

PROCESO SOL-GEL EN LA SÍNTESIS DE DIÓXIDO DE SILICIO (SiO₂)

Michael Azael Ludeña Huaman 

Departamento Académico de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco (UNSAAC), Av. de la Cultura, 733, Cusco, Perú. E-mail: michael.ludena@unsaac.edu.pe

Autor para la correspondencia: michael.ludena@unsaac.edu.pe

Recibido: 17-08-2020 / Aceptado: 18-02-2021 / Publicación: 30-08-2021

Editor Académico: Juan Primera 

RESUMEN

En ciencia de los materiales el dióxido de silicio, también conocido como sílice, ha recibido significativa atención en diferentes áreas de investigación, ganando un espacio importante y de mucho interés entre los investigadores, debido a sus diversas aplicaciones que abarcan desde la síntesis de soportes para catalizadores hasta materiales para la liberación controlada de fármacos. Es motivo por el cual, en este manuscrito se dan a conocer aspectos químicos fundamentales e importantes sobre el proceso sol-gel en la síntesis de la sílice a partir de moléculas precursoras de alcóxidos de silicio y organosilanos. Se analiza cómo el catalizador ácido/básico y el tipo de precursor afectan a las reacciones de hidrólisis y condensación, así como a la estructura y morfología del material.

Palabras clave: Sílice, *Sol-gel*, Hidrólisis, Condensación, Alcóxido.

SYNTHESIS OF SILICON DIOXIDE (SiO₂) BY SOL-GEL PROCESS

ABSTRACT

In materials science, silicon dioxide has received significant attention in different research areas, gaining valuable space and interest between researchers due to its diverse applications, ranging from the synthesis of supports for catalysts to materials for controlled drug liberation. Herein we describe fundamental and important chemical aspects of the *sol-gel* process in the synthesis of silica, starting from precursor molecules of silicon alkoxides and organosilanes. Moreover, this review analyses how the acid/basic catalyst and the type of precursor affect the hydrolysis and condensation reaction, as well as the structure and morphology of the obtained material.

Keywords: Silica, *Sol-gel*, Hydrolysis, Condensation, Alkoxide.

PROCESSO SOL-GEL NA SÍNTESE DE DIÓXIDO DE SILÍCIO (SiO₂)

RESUMO

Na ciência dos materiais o dióxido de silício, também conhecido como sílica, recebeu atenção especial de diferentes áreas de pesquisa devido às inúmeras possibilidades de aplicação tecnológica que vão desde a síntese de suportes para catálise até materiais para liberação controlada de fármacos. Por isso, neste manuscrito são apresentados aspectos químicos fundamentais e importantes sobre o processo *sol-gel* na síntese de sílica a partir de moléculas precursoras de alcóxidos de silício e organossilanos. É discutido como o catalisador ácido/básico e o tipo de precursor afetam tanto as reações de hidrólise e condensação, como a estrutura e morfologia do material.

Palavras chave: Sílica, *Sol-gel*, Hidrólise, Condensação, Alcóxido.



1. FUNDAMENTOS DEL PROCESO *SOL-GEL*

Para una mejor comprensión del proceso *sol-gel*, es necesario describir que según la enciclopedia Británica un sol es un coloide, es decir, partículas muy finas dispersas en un medio continuo en el que las partículas son sólidas y el medio de dispersión es un fluido (Britannica, 1998a). Es también, importante mencionar que las partículas deben poseer dimensiones menores a $1\ \mu\text{m}$ para que el sistema este gobernado por el movimiento Browniano y éstas permanezcan dispersas en el fluido. Por lo contrario, si las dimensiones son mayores a $1\ \mu\text{m}$ la fuerza gravitatoria empieza a gobernar el sistema obligando a las partículas a sedimentar. Por otro lado, los geles son coloides en los que el medio líquido se ha vuelto lo suficientemente viscoso y se comporta de forma similar a un “sólido” (Britannica, 1998b)

El proceso **sol-gel** consiste en la progresiva conversión de moléculas precursoras a un coloide (sol) y luego a una red integrada (gel) (Pierre, 1998). Posteriormente el gel es sometido a un proceso de secado e independiente del método que se emplea para secar el gel, se puede obtener dos tipos de materiales el primero definido como “xerogel” donde los poros han colapsado producto del proceso de secado y el segundo material conocido como “aerogel” donde los poros no han colapsado en el proceso de secado (Danks et ál., 2016; Iswar et ál., 2017; Elma y Setyawan., 2018). Por lo general, realizar un proceso de secado en el que se aumenta la temperatura para evaporar el agua provoca un colapso de los poros y un secado con fluido supercrítico evita el colapso de los poros del gel (**Figura 1**).

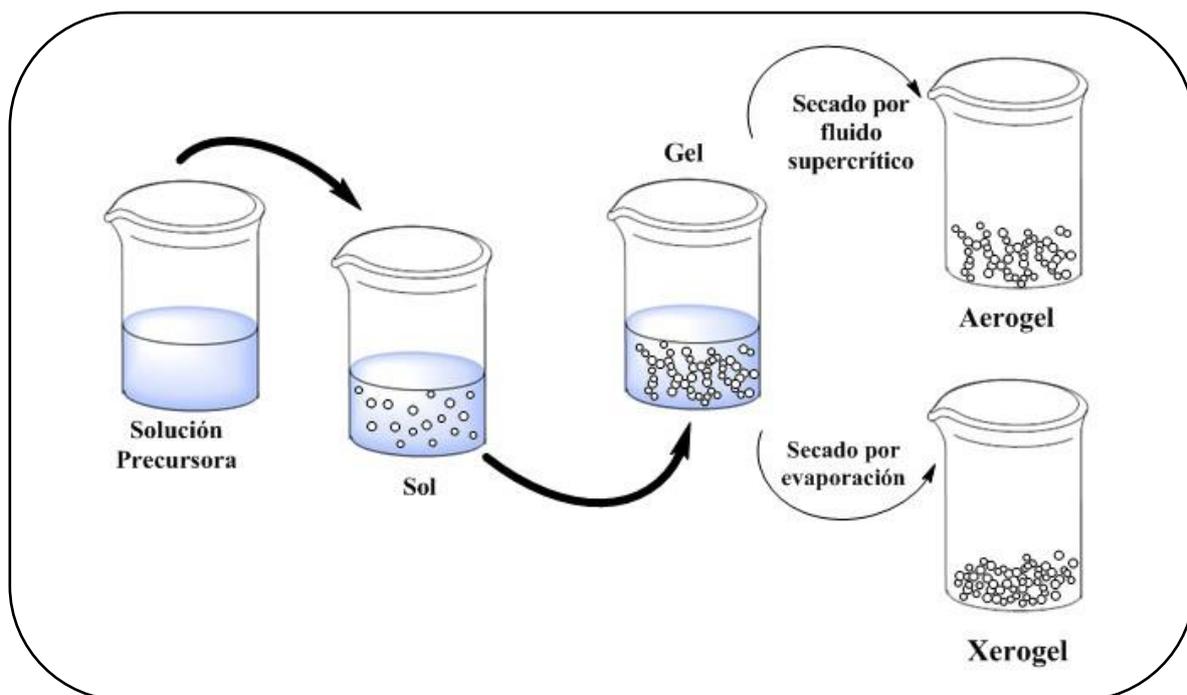


Figura 1. Obtención del xerogel y aerogel a través del proceso *sol-gel*.

Fuente: Elaboración propia.

La ventaja de usar el proceso sol-gel es que permite el control del proceso de síntesis desde los precursores hasta el producto final. Por esta razón, este método es muy empleado en la síntesis de dióxido de silicio (SiO₂) y los precursores preferidos son los alcóxidos de silicio que a través de reacciones de hidrólisis y condensación forman la red de sílice como se muestra en la **Figura 2** (Brinker, 1988; Brinker y Scherer, 1990).

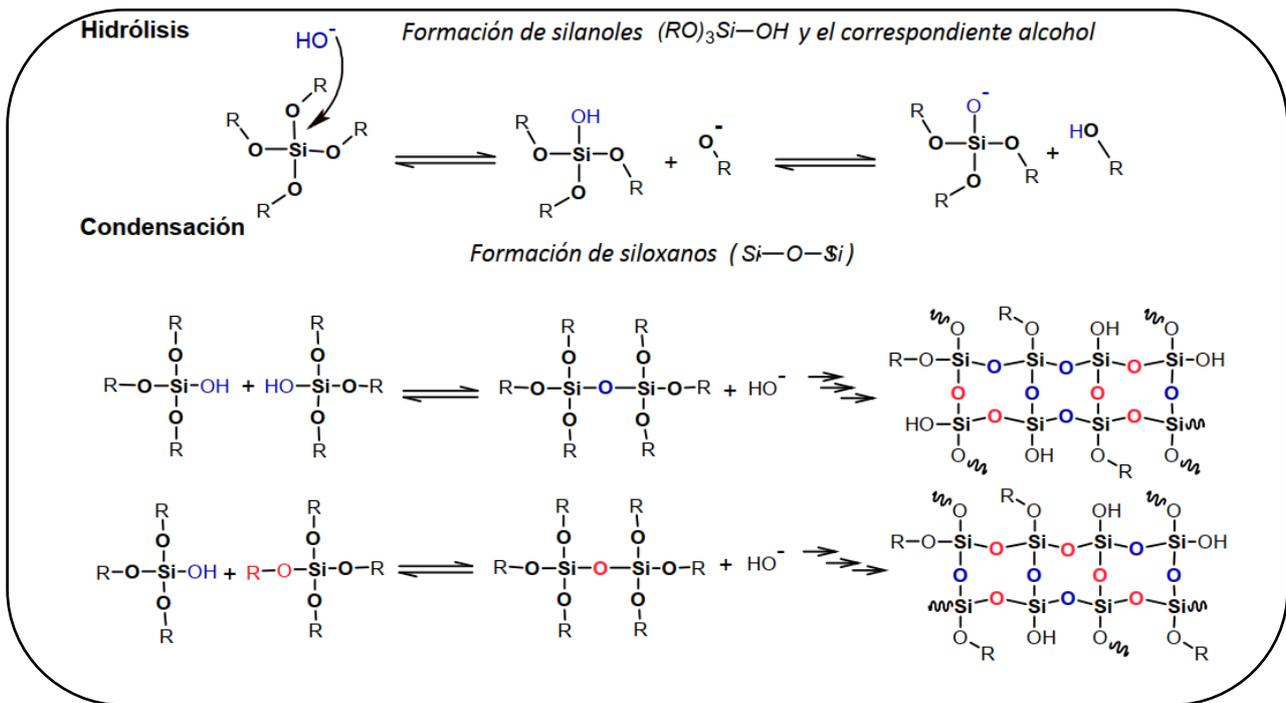


Figura 2. Reacción de hidrólisis y condensación de los alcóxidos de silicio para la formación de la red de sílice.
Fuente: Elaboración propia.

Precursores sol-gel

Los alcóxidos de silicio **Si(OR)₄** son usados como precursores debido a que su rapidez de reacción química permite realizar variaciones en los parámetros de reacción durante el proceso de síntesis, lo que conduce a la obtención del material con las propiedades deseadas (Guglielmi y Carturan, 1988; Turova et ál., 2002). Los dos alcóxidos de silicio más empleados para realizar la síntesis de sílice son el tetraetil ortosilicato (**TEOS**), Si(OC₂H₅)₄, y el tetrametil ortosilicato (**TMOS**), Si(OCH₃)₄, el primero es el preferido. Se ha observado que la longitud de la cadena orgánica (**R**) afecta a la rapidez de hidrólisis debido a factores estéricos, es decir, que si la longitud de la cadena orgánica aumenta la rapidez de hidrólisis disminuye, esto permite un cierto control del proceso desde la naturaleza del alcóxido de silicio precursor (Innocenzi, 2019). En la **Figura 3** se presenta algunos de los alcóxidos de silicio con distintas longitudes de la cadena orgánica.

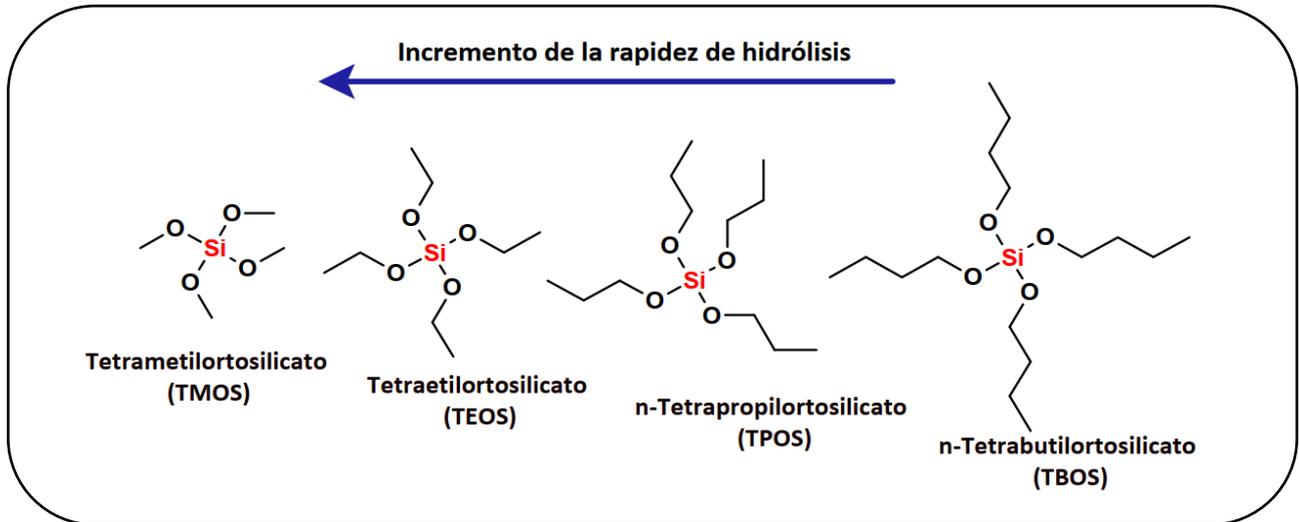


Figura 3. Incremento de la rapidez de hidrólisis de los alcóxidos de silicio en función de la longitud de la cadena orgánica.

Fuente: Elaboración propia.

Los alcóxidos de silicio modificados orgánicamente con al menos un enlace directo entre el átomo de silicio y el de carbono $(RO)_3Si-C$ son conocidos como compuestos organosilanos (**Figura 4**) y son usados como precursores para la síntesis de materiales híbridos, es decir, materiales con una parte orgánica y otra inorgánica (José y Sanchez, 2005; Machado et ál., 2011).

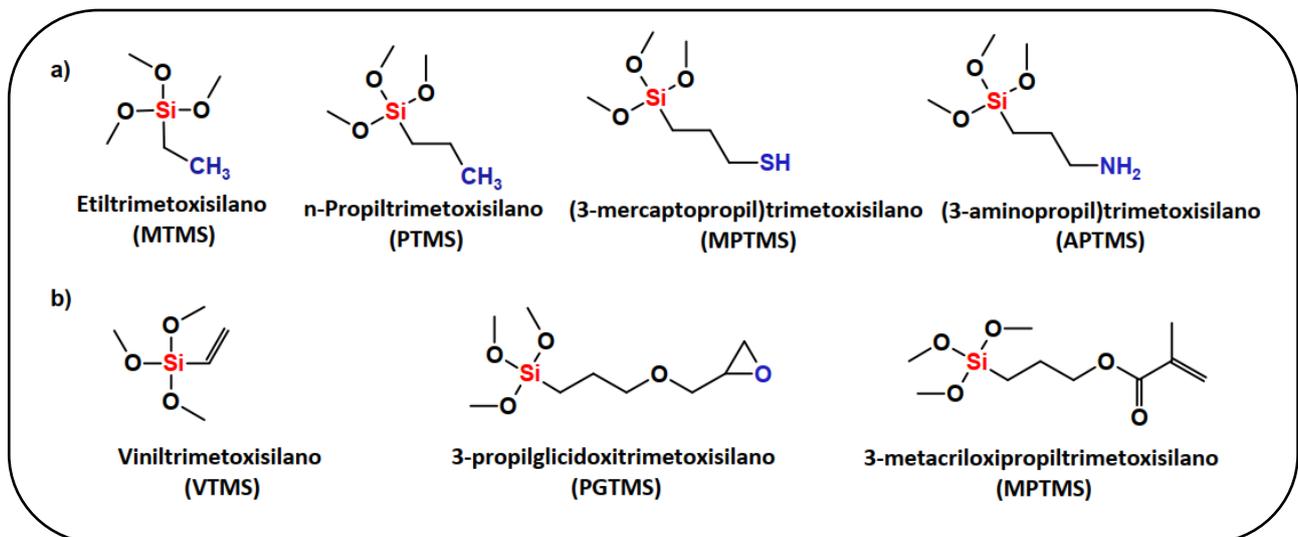


Figura 4. Estructura de algunos organosilanos usados como precursores.

Fuente: Elaboración propia.

Los organosilanos con algún grupo polimerizable como vinil o epoxi (**Figura 4b**) suelen ser utilizados como monómeros e incorporados en alguna reacción de polimerización. Por ejemplo, Alam et al. (2013) llevaron a cabo la síntesis de polímeros híbridos entrecruzados que son sensibles al cambio de la temperatura y esto lo lograron a través de la copolimerización radicalaria del N-isopropilacrilamida (NIPAAm) y el organosilano 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTMS) y

además usaron nanopartículas de dióxido de silicio (SiO₂) para que actúen como entrecruzador del copolímero (**Figura 5**).

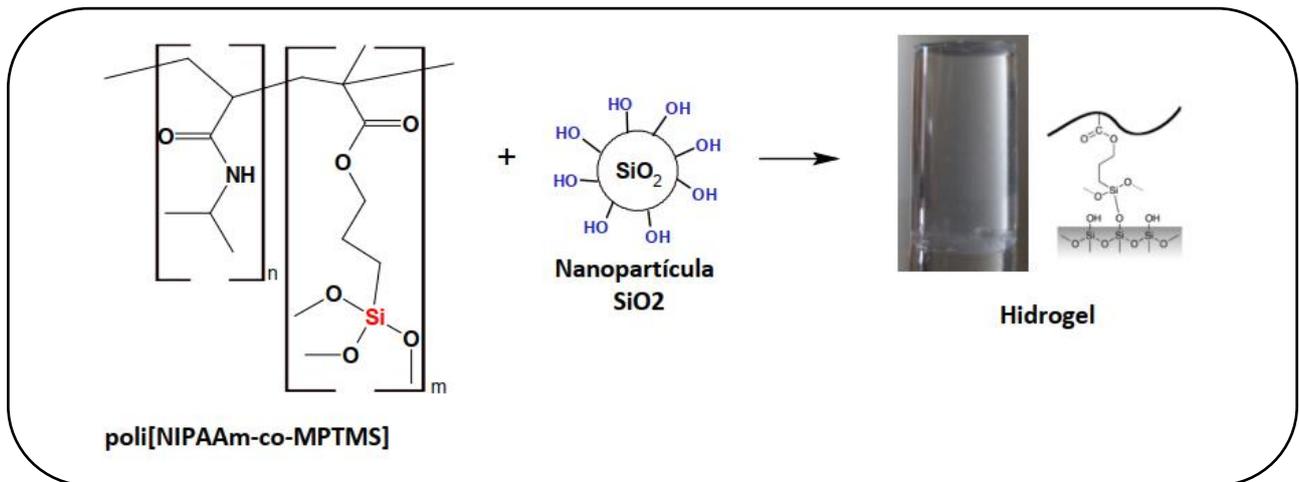


Figura 5. Síntesis de un hidrogel (polímero entrecruzado) híbrido en el que se utilizó un organosilano como comonómero y nanopartículas de SiO₂ como entrecruzador.

Fuente: Adaptado de Alam et al. (2013).

Si únicamente precursores organosilanos son utilizados en el proceso *sol-gel*, se obtiene un material híbrido con alto contenido orgánico conocido como Silsesquioxano. Estos materiales poseen una estructura molecular interesante conocida como **Oligómero Silsesquioxano Poliédrico** (**Figura 6**) y ha sido descrito como una "jaula tridimensional" que se obtiene bajo condiciones de reacción adecuadas, más detalles sobre estos tipos de compuestos se puede encontrar en los artículos publicados por Benvenuti et ál. (2009) y Dudzic et ál., (2016).

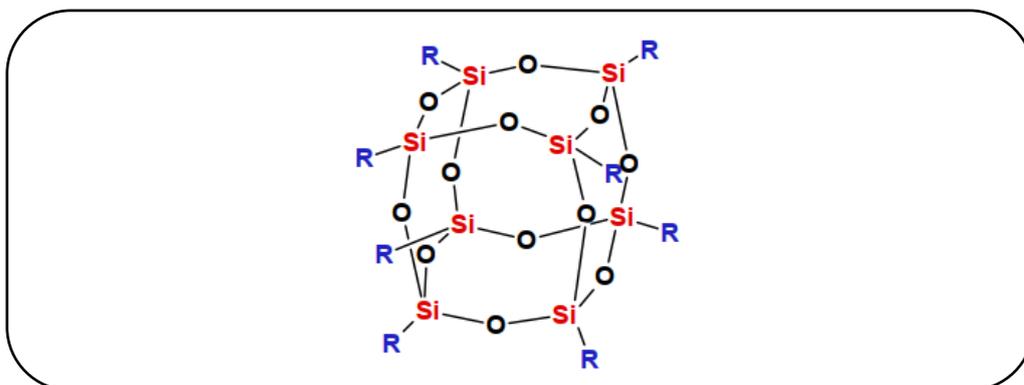


Figura 6. Estructura de los silsesquioxanos poliédricos.

Fuente: Elaboración propia.

Jitianu et ál. (2003) investigaron el proceso de hidrólisis y condensación de precursores organosilanos como el metiltrietoxisilano (**MTES**), viniltrietoxisilano (**VTES**) y los comparó con el alcóxido de silicio tetraetil ortosilicato (**TEOS**) y concluyeron que: **a**) el enlace Si-C de los organosilanos no se hidroliza y se mantiene hasta el final del proceso; **b**) la reactividad aumenta en el orden TEOS <

VTES < MTES. En su investigación, reportaron que este aumento ocurre debido al efecto inductivo (+I) y al efecto estérico, explicado de la siguiente manera: el grupo metilo es un débil donador de electrones (+I), comparado con el grupo etóxido que es un moderado atractor de electrones (-I). Entonces, si se realiza la sustitución del grupo etóxido por el metil, puede provocarse una disminución de la carga positiva sobre el silicio, y un incremento de la carga negativa sobre los oxígenos, lo que genera un incremento en el grado de protonación de los átomos de oxígeno alrededor del silicio, aumentando la rapidez de hidrólisis. Por otro lado, el grupo vinilo del VTES es un débil atractor de electrones, que provoca un incremento de la carga positiva sobre el silicio, y una disminución de la carga negativa sobre los átomos de oxígeno. Esto disminuye el grado de protonación del oxígeno, así como la rapidez de hidrólisis. Al comparar la rapidez de hidrólisis, se tiene que el MTES es más rápido que el VTES y este a su vez es más rápido que el TEOS, debido a que el grupo etóxido es un atractor de electrones más fuerte que el grupo vinilo, por la diferencia de electronegatividad. En la **Figura 7** se esquematiza el efecto del grupo atractor y donador de electrones en la rapidez de hidrólisis.

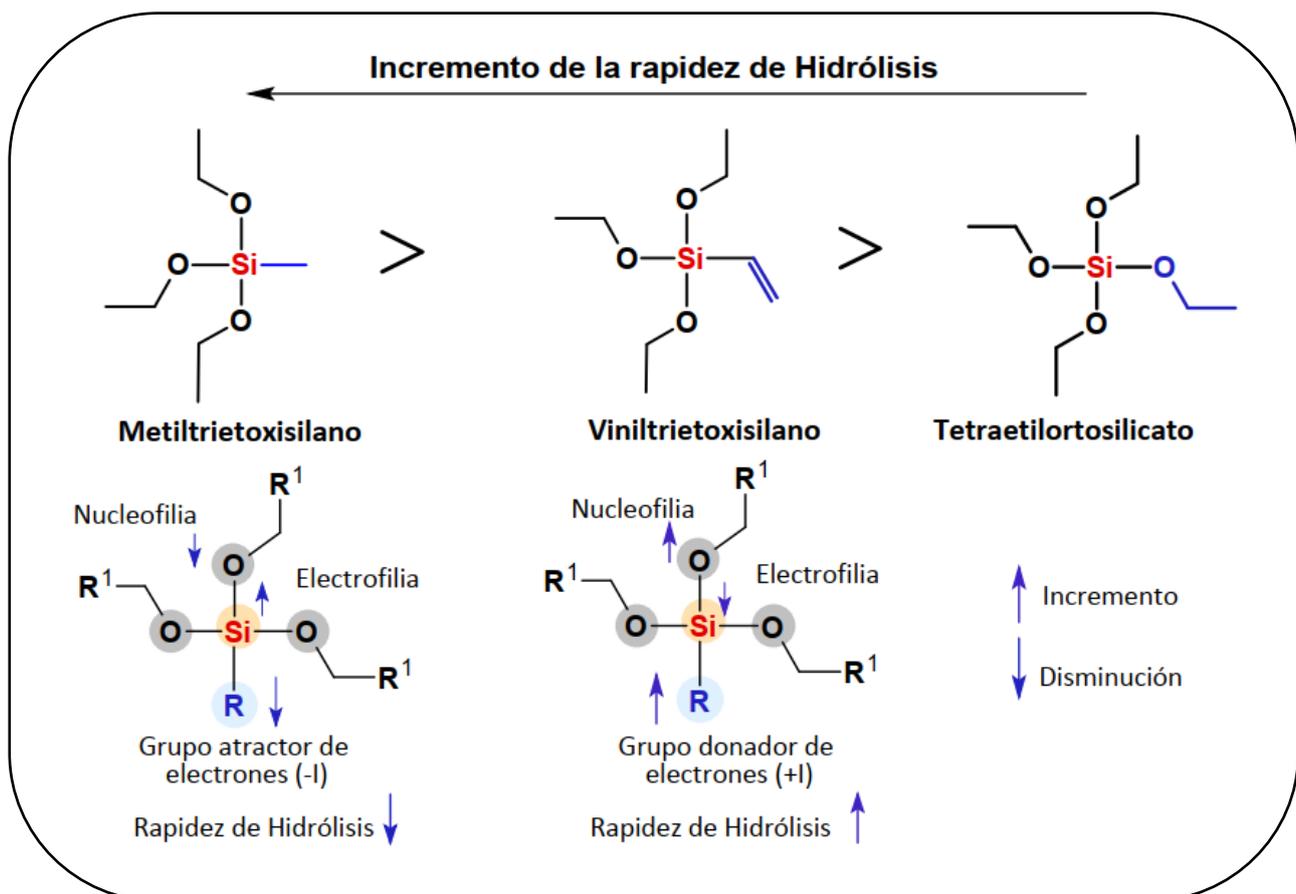


Figura 7. Efecto del sustituyente atractor o donador de electrones en la rapidez de hidrólisis.

Fuente: Elaboración propia.

Efecto del pH en el proceso sol-gel

La reacción de hidrólisis y condensación son procesos realizados por sustitución nucleofílica catalizada por una base o un ácido (Pope y Mackenzie, 1986). Ambos procesos se muestran en la **Figura 8** y se describen a continuación.

Catálisis ácida: cuando el proceso sol-gel es catalizado por un ácido, los hidrogeniones de la solución son atraídos por los electrones libres de los átomos de oxígeno del alcóxido de silicio, el cual genera una carga positiva sobre el oxígeno. Como resultado el silicio incrementa su electrofilia y es más susceptible al proceso de hidrólisis, lo mismo sucede con el silanol en la reacción de condensación. Los alcóxidos sin reaccionar **Si-(OR)₄** se hidrolizan más rápido que los parcialmente hidrolizados **Si(OR)_{4-x}(OH)_x** o los condensados **(-Si-O-Si-)** (Innocenzi, 2019).

Catálisis básica: En el caso de la catálisis básica los iones hidroxilos (OH⁻) atacan directamente al átomo de silicio y la reacción transcurre a través de un proceso concertado.

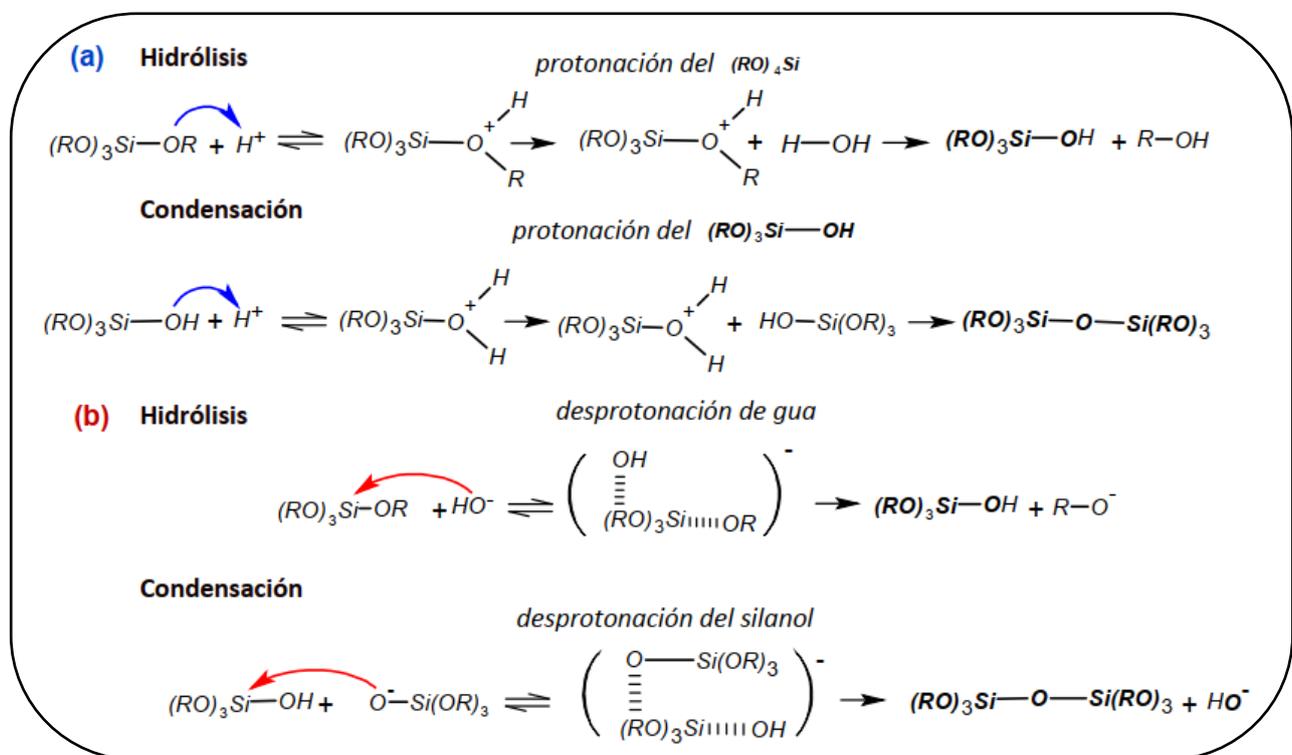


Figura 8. Procesos de catálisis ácida y básica del proceso *sol-gel*: (a) catálisis ácida, (b) catálisis básica.
Fuente: Elaboración propia.

Cuando el proceso *sol-gel* se realiza en valores bajos de pH (catálisis ácida) la reacción de hidrólisis es más rápida que la reacción de condensación, lo que favorece la formación de una red polimérica poco ramificada. Por otro lado, a valores altos de pH (catálisis básica) la reacción de condensación es más rápida que la reacción de hidrólisis favoreciéndose la formación de estructuras altamente ramificadas con anillos internos (Ying et ál., 1993). En el gel de sílice catalizado por una base los grupos hidroxilos (-OH) de los silanoles se encuentran atrapados dentro de los anillos internos, lo

que impide la formación de puentes de hidrógeno. Por lo contrario, en el gel de sílice catalizado por un ácido los grupos hidroxilos se encuentran en la superficie de la red esto facilita la formación de puentes de hidrógeno. Como consecuencia de la ubicación de los grupos hidroxilos, el gel de sílice catalizado por una base capta menos cantidad de agua que el gel de sílice catalizado por un ácido. Otra de las consecuencias de la formación de anillos internos es el incremento en el área superficial, dado que la adición de porosidad hace que la superficie aumente (**Figura 9**) (Ying et ál., 1993).

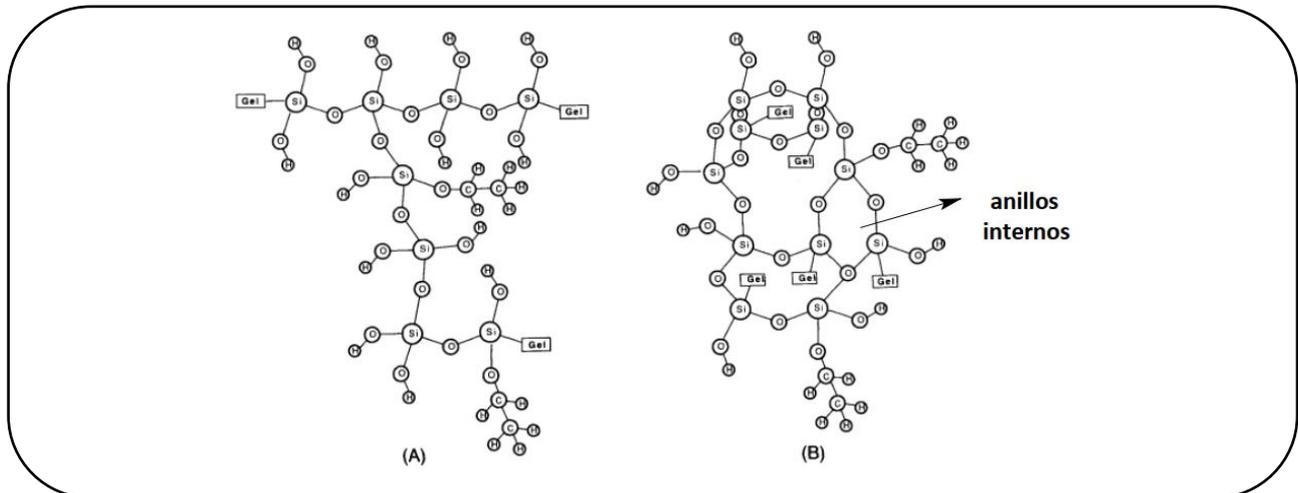


Figura 9. Representación de red de sílice (A) catalizado por un ácido (B) catalizado por una base.

Fuente: Ying et ál., 1993.

En términos generales, el proceso *sol-gel* inicia con la hidrólisis de los precursores, que posteriormente condensan para formar dímeros, trímeros y especies cíclicas que constituyen el sol o los primeros cluster de sílice, y en el proceso de gelación estos cluster se aproximan y coalescen generando un cluster mucho más grande. Si el proceso se realiza con un catalizador ácido el material será lineal o poco ramificada y la gelación ocurrirá por aglomeración de los cluster de sílice, los cuales condensarán para formar una red tridimensional. Si el proceso se realiza con un catalizador básico se producen pequeñas partículas que rápidamente se agregan para formar finalmente el gel. Por lo tanto, en condiciones ácidas el material que se forma es más denso que uno formado en condiciones básicas esto debido a los espacios libres entre las partículas (**Figura 10**) (Innocenzi, 2019).

Hay varias contribuciones en la literatura científica con respecto a la síntesis y aplicación del gel de sílice. Recomiendo a los lectores algunos artículos de investigación muy interesantes y entre estos no puede faltar el clásico artículo de Stöber et ál. (1968) que describe la síntesis de nanopartículas de sílice y también los trabajos de investigación realizados por Ibrahim et ál. (2010) y Fernandes et ál. (2019) ellos evalúan el efecto de la concentración de etanol, agua, catalizador, TEOS, temperatura y velocidad de agitación sobre el tamaño de las partículas de sílice. Otro trabajo interesante es el de Popova et ál. (2014), ellos realizaron la incorporación de resveratrol en sílice mesoporosa y sugieren

que es recomendable para la estabilización, liberación controlada y para evitar la degradación de esta biomolécula que posee amplias propiedades bioactivas.

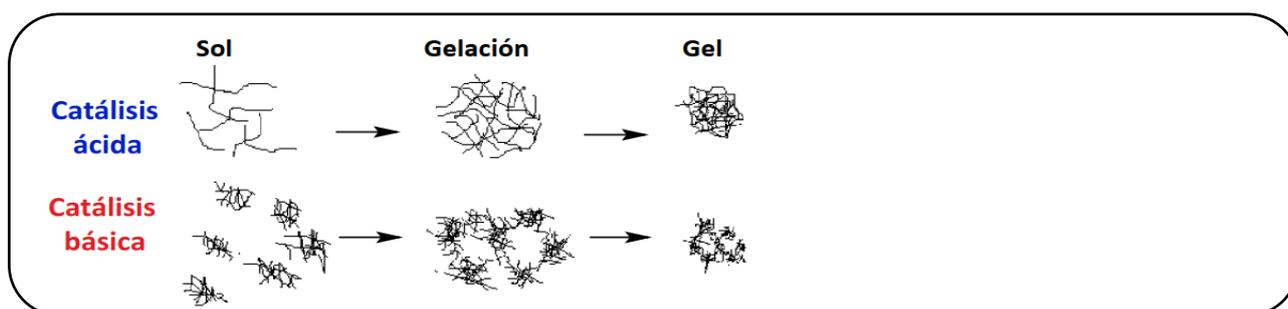


Figura 10. Representación de un gel catalizado por un ácido (más denso) y una base (menos denso por los espacios libre entre partículas).

Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, el óxido de silicio ha encontrado vasta aplicación en el desarrollo de recubrimiento de nanopartículas especialmente de nanopartículas magnéticas como la magnetita Fe₃O₄ ya que además de evitar la formación de aglomerados, permite la funcionalización con moléculas biológicas y ligandos (Lu et ál., 2008; Andrade et ál., 2009; Tessarolli et ál., 2019). También es posible inmovilizar rutenio, en la capa de sílice que recubre a las nanopartículas de magnetita, esto con el fin de usar el material como catalizador del proceso de hidrogenación de compuestos carbonílicos (Nasir y Varma, 2013).

2. CONCLUSIONES

La revisión presentada en este trabajo, muestra el proceso *sol-gel* en la síntesis de dióxido de silicio o sílice, que consiste en reacciones de hidrólisis de los precursores para formar los primeros cluster de sílice (sol), posteriormente estos cluster coalescen para formar el gel por medio de reacciones de condensación. Los alcóxidos de silicio son los precursores mayormente utilizados y al aumentar la longitud de la cadena orgánica de los mismos, la rapidez de hidrólisis disminuye, también puede emplearse organosilanos como precursores a partir del cual se obtendría materiales híbridos. El catalizador influye de manera significativa en la estructura y morfología del material sintetizado. Con el uso de un catalizador ácido se forma una red poco ramificada con mayor facilidad para captar agua pero un catalizador básico favorece la formación de una red altamente ramificada, que capta menor cantidad de agua y tiene mayor área superficial debido a los anillos internos que se forman dentro la estructura de la sílice. Se desea que el manuscrito sea de ayuda complementaria para quienes aborden el estudio de la química del proceso *sol-gel* en la preparación de óxido de silicio.

3. AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Prof. Janet González Bellido y Prof. Ana María Lechuga Chacón de la escuela de Química-UNSAAC por el constante apoyo que me brindan. También agradezco a los revisores por sus observaciones y sugerencias que contribuyeron a mejorar el manuscrito.

4. REFERENCIAS

- Alam, M., Takafuji, M., y Ihara, H. (2013). Thermosensitive hybrid hydrogels with silica nanoparticle cross linked polymer networks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 405, 109-117. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.04.054>
- Andrade, A., Souza, D., Pereira, M., Fabris, J., y Domingues, R. (2009). Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach. *Cerâmica*, 55(336), 420-424. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132009000400013>
- Benvenuti, Edilson V., Moro, Celso C., Costa, Tania M. H., y Gallas, Marcia R. (2009). Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Química Nova*, 32(7), 1926-1933. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700039>
- Brinker, C. (1988). Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3), 31-50. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90005-1)
- Brinker, C., y Scherer, G. (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press.
- Britannica (1998a, July 20). *Gel*. *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/gel>
- Britannica (1998b, July 20). *Sol*. *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/sol-colloid>
- Danks, A. E., Hall, S. R., y Schnepf, Z. (2016). The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91-112. <https://doi.org/10.1039/C5MH00260E>
- Dudziec, B., Żak, P., Dutkiewicz, M., Franczyk, A., y Marciniak, B. (2016). Synthesis of Functionalized Silsesquioxanes as Molecular Templates for Hybrid Materials. *Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds*, 143-159. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803530-6.00010-X>
- Elma, M., y Setyawan, H. (2018). Synthesis of Silica Xerogels Obtained in Organic Catalyst via Sol Gel Route. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 175, 012008. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/175/1/012008>
- Fernandes, R., Raimundo, I., y Pimentel, M. (2019). Revising the synthesis of Stöber silica nanoparticles: A multivariate assessment study on the effects of reaction parameters on the particle size. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 577, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.053>
- Guglielmi, M., y Carturan, G. (1988). Precursors for sol-gel preparations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3), 16-30. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90004-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90004-X)
- Ibrahim, I., Zikry, A., y Sharaf, M. (2010). Preparation of spherical silica nanoparticles: Stöber silica. *Journal of American Science*, 6(11).
- Innocenzi, P. (2019). *The Sol-to-Gel Transition (2.ª ed)*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-20030-5>
- Iswar, S., Malfait, W., Balog, S., Winnefeld, F., Lattuada, M., y Koebel, M. (2017). Effect of aging on silica aerogel properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 293-302. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.037>
- Jitianu, A., Britchi, A., Deleanu, C., Badescu, V., y Zaharescu, M. (2003). Comparative study of the sol-gel processes starting with different substituted Si-alkoxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 319(3), 263-279. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00007-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00007-3)
- José, N., y Sanchez, L. (2005). Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, 28(2), 281-288. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000200020>
- Lu, Z., Dai, J., Song, X., Wang, G., y Yang, W. (2008). Facile synthesis of Fe₃O₄/SiO₂ composite nanoparticles from primary silica particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317(1-3), 450-456. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.11.020>
- Machado, J., Marçal, A., Lima, O., Ciuffi, K., Nassar, E., y Calefi, P. (2011). Materiais híbridos orgânico-inorgânicos (ormosil) obtidos por sol-gel com potencial uso como filtro solar. *Química Nova*, 34(6), 945-949. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000600006>
- Nasir, R., y Varma, R. (2013). Magnetic Silica-Supported Ruthenium Nanoparticles: An Efficient Catalyst for Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(7), 805-809. <https://doi.org/10.1021/sc400032k>
- Pierre, A. (1998). *Introduction to sol-gel processing*. Kluwer Academic Publishers. Boston.

- Pope, A., y Mackenzie, J. (1986). Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87(1-2), 185-198. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(86\)80078-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(86)80078-3)
- Popova, M., Szegedi, A., Mavrodinova, V., Novak Tušar, N., Mihály, J., Klébert, S., Benbassat, N., y Yoncheva, K. (2014). Preparation of resveratrol-loaded nanoporous silica materials with different structures. *Journal of Solid-State Chemistry*, 219, 37-42. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.07.002>
- Stöber, W., Fink, A., y Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1), 62-69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)
- Tessarolli, B., Silva, P., Gallardo, E., y Magdalena, A. (2019). Síntese e caracterização de nanopartículas de Fe₃O₄@SiO₂. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 24(4), e12506. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620190004.0831>
- Turova, N., Turevskaya, E., Kessler, V., y Yanovskaya, I. (2002). *The Chemistry of Metal Alkoxides*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/b113856>
- Ying, J., Benziger, J., y Navrotsky, A. (1993). Structural Evolution of Alkoxide Silica Gels to Glass: Effect of Catalyst pH. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(10), 2571-2582. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03983.x>

Contribución del autor

Autor	Contribución
Michael Azael Ludeña Huaman	Concepción y diseño, redacción del artículo, metodología, revisión, validación, búsqueda bibliográfica, búsqueda de información.

Citación sugerida: Ludeña, M. (2021). Proceso Sol-Gel en la síntesis de dióxido de silicio (SiO₂). *Revista Bases de la Ciencia*, 6(2), 1-12. DOI: https://doi.org/10.33936/rev_bas_de_la_ciencia.v%vi%i.2548 Recuperado de: <https://revistas.utm.edu.ec/index.php/Basedelaciencia/article/view/2548>