



Síntesis y Caracterización de SBA-3: Influencia de la variación de las condiciones de reacción

María V. Ponte, Verónica A. Vallés, Brenda C. Ledesma, María L. Martínez, Lorena Rivoira, Oscar A. Anunziata, Andrea R. Beltramone*

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016 Córdoba, Argentina.

**E-mail: abeltramone@scdt.frc.utn.edu.ar.*

Palabras Claves: SBA-3, Síntesis, Caracterización, Condiciones Reacción

Resumen

En este trabajo se presentan resultados de preparación y caracterización de SBA-3, estudiando la variación de la temperatura de síntesis, así como la de las relaciones molares CTAB/TEOS y HCl/TEOS. Suaves condiciones de síntesis (30°C) y adecuadas relaciones surfactante /TEOS y pH conducen a un material catalítico de alta pureza, caracterizados por XRD, FTIR, SEM y TEM y potencial aplicación en procesos catalíticos.

Introducción

Una variedad de materiales altamente ordenados de sílice mesoporosas, como por ejemplo, MCM-41 [1-3], SBA-15 [4-6], MSU [7], FDU [8], HMS [9], y KIT [10], se han logrado sintetizar utilizando diferentes condiciones de síntesis y variedad de agentes direccionantes de estructuras. Materiales porosos bimodales son materiales que poseen poros de dos tamaños diferentes. En estos materiales, las superficies de los pequeños poros pueden interactuar con moléculas, mientras que grandes poros proporcionan rutas de alta velocidad para el transporte de moléculas de gas y líquidos [11]. Los materiales porosos bimodales tienen varias aplicaciones incluyendo la catálisis, la adsorción, y la separación selectiva, donde el transporte molecular transporte y la interacción entre la superficie sólida y las moléculas puede ocurrir simultáneamente

Estos materiales poseen numerosas aplicaciones potenciales como adsorbentes, tamices moleculares y soportes de catalíticos. En todos los casos, el área superficial y tamaño de poro de estos materiales son de fundamental importancia debido al hecho de que pequeños poros puede promover una interacción entre los materiales porosos y las moléculas huéspedes, mientras que los grandes poros proporcionan rutas de alta velocidad para las moléculas huésped y los productos [11]. Por lo tanto, los materiales porosos bimodales con tamaños de poro y estructuras bien controlables son de gran interés para aplicación catalítica

El control de morfologías y propiedades fisicoquímicas de sílices mesoporosas bimodales depende de una variedad de parámetros de síntesis tales como: concentración tensioactivo, tipo de agente tensioactivo, el tipo de superficie activa, aditivos, pH y temperatura. La síntesis de sílices mesoporosas bimodales ha sido investigada por muchos científicos. Los materiales porosos con estructuras jerárquicas para aplicaciones catalíticas podrían ser controlados mediante el uso de poros de diferentes escalas de longitud [12].

En este trabajo, se sintetizan materiales mesoporosos del tipo SBA-3 utilizando bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB) en condiciones ácidas. Se investigaron las variaciones de la temperatura empleada en la síntesis, relaciones molares de CTAB y HCl y su influencia en las

propiedades fisicoquímicas de la sílica mesoporosa. Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante XRD, FTIR y SEM.

Experimental

El procedimiento inicial empleado para la síntesis de los materiales mesoporosos del tipo SBA-3 es el que se detalla a continuación [13]. En una síntesis típica, 1 g de Bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB) se disuelve en 47 mL de agua destilada y se acidifica con 15 mL de HCl. Luego, a esta solución ácida, se le agregan 4,45mL de TEOS bajo condiciones de agitación (400 rpm) y se fija la temperatura en 30°C.

Luego de una hora, el precipitado es filtrado, lavado con agua destilada y secado a 50°C toda la noche. Posteriormente, el surfactante es eliminado por medio de calcinación no oxidativa con flujo de N₂ con un caudal de 20 mL/min a 500°C por un periodo de 5 h, seguido de calcinación oxidativa en mufla a 550°C en aire por 5 h, aumentando la temperatura con una rampa de 5°C/min.

La composición final de la síntesis original fue: TEOS:CTAB:HCl:H₂O=1:0,137:9,07:130, y el material obtenido se denominó **SBA-3b**(0.137).

Inicialmente se estudió el efecto de la variación molar del agente plantilla (CTAB) dejando fijas las demás variables y luego se estudió la variación molar del ácido utilizado (HCl), manteniendo la temperatura de reacción en 30°C. Los materiales resultantes son denominados como **SBA-3a**(0,274) y **SBA-3c**(0,069) donde los subíndice a, b y c representan la relación molar CTAB/TEOS y **SBA-3d**(13,6) y **SBA-3e** (4,54) donde los subíndice d y e representan la relación molar HCl/TEOS. En la tabla 1 se muestra un resumen de las composiciones finales de cada material obtenido.

Tabla 1. Composición molar de los materiales mesoporosos sintetizados

	TEOS	CTAB	HCl	H ₂ O
SBA-3a	1	0,274	9,069	130
SBA-3b	1	0,137	9,069	130
SBA-3c	1	0,069	9,069	130
SBA-3d	1	0,137	13,60	130
SBA-3e	1	0,137	4,54	130

El efecto de la variación de la temperatura de síntesis se realizó eligiendo las mejores relaciones molares de CTAB/TEOS y HCl/TEOS. Los valores de temperatura fueron: 10°C, 20°C, 30°C, 50°C y 60°C.

Resultados y discusión

Estudios de difractogramas de polvos (XRD)

En la Figura 1 pueden observarse los patrones de difracción de los siguientes materiales catalíticos SBA-3. Los picos característicos correspondientes a los planos de difracción (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) se pueden observar en la Figura.

En la muestra **SBA-3a** (0,274), la cual contiene la mayor cantidad de agente plantilla, si bien se observa el primer pico de difracción, es muy difícil poder discernir el segundo y tercer pico, así mismo el plano de difracción con el índice (1 0 0) presenta una menor intensidad.

El patrón de difracción del material **SBA-3b**, es el que presenta un patrón de difracción bien definido, con el índice de difracción (1 0 0) pronunciado y con una importante intensidad. Los planos (1 1 0) y (2 0 0) se encuentran presentes en los ángulos 4,32 y 4,81° de 2θ, respectivamente, ésto indica un alto grado de organización mesoestructurada hexagonal y buena regularidad a largo alcance.

Cuando se observa el difractograma de **SBA-3c** (0,069), este presenta una baja estructura porosa con picos de bajas intensidades y sin definir, esto puede deberse a que la baja concentración de agente plantilla influyó en la adecuada transformación de la sílice hidrolizada, quedando la misma como fase amorfa. Es evidente que la muestra de sílice mesoporosa obtenida con [CTAB] menores de 0,137 M no posee en XRD un pico bien resuelto en el rango 1,5-3,0 ° de 2θ.

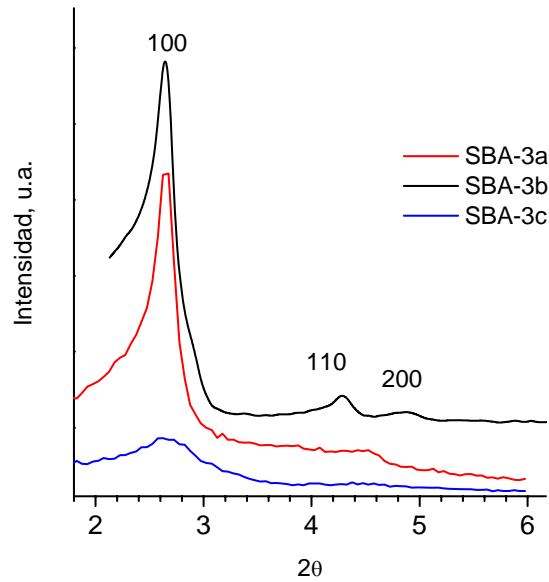


Figura 1. XRD de materiales mesoporosos SBA-3 en donde se varía la relación molar CTAB/TEOS.

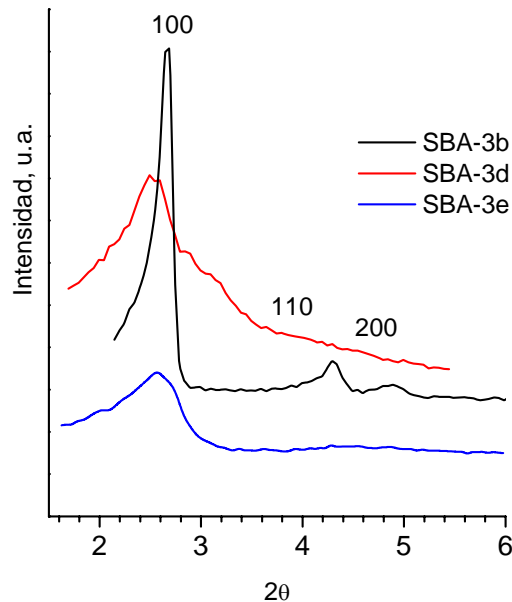


Figura 2. XRD de materiales mesoporosos SBA-3 en donde se varía la relación molar HCl/TEOS.

De acuerdo con datos de literatura [14,15], se sabe que la interacción entre el tensioactivo de amonio cuaternario (S^+) y la sílice (I), bajo condiciones de síntesis ácida de $pH=2,0$ es de la forma de $S^+X^- \rightleftharpoons I^0$ ó $S^+X^- \rightleftharpoons I^+$ a $pH < 2,0$, en el que existe un contraión X^- que actúa como

puente entre el tensioactivo y sílice. Consecuentemente, la cantidad de tensioactivo de amonio cuaternario requerida tiene que ser mayor a 0,069 M para inducir la generación de una fase hexagonal, ya que los picos de la sílica mesoporosa tienen apariencia ensanchada indicando un menor ordenamiento de la mesoestructura.

En la Figura 3 se muestra un difractograma donde se indica el efecto de la variación de la temperatura para la muestra **SBA-3b**, por sus mejores características de regularidad estructural, ya informada.

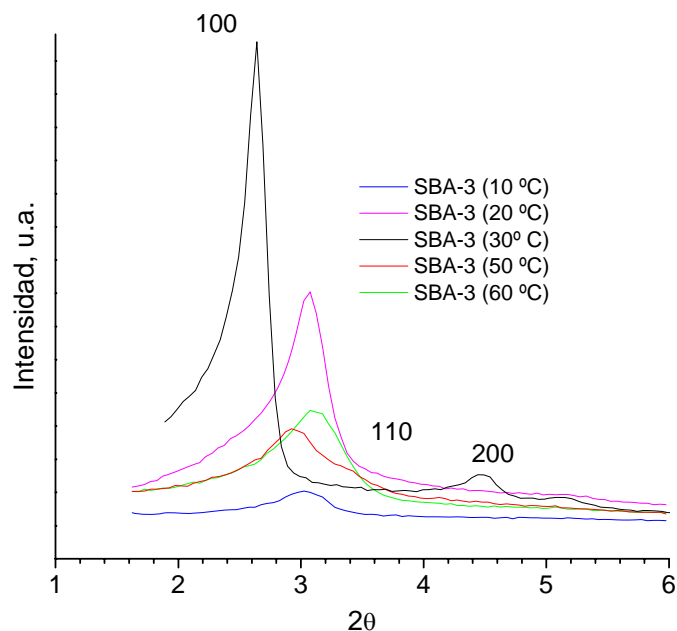


Figura 3. XRD de materiales mesoporosos SBA-3 en donde se varía la temperatura.

Los difractogramas muestran la formación de una estructura ordenada y elevada regularidad estructural a 30°C; cuando la temperatura se mueve lejos de este valor, las señales características a (100) se corren a mayores ángulos y disminuyen su intensidad, indicando una menor regularidad estructural a bajo y largo alcance, todas las muestras sintetizadas entre 20°C y 60°C indican estructura hexagonal ordenada, sin embargo la preparada a 10°C denota una incipiente generación de núcleos, pero aun con alto grado de amorfismo. El parámetro de red (a_0) de la muestra sintetizada a 30°C es 3,47 nm en correspondencia con trabajos previos [16-18].

Estudios de espectroscopia de infrarrojo de SBA-3.

La Figura 4, muestra el espectro FTIR de los materiales catalíticos obtenidos variando la concentración de CTAB y HCl por separado.

Se puede observar en las muestras la presencia de los stretching asimétricos T-O (T=Si) debido a vibraciones TO_4 tetraédricas externo a $1230-1236\text{ cm}^{-1}$ de intensidad débil e interno a $1080-1085\text{ cm}^{-1}$ de intensidad fuerte y el correspondiente al bending asignado al grupo silanol a $960-966\text{ cm}^{-1}$ [19]. Así mismo se puede observar la presencia de una banda a 800 cm^{-1} debida a los stretching simétricos Si-O-Si. En función de los espectros mostrados en la Figura 4, se corroboran los resultados obtenidos por XRD. La muestra **SBA-3b** sintetizada a 30°C, muestra la menor relación en unidades de absorbancia de las señales entre $960-966/798-802\text{ cm}^{-1}$, lo que indica la menor proporción de enlaces Si-OH terminales (en correspondencia con la intensidad relativa de las bandas a 1639 cm^{-1} , y por ende mayor proporción de $SiO_4/SiO_3\text{-OH}$).

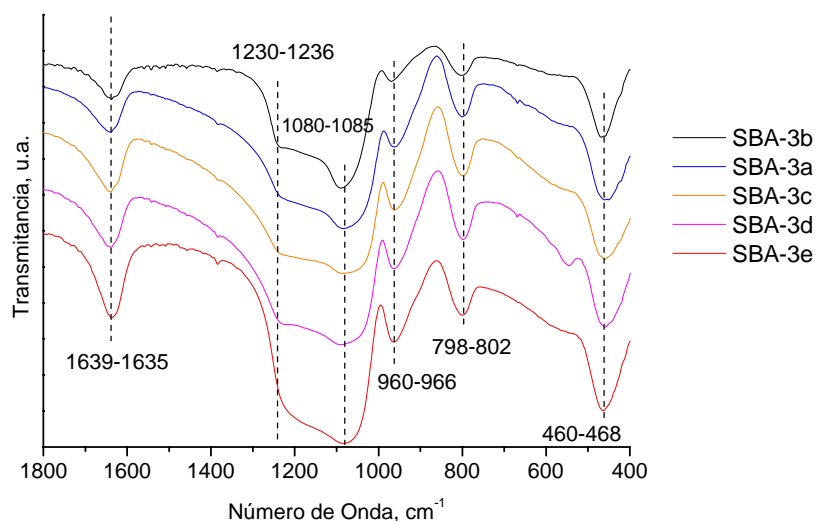


Figura 4. Espectro FTIR de las de los materiales sintetizados bajo diferentes condiciones.

Estudios de SEM y TEM

Micrografías electrónicas de barrido (SEM) se obtuvieron mediante el uso de un equipo Nova NANOSEM 230 con EDS (FEI COMPANY). Las muestras fueron colocadas sobre un tambor de aluminio y cubierto con una capa de oro. Las microscopías electrónicas de transmisión (TEM), en un instrumento de TEM Philips EM 301, funcionado a 100 kV.

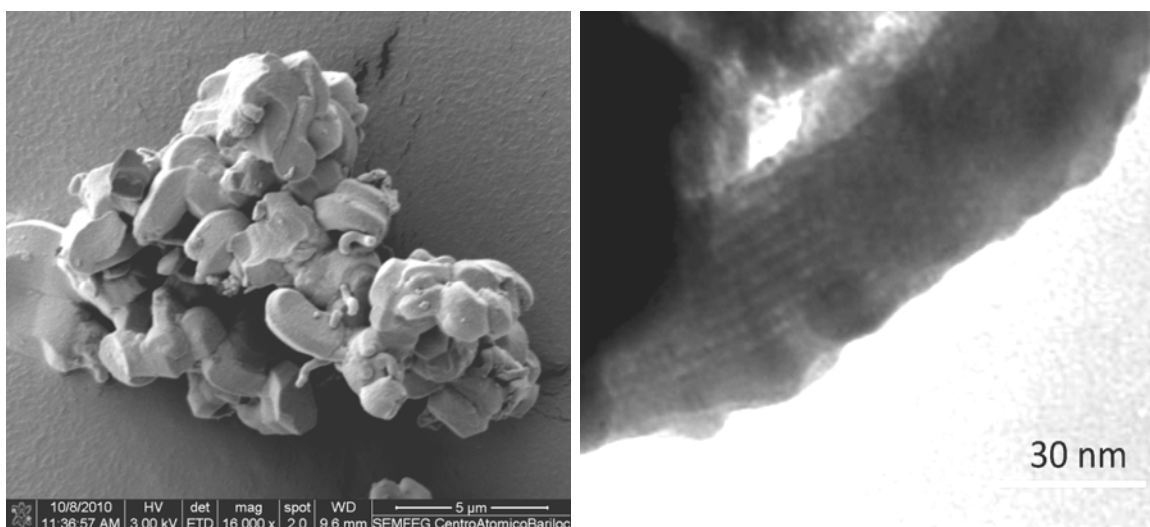


Figura 5. Microscopía SEM y TEM de SBA-3b.

La micrografía de la muestra con mejor regularidad estructural y menor proporción de silanoles terminales, **SBA-3b** presentada en la Figura 5, muestra adecuado tamaño con muy buena conformación morfológica de los cristales y ausencia de fases extrañas. Una matriz con canales ordenados puede observarse en el TEM de la muestra **SBA-3b**, por lo que las partículas de la sílica mesoporosa exhiben una mesoestructura ordenada y una típica estructura de nido de abeja (poros cilíndricos).

Conclusiones

Con un control adecuado de la composición de reacción y condiciones de síntesis, sílicas mesoporosas del tipo SBA-3 pueden ser convenientemente preparadas mediante la utilización de bromuro de alquiltrimetilamonio como agente plantilla y como fuente de silicio Tetraetilortosilicato. De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, SBA-3 se obtiene con alto grado de regularidad estructural y silicio tetraédrico a 30°C y la siguiente composición molar de reactantes: TEOS:CTAB:HCl:H₂O=1:0,137:9,1:130. En la práctica, las sílicas mesoporosas con una mesoestructura bien controlada pueden ser consideradas para diversas aplicaciones en adsorción, separación y catálisis.

Agradecimientos

M.V.P., V.A.V., B.C.L., Becarias Doctorales de CONICET, M.L.M. Inv. AS, O.A.A. Inv. PRI., A.R.B. Inv. IND CONICET, agradecen al CONICET PIP N° 112-200801-00388 (2009-2013) y PID-UTN 25/E177 (2012-2014).

Referencias

- [1] C-Y Chen, H-X Li, M. E. Davis. *Microporous Materials* (1993) vol 2:17–26.
- [2] W. Cai, H. Hofmeister, T. Rainer and W. Chen. *Journal of Nanoparticle Research* (2001) vol 3: 443-453
- [3] Siriluk, C., and Yuttapong, S., 2005, Structure of Mesoporous MCM-41 Prepared from Rice Husk Ash, The 8th Asian Symposium on Visualization, Chaingmai, Thailand, 23-27 May 2005.
- [4] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, C. Hyun Ko. *J. Phys. Chem. B*, (2000)vol 104: 292–301
- [5]V. Escax, M. Imperor-Clerc, D. Bazin, A. Davidson. *C. R. Chim.*, (2005) vol 8: 663–677
- [6]Chareonpanich et al., 2007 M. Chareonpanich, A. Nanta-Ngern, J. Limtrakul. *Mater. Lett.*, (2007) vol 61: 5153–5156.
- [7]Bagshaw, S. A., Prouzet, E. & Pinnavaia, T. J. *Science*(1995) vol 269: 1242–1244
- [8] J. Fan, C.Z. Yu, T. Gao, J. Lei, B.Z. Tian, L.M. Wang, Q. Luo, B. Tu, W.Z. Zhou, D.Y. Zhao. *Angewandte Chemie-International Edition*, (2003), vol 42:3146–3150
- [9] P.T. Tanev, M. Chibwe and T. J. Pinnavaia. *Nature*(1994) vol 368: 321 - 323
- [10]F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo. *Chem. Comm.*, (2003) vol 17: 2136–2137
- [11] H. Takahashi, B. Li, T. Sasaki, C. Miyazaki, T. Kajino, S. Inagaki. *Chem. Mater.*, (2000) vol 12:3301
- [12] M.O. Coppens, J.H. Sun, T. Maschmeyer. *Catal Today*, (2001), vol. 69: 331–335
- [13] O.A. Anunziata, A. Beltramone, M.L. Martínez, L. López Belon, J. *Colloid Interface Sci.* (2007) vol 315: 184–190.
- [14] Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* (1996) vol 8:1147
- [15] M.J. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.* (1999) vol 11:487.
- [16] M.L. Martínez, M.B. Gómez Costa, G.A. Monti, O.A. Anunziata, *Microporous Mesoporous Mater.* (2011) vol 144:183–190.
- [17] M.L. Martínez, F.A. Luna D'Amicis, A.R. Beltramone, M.B. Gómez Costa, O.A. Anunziata, *Mater. Res. Bull.* (2011) vol 46:1011–1021.
- [18] O.A. Anunziata, M.B. Gómez Costa, M.L. Martínez, *Catal. Today* (2008) vol 133–135:897–905.
- [19] M. Lacher; N. Lahav; and S. Yariv; *J. of Therm. Anal.* (1993) vol 40: 41.