mundo. Nano, 5, 69-81.

Zhang T., L. Zhang, C. Li, J.(2011) Macromol. Sci.: Phys. 50, 967.