

Estudio de la influencia de la temperatura de síntesis y la concentración de surfactante en la síntesis de SBA-3

María V. Ponte, María L. Martínez, Marcos Gómez Costa, Oscar A. Anunziata y 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: mponte@scdt.frc.utn.edu.ar, mmartinez@scdt.frc.utn.edu.ar, oanunziata@scdt.frc.utn.edu.ar, abeltramone@scdt.frc.utn.edu.ar

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 la relación molar CTAB/TEOS. Condiciones de síntesis suaves (303 K) y adecuadas relaciones de surfactante/precursor de silicio conducen a un material mesoporoso con un ordenamiento regular hexagonal, característico de SBA-3 con elevada regularidad estructural.

Palabras claves: SBA-3; Condiciones de síntesis; Caracterización.

1. Introducción

Desde el descubrimiento de los materiales mesoporosos silíceos (1,2), una diversidad de estudios relacionados a sus síntesis y propiedades han sido publicados debido al gran interés por

aplicaciones en el campo de la adsorción, separación, catálisis y síntesis de materiales avanzados (3). La porosidad de un material se podría definir como la medida de sus espacios vacíos, esto es, de los poros que lo constituyen. La palabra “poro” proviene del término latino *pórus*, y éste a su vez del griego *πόρος* (*poros*), el cual significa paso- pasadizo - pasaje. Esta definición claramente permite imaginar el papel de un poro como un pasadizo o camino entre la superficie externa e interna de un sólido, permitiendo el paso de gases o vapores, dentro, a través o fuera del propio sistema poroso. Siendo así, es evidente que no sólo la forma o tamaño del poro en sí desempeñan un papel importante, sino que también son los átomos o moléculas de la estructura que comprenden este espacio los que son determinantes en algunos procesos, es decir sus características fisicoquímicas. Patarin y colaboradores (4), concluyeron que la formación de una estructura ordenada en los materiales mesoporosos depende tanto de los parámetros relacionados a la química específica y las interacciones químicas involucradas, como de las condiciones empleadas en las síntesis. A pesar de la importante bibliografía disponible, la mayoría de los estudios realizados se orientan a MCM-41, SBA-15, SBA-16, y muy pocos a SBA-3.

El material SBA-3 (Santa Barbara Amorphous-3) se sintetiza comúnmente con cationes de trimetil cetil amonio. El sistema de mesoporos está formado por arreglo hexagonal paralelo (grupo espacial $P6mm$) (5), con presencia de microporos (6,7) mostrando una gran capacidad de adsorción. El objetivo de este estudio fue analizar la influencia de los parámetros de síntesis (vía sol-gel), como temperatura y concentración de surfactante en las propiedades estructurales de SBA-3. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante XRD.

2. Sección experimental

Las muestras de SBA-3 fueron sintetizadas utilizando tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich) como fuente de silica y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Cicarelli) como surfactante. La solución de HCl (Cicarelli, 37%) se empleó para ajustar el pH de la síntesis. El procedimiento de síntesis seleccionado (8), se aplicó primero variando la temperatura y en luego la relación molar del

agente direccionador de estructura (CTAB/TEOS), cuyas relaciones molares y condiciones de síntesis se detallan en la tabla 1. En una síntesis típica, CTAB se disolvió en agua desionizada y acidificó con HCl. El TEOS se agregó mediante goteo a la solución acida de CTAB con continua agitación y temperatura elegida durante una hora. Posteriormente, el surfactante se eliminó mediante calcinación no oxidativa con flujo de N₂ y un caudal de 20 mL/min a 773 K por 5 h, seguido de calcinación oxidativa en mufla a 823K por 5 h más , y una rampa de temperatura de 5K/min.

Tabla 1. Variación de las Relaciones molares y temperaturas en la síntesis de SBA-3

Nomenclatura	T (K)	CTAB/TEOS	HCl/TEOS	H ₂ O/TEOS
SBA-3 1a	283	0.12	9.2	130
SBA-3 1b	293	0.12	9.2	130
SBA-3 1c	303	0.12	9.2	130
SBA-3 1d	323	0.12	9.2	130
SBA-3 1e	333	0.12	9.2	130
SBA-3 2a	303	0.06	9.2	130
SBA-3 2b	303	0.24	9.2	130

3. Resultados y discusión

Los análisis de rayos X se realizaron en el equipo Philips X'Pert PRO PANalytical bajo una radiación Cu K α ($\lambda = 0.154$ nm). Los difractogramas que se observan en la figura 1 corresponden a la variación de temperatura, mostrando la formación de una estructura ordenada y elevada

regularidad estructural a 303 K, cuando la temperatura se incrementa por encima o debajo de este valor, las señales características a (100) se corren a mayores ángulos y disminuyen su intensidad, indicando una menor regularidad estructural. Todas las muestras sintetizadas entre 293 K y 333 K indican estructura hexagonal ordenada, sin embargo la preparada a 283K denota una incipiente generación de núcleos, pero aun con alto grado de amorfismo.

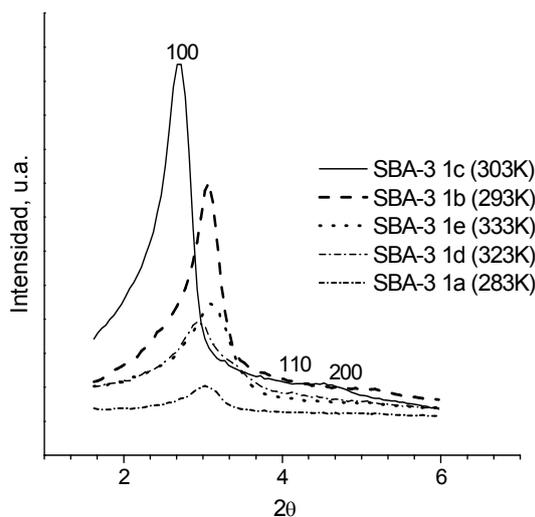


Figura 1. XRD de SBA-3 a diferentes temperaturas y relación CTAB/TEOS= 0,12

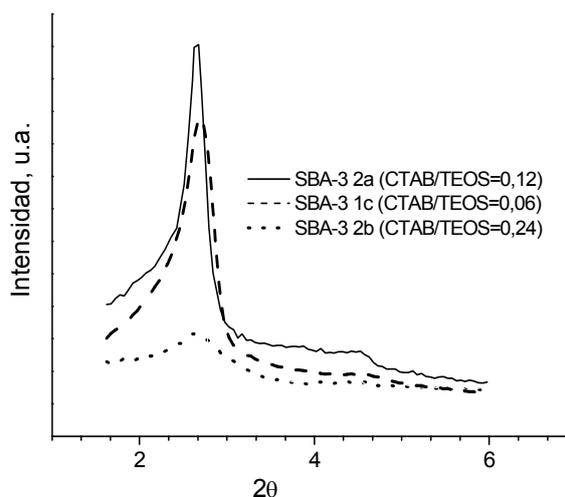


Figura 2. XRD de SBA-3 a diferentes relaciones molar CTAB/TEOS y a 303 K

Se varió la relación molar CTAB/TEOS a una temperatura de 303 K (Figura 2). Se observa que la relación CTAB/TEOS=0,12 genera una estructura ordenada hexagonal con mayor intensidad, lo que implica una mayor regularidad del sistema de mesoporos. Cuando las cantidades del surfactante disminuyen a la mitad (CTAB/TEOS=0.06) no se obtienen una estructuras ordenadas.

Por encima de CTAB/TEOS=0,12 (0,24), se obtiene un material adecuado, pero no mejora las características de la nanoestructura de SBA-3, respecto a su regularidad a corto ni a largo alcance.

4. Conclusiones

Con un control adecuado de la composición de reactantes y condiciones de síntesis, silicatos nanoestructurados, especialmente útiles como soportes y catalizadores del tipo SBA-3, se pueden sintetizar 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 a 303 K y la siguiente composición molar de reactantes: TEOS:CTAB:HCl:H₂O=1:0,12:9,2:130.

5. Agradecimientos

MLM, OOA, ARB, investigadores de CONICET y MVP, becaria doctoral CONICET. Los autores agradecen a CONICET Argentina, PIP N° 112-200801-00388 (2009-2013).

6. Referencias

1. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, K. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn. 63 (1990) 988.
2. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature 359 (1992) 710.
3. J. Patarin, B. Lebeau, R. Zana, Curr. Opin. Colloid In. 7 (2002) 107.
4. Patarin J, Lebeau B, Zana R. Recent advances in the formation mechanism of organized mesoporous materials. Curr Opin Coll Interface Sci 2002;7:107 –15.



5. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6032.
6. P.-A. Albouy, A. Ayrat, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3391.
7. J.-S. Lee, S.H. Joo, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 1156.
8. O.A. Anunziata, A. Beltramone, M.L. Martinez, L. López Belon, *J. Colloid Interface Sci.* 315(2007)184–190.