

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MACROPOROSOS MODIFICADOS DE ÓXIDO DE SILICIO

Ana Osorio A.,¹ Angel Bustamante D.,² Alcides López-Milla³, Marcos Zorrilla,¹ Jeysy Suarez P.,¹ Juan Feijóo L.,² María H. Carhuancho A.,¹ Rosa L. Lengua,¹ Juana Sandivar¹

1 Facultad de Química e Ing. Química. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima Perú.

2 Facultad de Ciencias Físicas. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima Perú.

3 Instituto Peruano de Energía Nuclear, San Borja, Lima Perú.

Resumen

El presente estudio tiene como objetivo principal la búsqueda de nuevos materiales, entre ellos los materiales porosos, cuya diversidad de diámetro de poro le confieren propiedades específicas, determinando así una serie de aplicaciones como adsorbentes, catalizadores, materiales de encapsulamiento, entre otros. La investigación consiste en la síntesis de materiales macroporosos por el método SOL-GEL, usando reactivos de bajo costo como silicato sódico (fuente de silicio) y comprende las siguientes etapas: 1) control de la hidrólisis de los precursores inorgánicos; 2) formación del material macroestructurado (síntesis hidrotermal) y 3) eliminación de la materia orgánica por calcinación. La caracterización estructural y el grado de cristalinidad fue realizado mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Difracción Electrónica de Área Selecta (DEAS), mientras que el análisis morfológico fue realizado a través de un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET), observándose la formación de macroporos con 100 nm de diámetro.

Palabras Clave: materiales macroporosos, Sol-Gel, surfactantes, matriz templante

Abstract

The present study has as main objective the search of new materials, among them the porous materials whose diversity of pore diameter confers to the same specific properties, those that in turn determine a series of applications like adsorbents, catalysts, and shield materials, among others.

The investigation consists of the synthesis of macroporous materials by the method Sol-Gel, using reactive of low cost as sodium silicate (silicon source) and includes/understands the following stages: 1) control of hydrolysis of the inorganic precursors; 2) formation of the macrostructure material (hydrothermal synthesis) and 3) elimination of the organic matter by calcinations. The structural characterization and the degree of crystallinity were made by means of Diffraction of Rays-X (DRX) and Electronic Diffraction of Area Selecta (DEAS), whereas the morphologic analysis was made through an Electronic Microscopy of Transmission (MET), being observed the macrospores formation with 100 nm of diameter.

Keywords: macroporous material, Sol-Gel, template matrix.

I. INTRODUCCIÓN

Los sólidos porosos tienen frecuentemente elevadas superficies específicas,¹ por lo que entre sus variadas aplicaciones se pueden emplear como adsorbentes, catalizadores, soportes de fases activas entre otros. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC,² los sólidos porosos se agrupan en tres clases: microporosos aquellos cuyos diámetros son inferiores a 2nm, mesoporosos con diámetros entre 2 a 50 nm y macroporosos con diámetros mayores a 50nm.

Actualmente son extensas las investigaciones relacionadas a la síntesis y caracterización de materiales microporosos³ como zeolitas, arcillas pilareadas, carbones activados, entre otros para su utilización como soportes de catalizadores y adsorbentes, los cuales se emplean por su gran capacidad de adsorción para la retención de elementos metálicos⁴ y compuestos orgánicos desde soluciones acuosas, así mismo se suele emplear extensamente en catálisis heterogénea de oxidación catalítica selectiva en fase acuosa.⁵ Sin

embargo el tamaño del poro del tamaño atómico en el caso de los materiales microporosos, no era adecuado para trabajos con partículas de mayor tamaño. En la síntesis de materiales mesoporosos, se emplean un medio acuoso a pH alcalino, utilizando surfactantes que actúan como moldes o agentes directores de la estructura formando un material orgánico-inorgánico ordenado.⁶ A través de los diversos controles de las condiciones de síntesis, como la concentración del surfactante, pH, temperatura, etc., es posible preparar sólidos con poros ordenados que adopten distintas estructuras, como por ejemplos: arreglos hexagonales (MCM-41), cúbico (MCM-48) o laminar (MCM-50).⁷ (MCM: Mobil Composition of Matter)

Las etapas esenciales para la síntesis del MCM-41, por ejemplo, se realizan a través de las siguientes secuencias representadas en la Figura N° 2:

1. Formación de micelas cilíndricas del surfactante.
2. Organización hexagonal de micelas cilíndricas.
3. Formación de la capa de sílice a partir de un silicato sobre los arreglos micelares.
4. Eliminación del surfactante.

En este caso el surfactante por poseer una estructura organizada de un cristal líquido, no sólo cumple la función de molde, la organización molecular está dictada por las interacciones electrostáticas entre la carga positiva del surfactante y las especies de silicato con carga negativa, prosiguiendo la hidrólisis en la conformación de grupos xilanoles (RSiOH) para concluir con grupos xiloxanos (RSi-O-SiR).^{8,9} La fórmula de los surfactantes usados para la síntesis de materiales porosos puede ser representada por: $(C_n H_{2n})(CH_3)_3 N^+ X^-$, ($n > 10$, $X = Cl^-, Br^-, OH^-$). La variación del tamaño de la cadena del surfactante (n) genera la posibilidad de ajustar el diámetro del poro.¹⁰ El proceso de autoensamblaje normalmente se lleva a cabo dentro de un reactor hidrotérmico a temperaturas entre 80–120°C, las condiciones del pH pueden variar desde ácido¹¹ a neutro¹² y básico¹³

Los materiales macroporosos que se consideran clásicos, son óxidos metálicos amorfos donde la distribución de tamaños de poro es muy amplia y se pueden tener aberturas desde

50nm o más. En esta familia se encuentran la alúmina, zirconia y titania. Las dos primeras series de materiales microporosos y mesoporosos, es posible sintetizarlos a través de hidrogeles o sol-geles e inclusive diseñar y pronosticar sus propiedades fisicoquímicas de acuerdo a las condiciones y templates orgánicos empleados. Sin embargo, una paradoja aún mayor es que antes de 1994 no se habían sintetizado materiales con elementos ordenados por un patrón macroscópico, y menos aún de poros, cuyas dimensiones estén dentro de una escala de submicrométrica a milimétrica, como las especies más pequeñas en el mundo viviente.

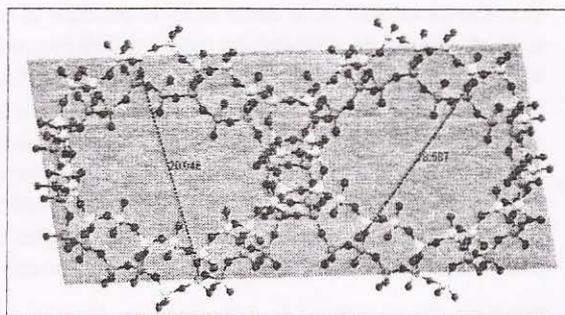


Figura N° 1. Representación estructural para dos mesoporos del MCM-41, observándose los diámetros internos y el plano de simetría.

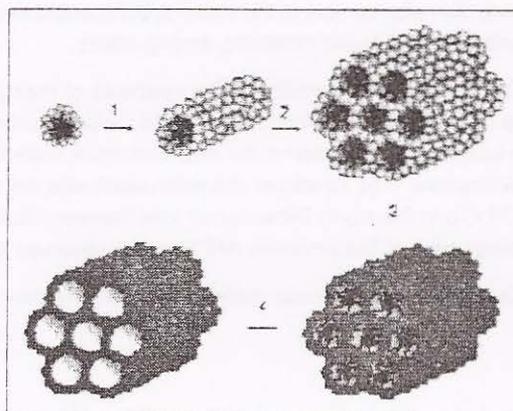


Figura N° 2. Esquema del mecanismo de síntesis de MCM-41 mediante el modelo de cristal líquido (gráfico de autoría Dr. J. García. Univ. Alicante. España).

La ruta más patente para preparar materiales macroporosos ordenados en las tres dimensiones espaciales es usar una matriz templante compuesta de microesferas de un polímero. El siguiente paso es hacer una impregnación o deposición de la matriz templante u ordenadora con un compuesto organometálico o metálico de tal manera que después de la calcinación se forma la estructura porosa del óxido metálico debido al "quemado" de la matriz orgánica y a la simultánea oxidación del metal.

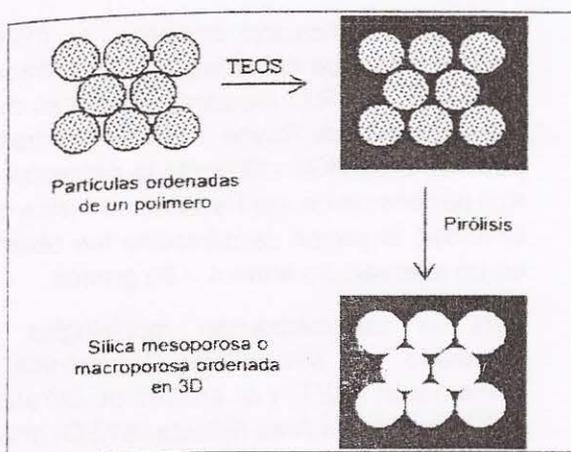


Figura N° 3. Esquema ilustrativo de una ruta en la síntesis de nuevos materiales macroporosos

Estos nuevos materiales poseen diferentes diámetros de poro que dependen del tamaño de las esferas orgánicas usadas en la síntesis y el esqueleto puede estar formado por SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , etc., pero es la estructura de SiO_2 la que ha resultado a la fecha la más estable y por ende la más interesante. Los materiales con poros mayores de 50nm en diámetro, curiosamente están dentro de la escala de algunos materiales naturales como los huecos que presentan los esqueletos de las radiolarias y las diatomeas y no cabe duda, como ya ha sido evidenciado, que su crecimiento natural tiene una gran similitud con la síntesis de algunas estructuras macroporosas.

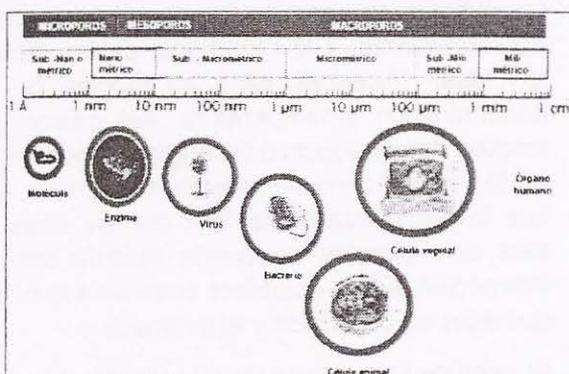


Figura N° 4. Clasificación de los poros inorgánicos

Los materiales macroporosos, también se pueden aplicar en la confección de electrodos porosos, filtros de absorción, soportes catalíticos, etc. que requieran incorporar partículas grandes (> 50nm de diámetro), como nanopartículas de metales incorporados en soporte de materiales macroporosos. Los materiales base para la generación de los macroporos pueden ser diversos como: sílice, alúmina, carbón vítreo, entre otros. El carbón vítreo

macroporoso se puede producir por formación de resinas fenol-formol y resorcinol-formol, a las que se le adicionan agentes creadores de macroporos. Las resinas macroporosas se carbonizan por calentamiento (< 900°C) en atmósfera inerte. De esta manera se forma la matriz carbonosa y se eliminan los agentes creadores de poros.¹⁴ Del análisis del procedimiento de fabricación y la caracterización del producto obtenido se puede decir que su síntesis y carbonización es relativamente sencilla, el carbón obtenido tiene elevada permeabilidad debido a sus macroporos interconectados, y se ha logrado el control y distribución del tamaño de poro con la adecuada selección de los agentes formadores de poro (agente porógeno). En recientes investigaciones,¹⁵ se han logrado obtener films macro-mesopóroso de óxido de titanio (TiO_2), empleando tetraóxido de titanio [$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] (precursor del óxido) y polietilenglicol (agente porógeno).¹⁵

En base a las referencias, en esta oportunidad, planteamos la síntesis de materiales macroporosos obtenidos por el método Sol-Gel, a través de la síntesis hidrotermal y que serán caracterizados en un primer momento por DRX y MET.

Tabla N° 1. Cantidades por reactivo

Muestra	Na_2SiO_3 (35%)g	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ (25%)g	H_2O mL
M1	3,26	3,05	1,0
M2	3,26	3,05	5,0
M3	1,63	1,53	5,0

II. PARTE EXPERIMENTAL

Procedimiento.

Los materiales macroporosos de sílice fueron sintetizados empleando el método Sol-Gel¹⁶ en medio hidrotermal a partir de silicato de sodio (Sigma-Aldrich), cloruro de hexadeciltrimetilamonio (HTACl) al 25% W (Alfa Aesear) y agua tridestilada en medio básico según la Tabla N° 1 de cantidades y la Tabla N° 2 de proporciones que se acompaña. Previamente, los reactivos fueron pre-mezclados en un recipiente de PVC, durante 1 hora a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla fue transferida al recipiente de teflón del Reactor hidrotérmico Bomba Parr (modelo 4745) y sometida a 110°C durante 96

horas.⁶ El material obtenido fue reflujo con una mezcla etanol-ácido acético por 1 hora, filtrado y secado a una temperatura de 90°C por 24 horas. Finalmente, para la extracción del surfactante se realizó una calcinación a 540°C durante 30 horas.

Para la obtención de las tres muestras macroporosas sintetizadas (M1, M2 y M3) por el método Sol-Gel, se tomaron las siguientes consideraciones: para la muestra M1 y M2 se mantuvieron constante las cantidades en masa (g) de silicato de sodio y surfactante HTACI variándose la cantidad de agua en la relación de 1:5 respectivamente, mientras que para la muestra M3 se mantuvo constante el volumen de agua y disminuyéndose a la mitad la cantidad en masa (g) del silicato de sodio-surfactante HTACI con respecto a la muestra M2 (Tabla N° 1). En cada caso se prepararon geles a través de mezclas estequiométricas de silicato de sodio, surfactante HTACI y agua tridestilada según las siguientes proporciones molares (Tabla N° 2):

Tabla N° 2. Proporciones Molares

Muestra	Na ₂ SiO ₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Cl	H ₂ O
M1	3,9	1,0	126,1
M2	3,9	1,0	219,3
M3	3,9	1,0	335,1

Las etapas de síntesis se resumen en el siguiente diagrama de flujo.

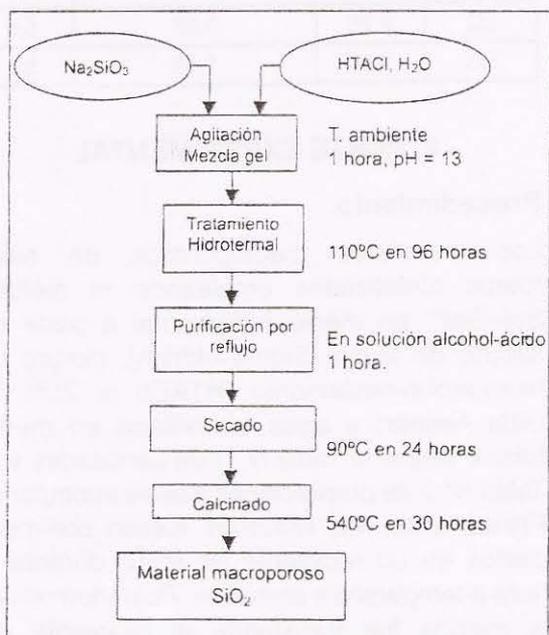


Figura N° 5. Diagrama de flujo que contiene las etapas de síntesis realizadas en la obtención del material macroporoso.

Para la identificación cristalina, el material macroporoso fue caracterizado por Difracción de Rayos X (DRX) mediante el empleo de un Difractómetro de Rayos X para muestras en polvo (marca HGZ utilizando la radiación Cu-K α) perteneciente a la Facultad de Física de la UNMSM, el patrón de difracción fue obtenido en un intervalo 2 θ entre 4 – 80 grados.

Para la caracterización morfológica fue empleado un Microscopio Electrónica de Transmisión (MET) y el análisis de Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED) (marca Philips, modelo STEM-EM 400 a 80 kV) perteneciente al Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de materiales macroporosos ordenados requiere el empleo de moléculas de tensoactivos en disolución acuosa. En esas condiciones, cuando la concentración de tensoactivo en disolución alcanza un valor umbral, denominado concentración micelar crítica, las moléculas de éste forman agregados denominados micelas, cuya forma y tamaño depende esencialmente de la naturaleza y composición química de la molécula de tensoactivo, de su concentración y de la temperatura, aunque factores como el pH de la disolución y la concentración total salina también influyen en el proceso de agregación micelar. A su vez, las micelas se agrupan formando estructuras supramicelares, y la naturaleza de las distintas fases micelares varía en función de la concentración y temperatura. Así mismo, el empleo del tensoactivo tiene gran importancia en la síntesis de materiales macroporosos, ya que la naturaleza de la fase que se obtiene está condicionada en buena medida por la interacción que se establece entre las especies químicas en disolución y el tensoactivo.

El aspecto físico del material M1 obtenido por síntesis hidrotérmal y calcinación, es un polvo fino de color gris, mientras que los materiales M2 y M3 son polvos finos de color blanco. Por otra parte, el difractograma de DRX para la muestra M1 evidencia ser un material de baja cristalinidad compuesto con un alto porcentaje de material amorfo demostrado por una ancha elevación centrada alrededor de los 25° y otra parte, una fase cristalina en la que claramente se distinguen una mezcla de fases que se identifican con los picos de Si y SiO₂. Así mismo, los difractogramas de DRX evidenciaron para

las muestras M2 y M3 su naturaleza totalmente amorfa tal como se puede observar en la Figura N° 6, con una ligera tendencia a la formación de estructuras cristalinas con parámetro de red grandes, tal como se puede apreciar en la aparición de un pico ensanchado para ángulos de difracción bajos, menor a 5°, algunos investigadores¹⁷ han reportado para materiales mesoporosos MCM-41 picos de difracción alrededor del ángulo doble de 2° cuyo parámetro de red mide alrededor de los 40.1 Å. Este pico de difracción, podría ser una manifestación temprana e incipiente de la formación de dicha estructura. (ver Figura N° 6).

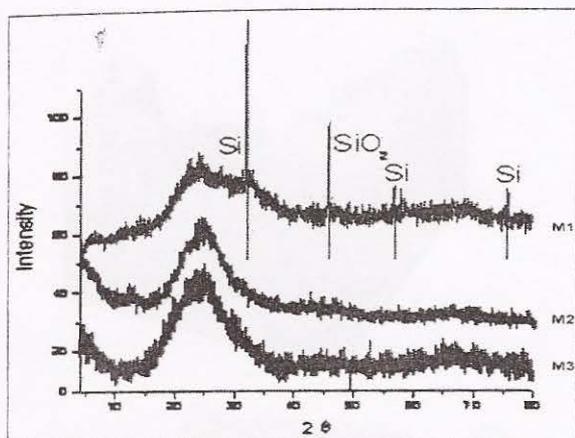


Figura N° 6. Difractogramas de Rayos-X para los materiales macroporosos

La caracterización morfológica realizada por MET, en la Figura N° 7 (M1) se observa dos tipos de partículas, la central que tiene dos hendiduras visibles representando la naturaleza amorfa del material, mientras que los otros granos se observan distintos y producen un patrón de difracción de electrones de área selecta revelando su naturaleza cristalina, reportado un patrón de difracción que puede apreciarse en la esquina superior derecha de la Figura N° 8 (M1), en la cual se observa un alto grado de cristalinidad, en esta figura se aprecian dos tipos de partículas, la del centro que tiene una granulometría fina y los otros que se definen como partículas mas grandes y definidas, el patrón en mención se obtuvo del segundo tipo de partículas, las distancias interplanares obtenidas experimentalmente por difracción de electrones de área selecta son: 4.0119, 2.6107, 2.2648, 2.1508, 1.7822 y 1.7297 Å. Para las muestras M2 y M3 la difracción de electrones no ha evidenciado presencia de algunas formas cristalinas.

Por otra parte, las micrografías de MET para las muestras M1, M2 y M3 manifiestan diferentes

cantidades de aperturas porosas, siendo la muestra M2 (Figura N° 7) la que revela mayor cantidad de poros, otra característica resaltante es que dichos poros no están agrupados de forma ordenada y tienen un diámetro promedio de 100 nm.

IV. CONCLUSIONES

Con el método de síntesis utilizado es posible preparar materiales macroporosos a través de un control adecuado de los parámetros que influyen en su crecimiento macroestructurado.

En función de los resultados obtenidos por DRX, MET y DEAS se postula que la concentración de los reactantes en relación a la variación de la proporción molar del agua para la síntesis de los materiales macroporosos influye notablemente en su crecimiento macroestructurado, determinando que en la muestra M1 crezca una porción pequeña de cristales de Si y SiO₂ mientras que en las otros dos muestras solo tiene un crecimiento amorfo.

La concentración molar empleada del silicato: cloruro de hexadeciltrimetilamonio (surfactante): agua para la síntesis de la muestra M2 evidencian una mayor tendencia a la formación de poros, aunque no muy ordenada, estos poros tienen una característica esencial en todas las muestras, su diámetro promedio de 100nm. Estos resultados nos indican que el mejor camino hacia la formación de material macroporosos son las proporciones aplicadas para la síntesis de la muestra M2 y un seguimiento posterior puede hacerse en torno a sus parámetros.

Por otra parte, nuestros resultados son también de interés para las aplicaciones de estos materiales macroporosos en catálisis heterogénea, además que su aplicación puede extenderse a solucionar problemas como la descontaminación de metales pesados (Cu⁺², Pb⁺², Cr⁺⁶) y otros en efluentes industriales a través de mecanismos de adsorción, que son motivo de otros trabajos de investigación.

Agradecimientos

Agradecimiento al Vicerrectorado de Investigación por el financiamiento del mismo a través del Proyecto de Investigación Multidisciplinario código PEM2006B04 y al IPEN por el uso del Microscopio Electrónico de Transmisión.

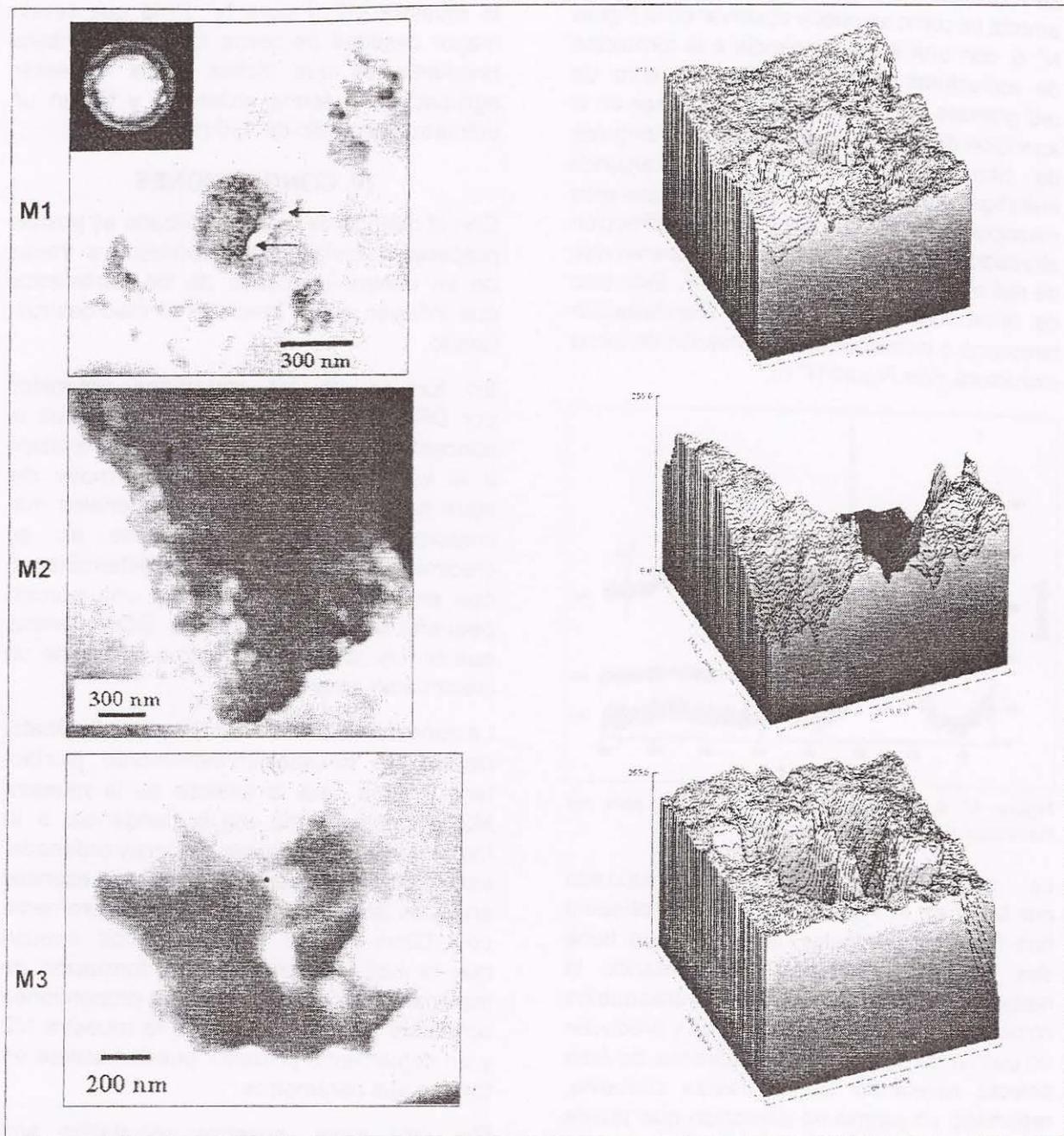


Figura N° 7. Microfotografías por MET y gráfico de la superficie 3D para los materiales macroporosos

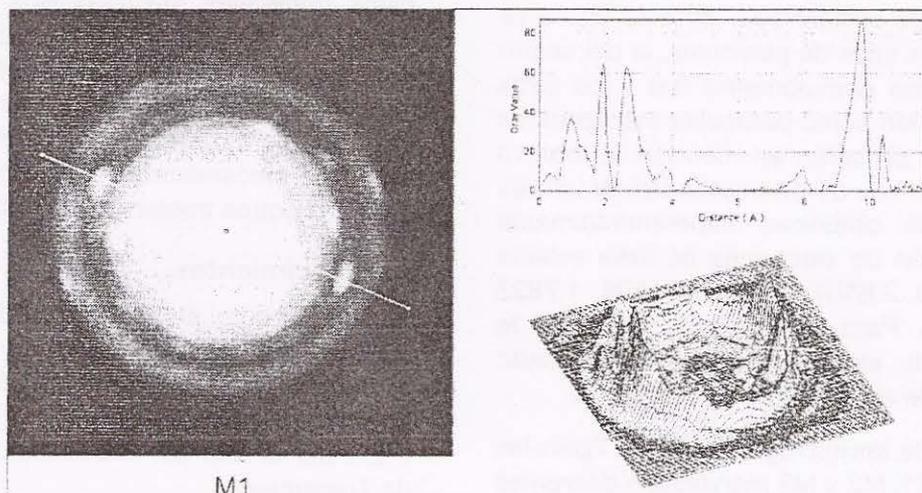


Figura N° 8. Microfotografía de Difracción de Electrones de Área Selecta y gráfico de la superficie 3D para la muestra M1

REFERENCIAS

1. J.H. De Boer "The Structure and Properties of Porous Materials". Ed. Butterworth, London (1958)
2. IUPAC. *Manual of Symbols and Terminology*, Pure Appl. Chem., 31. (1978)
3. G. Bello, R. García, R. Arriagada, A. Sepulveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso "Carbon Molecular Sieve from Eucalyptus globulus Charcoal" *Microporous and Mesoporous Materials* 139-145. (2002)
4. R. García, R. Cid y R. Arriagada. "Retención de Cr(III) y Hg(II) en Zeolitas, Influencia de la naturaleza de la Zeolita y de variables de proceso". *Bol. Soc. Chil. Quím.* **44**, 435 - 4. (1999)
5. Patricia Vázquez, Luis Pizzio, Mirta Blanco, et.al. "NiMo(W)-based hydrotreatment catalysts supported on peach stones activated carbon". *Applied Catal. B* **77**, 99-104. (1999)
6. X. Wang, M.V. Landau, H. Rotter, L. Vrandman, A. Wolfson A. Erenburg. *J. Catal.* **222**, 565. (2004)
7. G.J. de A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, **102**, 4093-4138. (2002)
8. X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker et. al., *J. Phys. Chem B.*, **101**, 6525-6531. (1997)
9. X. Song Zhao, G.Q. (Max) Lu and X. Hu., *Chem. Comun.* 1391-1392. (1999)
10. M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryong, C.H. Ko; *J. Phys. Chem. B*, **104**, 292. (2000)
11. Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, Et. Al; *Nature*, **368**, 317. (1994)
12. S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia. *Svi.*, **269**, 1242. (1995)
13. K.J. Edler, J.W. White; *Chem. Commun.*, 155. (1995)
14. Bruno M.M., Cotella, N.G., Miras M.C., Barbero C.A. "Síntesis y caracterización de carbones vítreos macroporosos". Congreso CONAMET-Argentina, **1**. (2004)
15. Fuertes M.C. *Asociación argentina de materiales*. **3**, 3, 1-10. (2006)
16. Wright, John D. and Sommerdijk. "Sol-Gel Materials Chemistry and Applications". Ed. Taylor & Francis Books Ltda. London. 97 - 106 (2003)
17. Yongde Xia, Robert Mokaya. *Journal of Materials Chemistry*. **15**, 3126 (2005).