

OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DEL MATERIAL MESOESTRUCTURADO SBA-3 MEDIANTE DISEÑO EXPERIMENTAL.

María V. Ponte, Lorena P. Rivoira, Jorgelina Cussa, María L. Martínez, Andrea R. Beltramone, Oscar A. Anunziata*

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

oanunziata@frc.utn.edu.ar

RESUMEN

El material SBA-3 está constituido por una estructura de sílice mesoporosa de ordenamiento de poros regular hexagonal, diámetro de poro >3nm; presenta alta área superficial y alto volumen de poro. Se utilizó la metodología de Superficie de Respuesta para el modelado y optimización de las condiciones de síntesis de SBA-3. Se analizaron como factores del Diseño la influencia de la relación molar entre el surfactante (CTAB) y la fuente de silicio (TEOS), el tiempo de envejecimiento, la temperatura y el pH de la síntesis utilizando HCl. La respuesta analizada fue la intensidad de difracción de rayos X para el plano [100]. Las superficies de respuestas se obtuvieron con el diseño Box–Behnken, buscando la combinación de los parámetros que dieran como resultado la mejor estructura en el material sintetizado. Mediante la aplicación de metodología estadística, los mayores valores de la función objetivo (intensidad de DRX para el plano [100]) se obtuvieron utilizando valores de la relación molar CTAB/TEOS de 0,07-0,16; HCl/TEOS de 8-11; temperatura de síntesis de 35-45 (°C) y tiempos de envejecimiento de 12-24hr.

Palabras clave: Síntesis, SBA-3; Diseño-Superficie de Respuesta, Condiciones óptimas de reacción.

ABSTRACT

The SBA-3 mesoporous material contains a hexagonal regular arrangement of channels with diameters >3 nm, high specific surface area and high specific pore volume. Experiment design-response surface methodology (RSM) is used in this work to model and optimize the synthesis conditions of the SBA-3. We analyze the influence of surfactant/silica source molar ratio, aging time of the synthesis and temperature and pH of the synthesis as factors for the design. The response analyzed was Intensity of XRD for [100] signal. The response surfaces were obtained with the Box–Behnken Design, finding the best combination between the reaction parameters that allowed optimizing the process. By applying the statistic methodology, the higher levels of the objective function (Intensity of XRD for [100] signal), was obtained employing using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) / tetraethyl orthosilicate (TEOS) molar ratio: 0.07-0.16; HCl/TEOS molar ratio: 8-11; Temperature of the reaction: 35-45 (°C) and aging time: 12-24 h.

Keywords: Synthesis; SBA-3; design-response surface; optimal reaction conditions.

1. Introducción

Desde el descubrimiento de la sílice mesoporosa [1-3], un gran crecimiento de estudios en el campo de la síntesis y caracterización de los óxidos mesoporosos fue realizado principalmente por el Grupo MobilOilCorporation [4, 5]. Hay un gran interés en relación con la síntesis y propiedades de estos materiales en el campo de la adsorción, separación, catálisis y obtención de materiales avanzados, es por lo citado, que la morfología del material mesoporoso es un requerimiento necesario combinado con su estructura interna [6-12].

Patarin y colaboradores [13] concluyeron que la formación de una estructura mesoporosa ordenada depende principalmente de los parámetros relacionados con la química específica y las interacciones químicas involucrados en el sistema estudiado; sin embargo, también depende de las condiciones físicas empleadas en la síntesis.

El material tipo SBA-3 (Santa Barbara Amorphous-3) es obtenido utilizando el surfactante CTAB (bromuro de hexadeciltrimetil amonio); el sistema de mesoporos es formado por arreglo hexagonal paralelo de canales separado por paredes de sílice amorfa (grupo espacial P6mm) [7]. La estructura mesoporosa del material SBA-3 tiene alta capacidad de absorción, se ha reportado que contiene microporos [8, 9].

El objetivo de este estudio fue investigar la influencia de los parámetros de síntesis como la temperatura, tiempo de envejecimiento, concentración de surfactante y ácido, en las propiedades estructurales y químicas del material mesoporoso SBA-3, analizado mediante Diseño Estadístico de Experimento.

El Diseño Estadístico de Experimento es el proceso de planificación de un experimento para obtener datos adecuados que pueden ser analizados por métodos estadísticos, para producir conclusiones concretas y válidas [10-12] y es aplicado en numerosos procesos [13-16]. El objetivo es seleccionar los niveles de las variables independientes que optimizan simultáneamente todas las respuestas.

La Metodología de Superficie de Respuesta (RSM) fue empleada en este trabajo para modelar y optimizar la respuesta de intensidad de difracción de rayos X para la señal del plano [100] en el proceso de síntesis de la SBA-3.

En este estudio, se aplicó un diseño Box-Behnken con el objetivo de analizar la influencia

de la relación molar CTAB/TEOS, HCl/TEOS, tiempo de envejecimiento y temperatura de síntesis como factores del diseño.

La preparación de los materiales mesoporosos fue basada en el procedimiento propuesto por Anunziata y colaboradores [17] utilizando TEOS como fuente de silicio y CTAB como agente plantilla.

En este trabajo se reportaron las condiciones óptimas de reacción para la síntesis del material SBA-3 mediante el método de síntesis sol-gel, caracterizado mediante XRD, BET, FTIR, NMR-MAS, SEM and TEM.

2. Experimental

2.1. DISEÑO EXPERIMENTAL DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

Con el fin de optimizar las condiciones de síntesis del material SBA-3, se aplicó un diseño Box-Behnken; las variables estudiadas y los valores que se analizaron fueron:

(A) Relación molar CTAB/TEOS: 0.0685 – 0.1712 – 0.2740

(B) Relación molar HCl/TEOS: 4.535 – 9.068 – 13.601

(C) Temperatura de síntesis: 10 – 40 – 70 (°C)

(D) Tiempo de envejecimiento: 0 – 12 – 24 (h)

Se estudió al incidencia sobre la intensidad de difracción de rayos X correspondiente al plano [100] en el ángulo $2\theta \sim 3^\circ$.

El diseño Box-Behnken consto de 27 corridas experimentales; estas se realizaron al azar y los datos obtenidos se analizaron con un nivel de confianza del 95,0%. El diseño se analizó utilizando los Softwares: Statgraphics y Statistica®.

2.2. SINTESIS

Las muestras de SBA-3 fueron sintetizadas utilizando tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich) como fuente de silicio y bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB, Cicarelli) como surfactante. Una solución acuosa de HCl (Cicarelli, 37%) fue utilizada para ajustar el pH del sistema de reacción. Del procedimiento para la síntesis de SBA-3 descrito en [17], se varió la temperatura de síntesis, la relación molar HCl/TEOS y CTAB/TEOS y el tiempo de envejecimiento de acuerdo con el diseño experimental.

En una síntesis típica, CTAB es disuelto en agua deionizada y acidificado con HCl 37% obteniendo una solución. Luego TEOS es agregado a dicha solución ácida mediante goteo bajo condiciones de agitación a diferentes

temperaturas (10, 40 y 70 °C) por 1hr; y luego es dejado sin agitación un determinado tiempo de envejecimiento según el diseño experimental (0, 12 y 24 h).

La composición molar del sistema fue 1TEOS:x CTAB:y HCl:138,9H₂O, donde los valores de x varían de 0,069 a 0,27 y los valores de y entre 4,54 y 13,6.

Luego de cada síntesis, el precipitado obtenido se separó por filtración y se lavó con agua deionizada y fue secado a 50°C por 24hr. El surfactante fue removido mediante calcinación oxidativa a 500°C por 5hr, con una rampa de 1°C/min.

Un total de 27 muestras fueron sintetizadas de acuerdo al diseño experimental.

Tabla 1. Nomenclatura y condiciones de síntesis

| Nomenclatura | Relación molar CTAB/TEOS | Relación molar HCl/TEOS | Temp. (°C) | Tiempo de envejecimiento (h) |
|------------------------------|--------------------------|-------------------------|------------|------------------------------|
| SBA-3a (0.069-9.07-40-0) | 0,069 | 9,07 | 40 | 0 |
| SBA-3b (0.17-4.54-40-24) | 0,17 | 4,54 | 40 | 24 |
| SBA-3c (0.17-9.07-70-0) | 0,17 | 9,07 | 70 | 0 |
| SBA-3d (0.17-9.07-70-24) | 0,17 | 9,07 | 70 | 24 |
| SBA-3e (0.069-9.07-10-12) | 0,069 | 9,07 | 10 | 12 |
| SBA-3f (0.27-9.07-10-12). | 0,27 | 9,07 | 10 | 12 |

2.3. CARACTERIZACION

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X en un difractómetro Philips X'Pert PRO PANalytical bajo radiación Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm). Los difractogramas se analizaron en el rango 2θ entre 1,6 y 6, con una velocidad de escaneo de 0.02 segundos por paso y un tiempo de acumulación de 20 segundos.

Las isoterms de adsorción se obtuvieron en el equipo Micromeritics Instrument Corporation TriStar II 3020 V1.03, donde se determinó el área BET, el diámetro de poro promedio y el volumen de poro.

El espectro IR característico de las muestras se llevó a cabo utilizando discos de SBA en KBr,

analizados en un Espectrómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier JASCO 5300 (FTIR)

Se realizó el espectro ²⁹Si MAS-NMR a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker MSL-300 y los desplazamientos químicos fueron referenciados al tetrametilsilano (TMS).

Las muestras también se caracterizaron mediante Microscopia Electrónica de Barrido en el equipo PHILIPS-501B SEM donde se determinó la forma y tamaño de los cristales.

El microscopio JEOL 2100F operado a un voltaje 200 kV fue utilizado para realizar Microscopia de Transmisión Electrónica.

3. Resultados y discusión

3.1 DIFRACCION DE RAYOS X

La Figura 1 ilustra los difractogramas de las muestras a y b (Tabla 1) obtenidas bajo distintas condiciones de síntesis. Se observó que ambas muestras exhiben el pico característico aproximadamente en $2\theta = 3^\circ$, con índices de Miller de 100, 200 y 210, que corresponden a las señales obtenidas en $2,87-2,88^\circ$, $4,86-4,88^\circ$ y $5,54-5,56^\circ$ (2θ) que pertenecen a la estructura hexagonal 2D [18].

El factor en común entre dichas muestras es que ambas fueron sintetizadas a una temperatura de 40°C. Los parámetros de red (Tabla 2) se calcularon para las muestras SBA-3a y SBA-3b a partir de la señal correspondiente al índice de Miller (100).

La figura 2 muestra difractogramas de muestras sintetizadas a 10 °C y 70 °C, donde se variaron también los valores de la relación molar CTAB/TEOS y HCl/TEOS.

Puede observarse que no se obtuvo la estructura característica correspondiente al material SBA-3 bajo estas condiciones, ya que la señal correspondiente al plano [100] es de baja intensidad, y no se observan señales correspondientes a los planos 200 y 210, que indican regularidad a largo alcance.

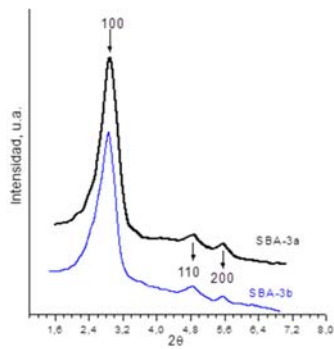


Figura 1: Difractogramas de muestras sintetizadas a 40°C variando las relaciones molares de CTAB/TEOS, HCl/TEOS y tiempo de envejecimiento (ver Tabla 1).

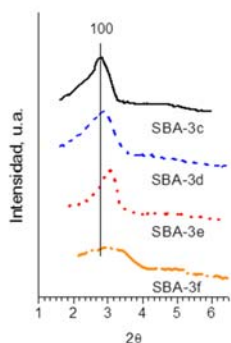


Figura 2: Difractogramas de muestras sintetizadas a 10 °C y 70 °C variando las relaciones molares de CTAB/TEOS, HCl/TEOS y tiempo de envejecimiento (ver Tabla 1).

3.2 BET

La figura 3 muestra las isotermas de adsorción - desorción y las curvas de distribución de tamaño de poro de las muestras SBA-3a y SBA-3b.

Ambas exhiben una curva correspondiente a la isoterma tipo IV. Puede observarse que para una misma presión relativa, la muestra SBA-3a presenta más adsorción que la muestra SBA-3b. Los valores de área superficial, volumen y tamaño de poro se citan en la Tabla 2

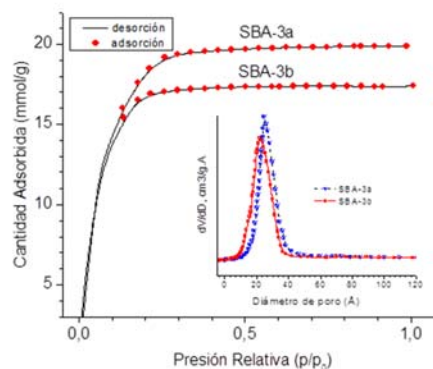


Figura 3: Isotermas de adsorción de N₂ de las muestras SBA-3a y SBA-3b sintetizadas a 40 °C variando las relaciones molares de CTAB/TEOS, HCl/TEOS y tiempo de envejecimiento (Tabla 1).

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas.

| Muestras | d100(Å) | a ₀ (Å) | SBET (m ² /g) | Volumen de poro (cm ³ /g) * | Diámetro de poro (nm) * |
|----------|---------|--------------------|--------------------------|--|-------------------------|
| SBA-3a | 31,30 | 36,62 | 1110,7 | 0,36 | 2,50 |
| SBA-3b | 31,26 | 36,14 | 1013,5 | 0,32 | 2,20 |

* Determinación de volumen y diámetro de poro por el método BJH.

3.3TEM

Combinado con los resultados obtenidos a partir de la difracción de rayos X, las imágenes del material SBA-3a (Fig. 4 A y B) obtenidas mediante TEM confirmaron la presencia de canales ordenados regularmente en disposición hexagonal en las direcciones [110] y [100].

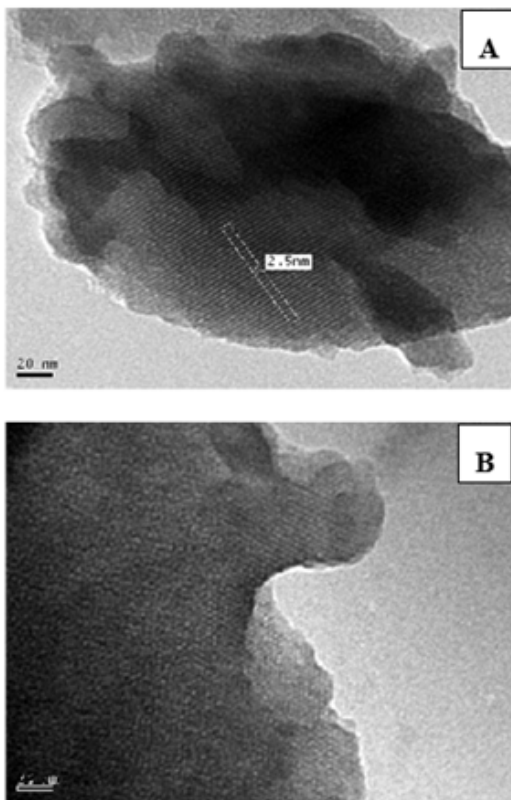


Figura 4: Micrografías TEM del material SBA-3a sintetizado a 40°C utilizando una composición molar de síntesis de TEOS: 0,069 CTAB: 9,07 HCl: 138,9 H₂O.

3.2. DISEÑO DE EXPERIMENTO.

La metodología Superficie de Respuesta es utilizada en este trabajo para modelar y optimizar la respuesta intensidad de difracción de rayos X para la señal correspondiente al plano [100] en la síntesis del material SBA-3. En la Tabla 3 se muestran algunas corridas experimentales del diseño.

Tabla 3. Diseño Box–Behnken. Algunas respuestas obtenidas para los materiales sintetizados.

| FACTORS | | | | RESPONSE |
|-----------|----------|-------------|------|------------|
| A | B | C | D | Intensity* |
| CTAB/TEOS | HCl/TEOS | Temperature | Time | |
| 0.1712 | 9 | 10 | 12 | 4600 |
| 0.1712 | 9 | 10 | 24 | 4800 |
| 0.0685 | 4.4 | 40 | 12 | 5500 |
| 0.0685 | 13.6 | 40 | 12 | 6400 |
| 0.1712 | 9 | 40 | 12 | 10000 |

La metodología Análisis de la Varianza (ANOVA)[19] investiga simultáneamente las

diferencias existentes entre medias de varias poblaciones y se puede considerar como un procedimiento para comparar si el tratamiento aplicado a las unidades experimentales ha modificado a la población de la cual se extrajo la muestra, de tal manera que ahora, ya no se tiene una sino varias poblaciones.

Los resultados obtenidos mediante el análisis ANOVA (Tabla 4) muestra, en este caso, que las variables que influyen significativamente con un 95% de confianza sobre la respuesta Intensidad son: el efecto cuadrático de las relaciones molares CTAB/TEOS, HCl/TEOS y la temperatura de síntesis; y con un 90% de confianza el efecto lineal de la temperatura de síntesis.

El coeficiente de determinación R-Squared [19] indica que el modelo explica el 90,51% de la variabilidad en la Intensidad. El estadístico R-Squared ajustado es 79,44%, lo que indica un buen ajuste del modelo.

Tabla 4. Análisis ANOVA

| Fuente | Sum de cuad. | G. L. | Cuadrad medios | F-Ratio | p-Valor |
|---------------|----------------------|-------|----------------------|---------|---------------|
| A: CTAB/TEOS | 5.776E ⁶ | 1 | 5.776E ⁶ | 2.47 | 0.1471 |
| B:HCl/TEOS | 2.595E ⁶ | 1 | 2.595E ⁶ | 1.11 | 0.3177 |
| C:Temperatura | 8.436E ⁶ | 1 | 8.436E ⁶ | 3.61 | 0.0867 |
| D: tiempo | 3.881E ⁶ | 1 | 3.881E ⁶ | 1.66 | 0.2266 |
| AA | 1.378E ⁷ | 1 | 1.378E ⁷ | 5.89 | 0.0356 |
| AB | 2500.0 | 1 | 2500.0 | 0.00 | 0.9746 |
| AC | 0.0 | 1 | 0.0 | 0.00 | 1.0000 |
| AD | 400167.0 | 1 | 400167.0 | 0.17 | 0.6878 |
| BB | 2.3094E ⁷ | 1 | 2.3094E ⁷ | 9.88 | 0.0105 |
| BC | 22500.0 | 1 | 22500.0 | 0.01 | 0.9238 |
| BD | 1.982E ⁶ | 1 | 1.982E ⁶ | 0.85 | 0.3789 |
| CC | 1.651E ⁸ | 1 | 1.651E ⁸ | 70.60 | 0.0000 |
| CD | 248743.0 | 1 | 248743.0 | 0.11 | 0.7510 |
| DD | 276049.0 | 1 | 276049.0 | 0.12 | 0.7383 |
| Error total | 2.338E ⁷ | 10 | 2.3382E ⁶ | | |
| Total (corr.) | 2.464E ⁸ | 26 | | | |

R-squared = 90.5092 %R-squared (ajustadog.l.) = 79.4367 %

La Figura 5 muestra las Superficies de Respuestas para la Intensidad obtenidas con el Diseño.

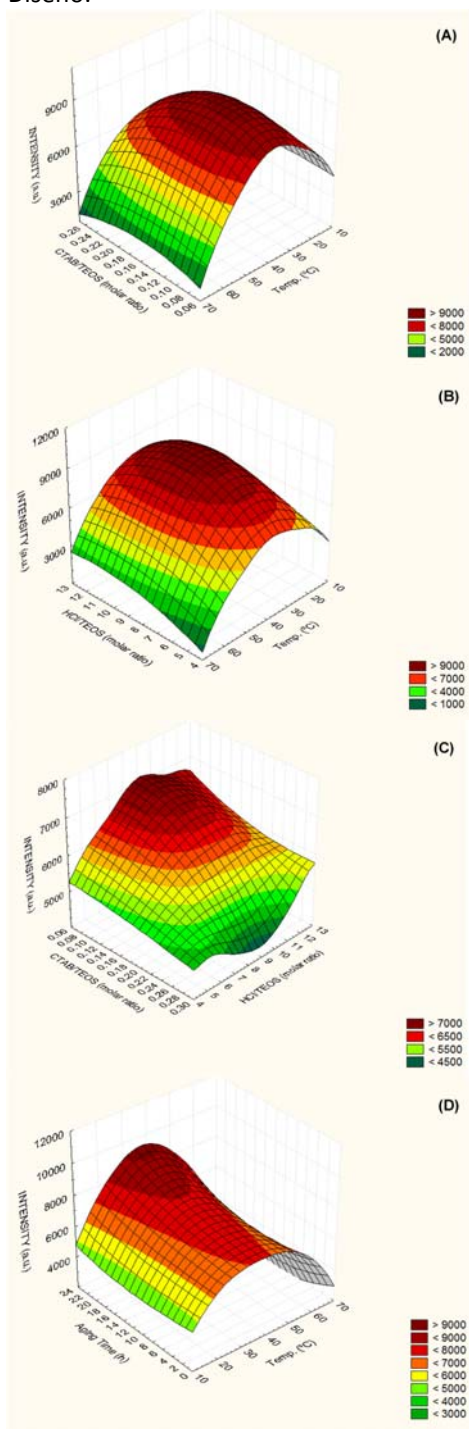


Figura 5. Contornos de las superficies de respuesta ajustadas para la Intensidad. Intensidad como función de **(A)** la relación molar CTAB/TEOS y la Temperatura de síntesis, **(B)** la relación molar HCl/TEOS y la Temperatura de síntesis, **(C)** la relación molar CTAB/TEOS y la relación molar HCl/TEOS y **(D)** el Tiempo de envejecimiento y la Temperatura de síntesis.

La Figura 5 muestra la interacción entre los factores, con el fin de obtener la máxima Intensidad en la señal característica de XRD correspondiente al material SBA-3.

De este modo, de acuerdo con los gráfico, deberíamos trabajar en las zonas de color rojo oscuro: (Fig. 5a) CTAB/TEOS entre 0.10 y 0.17 y valores de Temperatura entre 35 y 42 °C; (Fig.5b) valores de HCl/TEOS entre 7 y 11 y Temperaturas entre 30 y 45 °C; (Fig.5c) relaciones molares de CTAB/TEOS comprendidos entre 0,068 y 0,11 y de HCl/TEOS entre 8 y 10; (Fig.5d) Temperaturas de síntesis entre 35 y 45 y Tiempos de envejecimiento entre 12 y 24hr .

La metodología estadística empleada en este trabajo, nos permite estimar las condiciones óptimas para la síntesis del material SBA-3 citadas a continuación:

- (A) Relación molar CTAB/TEOS: 0,07-0,16
- (B) Relación molar HCl/TEOS: 8-11
- (C) Temperatura de síntesis: 35-45 (°C)
- (D) Tiempo de envejecimiento de síntesis: 12-24 (h)

Para corroborar la estimación obtenida, se llevaron a cabo tres síntesis en las condiciones óptimas, Tabla 5.

Tabla 5. Síntesis de SBA-3.

| | CONDICIONES DE SINTESIS | | | |
|----------|-------------------------|----------|------------|------------|
| | CTAB/TEOS | HCl/TEOS | Temp. (°C) | Tiempo (h) |
| SBA-3op1 | 0.07 | 9 | 35 | 24 |
| SBA-3op2 | 0.10 | 10 | 40 | 12 |
| SBA-3op3 | 0.16 | 9 | 45 | 12 |

| RESULTADOS OBTENIDOS | | | |
|----------------------|--------------------------|------------------------|-------------|
| | SBET (m ² /g) | Diámetro de poros (nm) | Intensidad* |
| SBA-3op1 | 1220 | 1.99 | 11800 |
| SBA-3op2 | 1330 | 2.10 | 13500 |
| SBA-3op3 | 1175 | 2.03 | 12300 |

*Unidades normalizadas para la señal de DRX correspondiente al indica de Miller [100].

El mejor material obtenido a partir de la optimización de las condiciones de síntesis, SBA-3op2. La Figura 7a muestra el difractograma de la muestra SBA-3op2, donde se observan tres picos característicos de la estructura hexagonal SBA-3: el primer pico, el de mayor intensidad, corresponde al plano hkl [100], en $2\theta = 2,88$; el segundo y tercer pico, de menor intensidad, ubicados en $2\theta = 4,87$ y $5,55$ corresponden a los planos [110] y [200] respectivamente. Las imágenes TEM indican que los poros de la estructura del material SBA-3op2 tienen $2,1$ nm de diámetro promedio (Fig. 6c).

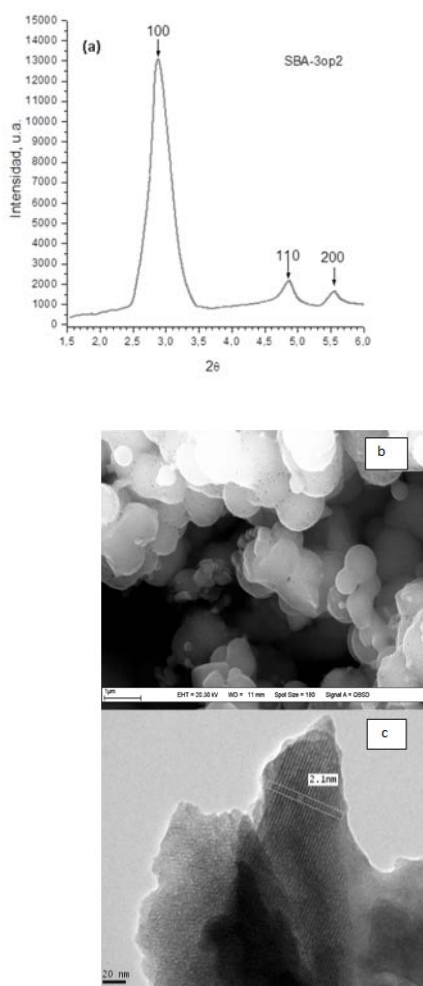


Figura 6: (a) XRD (b) SEM y (c) TEM para el material SBA-3op2.

4. Conclusiones

En este estudio, se aplicó el diseño de experimentos para optimizar las condiciones de síntesis del material nanoestructurado SBA-3. Sobre el material obtenido bajo estas condiciones, se analizó por DRX y se observó un pico correspondiente al plano [100] y otros dos

picos a mayor ángulo indexados a los planos [110] y [200].

De acuerdo a la metodología estadística aplicada en este trabajo, los factores de mayor influencia en la obtención de una estructura mesoporosa tipo SBA-3 altamente ordenada son las relaciones molares CTAB/TEOS y HCl/TEOS, y la temperatura de síntesis.

5. Agradecimientos

JC, MLM, ARB y OAA investigadores CONICET; MVP y LPR becarios CONICET. Los autores agradecen CONICET Argentina, PIP CONICET 11220120100218CO. 2014 -2016.

6. Referencias

1. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, K. Kato, *Bull Chem Soc Jpn.*, 63 (1990) 988-992.
2. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710-712.
3. Chiola, V., Ritsko, J. E. & Vanderpool, C. D. US Patent 3 556 725. (1971).
4. J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Higgins, J. Schlenker. *J Am Chem Soc*, 114(1992)10834-10843.
5. C. Kresge, M. Leonowicz, W. Toth, J. Vartuli, J. Beck. *Nature*, 359(1992) 710-712.
6. J. Patarin, B. Lebeau, R. Zana, *Curr. Opin. Colloid Int.*, 7 (2002) 107-115.
7. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024-6032.
8. P.A. Albouy, A. Ayril, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3391- 3397.
9. J.S. Lee, S.H. Joo, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 1156-1157.
10. G.E.P. Box, K.B. Wilson, *J. of the Royal Statist. Socie. Series B*, 13 (1951) 1-45
11. R.A. Fisher, *The Design of Experiments*, 2nd ed., 32 (1937) 218-219
12. D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc, New York, 1991
13. S. Ferreira-Dias, A.C. Correia, F.O. Baptista, M.M.R. da Fonseca, *J. of Mol. Catal. B: Enzymatic*, 11 (2001) 699-711
14. O.A. Anunziata, A.R. Beltramone, J. Cussa, *Appl. Catal. A: General*, 270 (2004) 77-85

15. G. Du, Y. Yang, W. Qiu, S. Lim, L. Pfefferle, G.L. Haller, Appl. Catal. A: General, 313 (2006) 1-13
16. M. Sen, H.S. Shan, Electro jet drilling using hybrid NNGA approach, Robot.Comput. Integr. Manuf., 23 (2007) 17–24
17. O.A. Anunziata, A. Beltramone, M.L. Martínez, L. LópezBelon, J. Colloid Interface Sci., 315 (2007) 184–190
18. M.L. Martínez, M.V. Ponte, A.R. Beltramone, O.A. Anunziata. Mat. Lett., 134 (2014) 95-98
19. R.O. Kuehl, Design of Experiments, 2nd ed., Duxbury-Thomson Learning, Pacific Grove, 2000.