REVISTA MATÉRIA
V.23 N.02
ISSN 1517-7076 artículo e-12131, 2018

Síntesis de sílice mesoestructurada: determinación de las condiciones óptimas de extracción del templato

Synthesis of ordered mesoporous silica: determination of optimum conditions for template removal

Melisa Romina Serrano[1], Agustina María Pía Gramaglia Saracho.[2], Delicia Ester Acosta[1], Norberto Alejandro Bonini[3], Elio Emilio Gonzo[2], Mónica LilianaParentis[2]

[1]Instituto de Investigaciones para la Industria Química, UNSa -CONICET, Av. Bolivia 5150 Salta, Argentina. e-mail: roserrano1988@gmail.com, acostadely@gmail.com
[2]Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, Salta, Argentina.e-mail: agustinagramagliasaracho@gmail.com; gonzo@unsa.edu.ar, mparentis@unsa.edu.ar
[3]Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, Salta, Argentina.e-mail: bonini@exa.unsa.edu.ar

RESUMEN

Se sintetizó sílice mesoporosa a través del proceso sol-gel usando tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de sílice y bromuro de n-hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como agente director de la estructura. La eliminación del surfactante post-síntesis, se realizó mediante dos técnicas: calcinación con incrementos programados de temperatura hasta alcanzar los 550°C y extracción con solventes usando HCl/EtOH como solución extractora y modificando algunas variables experimentales, tales como la concentración del ácido, el volumen de solución extractora, la duración del tratamiento y el solvente empleado para realizar el lavado. Las muestras fueron caracterizadas por adsorción de nitrógeno, espectroscopia de IR y SEM.

Tanto la técnica de síntesis empleada como los procedimientos para eliminar el surfactante conducen a un material del tipo MCM-41. Mediante calcinación se obtienen materiales con un área superficial de 1100 m^2/g mientras que la extracción con HCl/EtOH conduce a disminuciones en el área superficial, atribuibles a la oclusión de los poros con material orgánico. La presencia de surfactante en las muestras fue determinada por FTIR.

Palabras clave: Sílice mesoporosa, MCM-41, técnica sol-gel, TEOS, CTAB.

ABSTRACT

Ordered mesoporous silica was synthesized by the sol-gel process using tetraethoxysilane (TEOS) as silica source and hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as structure directing agent. Post-synthesis surfactant removal was conducted by two techniques: calcination, with progressive increases in temperature up to 550 ºC and solvent extraction using HCl /EtOH as extracting solution. In the last mentioned technique, a few experimental variables were changed such as the acid concentration, the volume of extracting solution, the reflux time and the solvent employed for washing. The samples were characterized by N_2 adsorption, FTIR spectroscopy and SEM.

Both the synthesis technique used and the procedures to remove template lead to MCM-41 type material. Template extraction by calcination results in materials having a surface area of 1100 m^2/g. On the other hand, extraction with HCl/EtOH leads to decreases in surface area, attributed to occlusion of the pores with organic material. In both cases, monitoring surfactant traces in the samples was performed using FTIR.

Keywords: Mesoporous silica, MCM-41, Sol-gel technique, TEOS, CTAB.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales mesoporosos ordenados son actualmente objeto de un gran número de investigaciones en

Autor Responsable: Melisa Romina Serrano Fecha de envío: 01/08/2017 Fecha de aprobación: 16/10/2017

10.1590/S1517-707620180002.0465

campos que comprenden la catálisis, el intercambio iónico, la adsorción, la separación, o los sensores, entre otros [1]. Estudios recientes han demostrado que las matrices silíceas obtenidas por el método sol-gel pose en ciertas ventajas que permiten asegurar el control en la liberación de agentes terapéuticos contenidos en las mismas [2]. Dentro de estas se puede mencionar a MCM-41 que posee un arreglo hexagonal de mesoporos uniformes, cuyo diámetro de poros puede variar entre los 2 a 6 nm, dependiendo de las condiciones de síntesis. Posee un área superficial de alrededor de 1000 m^2/g. Los surfactantes comúnmente utilizados para su síntesis son cloruros o bromuros de alquil-trimetil-amonio con cadenas entre 8 y 20 átomos de carbono, con algún grupo polar en un extremo [3].

Esta contribución preliminar, se centra en el estudio de la eliminación del surfactante buscando la mejor alternativa para su extracción, sin que la misma afecte las propiedades del soporte, tales como el área superficial y el volumen de poros. Para una etapa posterior se proyecta el encapsulamiento de fármacos en el soporte inerte, para ser empleado como sistema de suministro de medicamentos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

La síntesis del sólido mesoestructurado se llevó a cabo empleando tetraetoxisilano (TEOS) (Merck > 98%) como fuente de sílice, n-hexadeciltrimetilamonio (CTAB) (Fluka, 98%) como agente director de la estructura, hidróxido de amonio (Anedra, solución acuosa al 25%p/p) como catalizador y agua destilada. Para la remoción del surfactante se utilizó, en algunos casos, una solución de HCl (Cicarrelli, 30,0-34,0%) y etanol (Merck, 99.9%). Los reactivos fueron utilizados sin realizar una purificación adicional.

2.2Síntesis

El procedimiento empleado para la síntesis fue aquel reportado por GRÜN *et. al.* [4], empleando bromuro de n-hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como templato. 0,025 moles de CTAB se disuelven en 400 ml de agua destilada. Se agregan 35,5 ml de hidróxido de amonio (25%p/p). Se agita durante 10 minutos y posteriormente se añade lentamente por goteo 0,17 moles de tetraetoxisilano (TEOS).

La mezcla resultante, de composición molar TEOS:CTAB:NH_3:H_2O 1:0,15:2,8:141,2, se agita durante una hora. La solución se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 90°C durante 12 horas.

El surfactante se remueve del material mesoporoso mediante una extracción con solvente, para lo cual se coloca 1g de muestra en 30 ml de una solución de HCl/Etanol absoluto (1,25 %v/v). Se mantiene en reflujo durante 4 horas, se filtra, lava con agua destilada y seca a 90°C durante 12 horas. A fin de seleccionar las condiciones de extracción y siguiendo idéntico procedimiento se modifican las siguientes variables experimentales: concentración de HCl en etanol (1.25, 2.5 y 5 %v/v), volumen de solución extractora (30, 50 y 150 ml/g muestra), tiempo de reflujo (4 y 8 h) y el solvente empleado para el lavado (agua, etanol).

Alternativamente, se realiza la extracción del templato mediante calcinación. La muestra se somete inicialmente a una temperatura de 300°C durante 15 horas, luego se incrementa la temperatura a 450°C, alcanzada la cual se mantiene durante 3 horas. Finalmente se lleva a 550°C durante 6 horas.

2.3 Caracterización

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 fueron realizadas en un sortómetro Micromeritics ASAP-2020. La superficie específica fue determinada a través del método BET, empleando los datos de adsorción, en un rango de presiones relativas entre 0,05 y 0,35. Las distribuciones de tamaños de poros fueron determinadas empleando el método BJH y el volumen específico según la regla de Gurvich. El seguimiento del templato en las muestras se realizó a través de FTIR. Los espectros de IR fueron obtenidos con un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum GX-FTIR. Se obtuvieron los espectros de transmisión de las muestras diluidas en KBr y prensadas a 2 Tn/cm^2. Las imágenes SEM fueron obtenidas en un Microscopio JEOL JSM – 6480 LV, que opera a 15 kV. Las muestras fueron previamente metalizadas y cubiertas con un film de grafito.

3. RESULTADOS

El procedimiento de síntesis empleado, reportado por GRÜN *et. al*. [4], conduce a la obtención del material mesoestructurado MCM-41.

En la tabla 1 se muestra la variación de las propiedades texturales del soporte (S_{BET} y D_p) con la modificación de las condiciones experimentales empleadas para realizar la remoción del surfactante, ya sea por extracción con solvente como por calcinación.

Así, puede verse que la muestra calcinada a 550ºC presenta una superficie específica de 1100 m^2/g.Por otra parte, la extracción del surfactante con solución HCl/Etanol, con una concentración del 1,25% v/v de HCl, conduce a una superficie específica de 500 m^2/g, que dista de aquella exhibida por la muestra calcinada y de aquellas reportadas en la literatura para estos materiales. Esta tendencia parece acentuarse al incrementar la concentración de HCl en la solución extractora (Figura 1).

Tabla 1: Variación de la S_{BET} y D_p en función de las condiciones para la extracción del templato.

MUESTRA	CONDICIONES EXPERIMENTALES	$S_{BET}(m^2/g)$	$D_P(nm)$
MUESTRAS EXTRAÍDAS			
M-8	30ml solución extractora /g muestra 1,25%v/v HCl en etanol 4 hs reflujo Lavado con agua	509	2,4
M-8a	Doble Extracción (1)	397	1,9
M-9	2,5%v/v HCl en etanol (1)	445	1,9
M-10	5%v/v HCl en etanol (1)	288 248	1,8 y 2,6 -
M-11	50ml solución extractora /g muestra (1)	430	1,9
M-14	150ml solución extractora /g muestra (1)	395	-
M-13	150ml solución extractora /g muestra (1) 8 hs reflujo (1)	420	2,2
M-12	Lavado con etanol (1)	488	1,8
MUESTRAS CALCINADAS			
M-18	Calcinación a 550ºC	1100	2,4
M-8b	1º Extracción + Calcinación	1024	2,4

(1) Se explicita sólo la condición experimental modificada con relación a M-8.

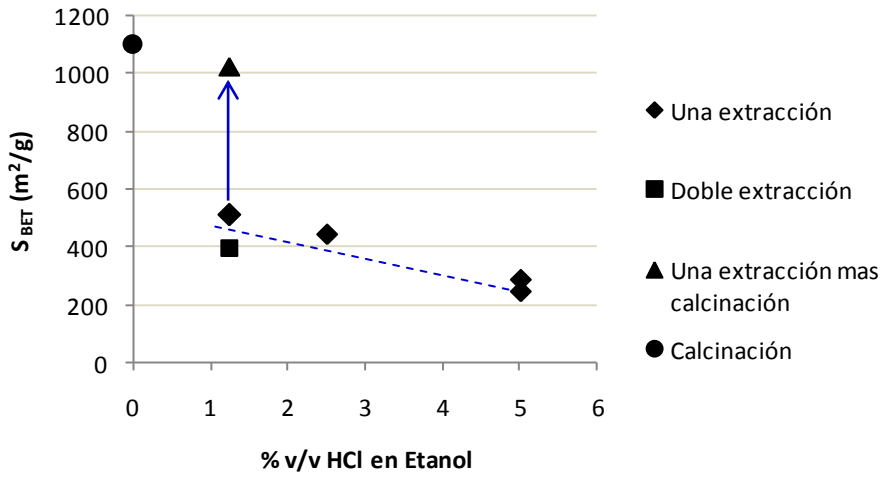

Figura 1: Variación de la superficie BET con las condiciones de remoción del surfactante.

Con el objeto de esclarecer los resultados obtenidos, se separó la muestra M-8 en dos fracciones, una de las cuales fue sometida a un nuevo proceso de extracción en similares condiciones (M-8a), en tanto que la segunda fue calcinada a 550 ºC (M-8b), observándose para la primera una superficie BET de 400 m^2/g, mientras que en el último caso se observa un incremento de la superficie al doble de su valor original.

El incremento del volumen de solución extractora por gramo de muestra, manteniendo constante la

concen erficiales (Figura 2).

mostra a de la superficie específica, a M-8 y M-13, tabla 1). Finalmen valores del área superficial.

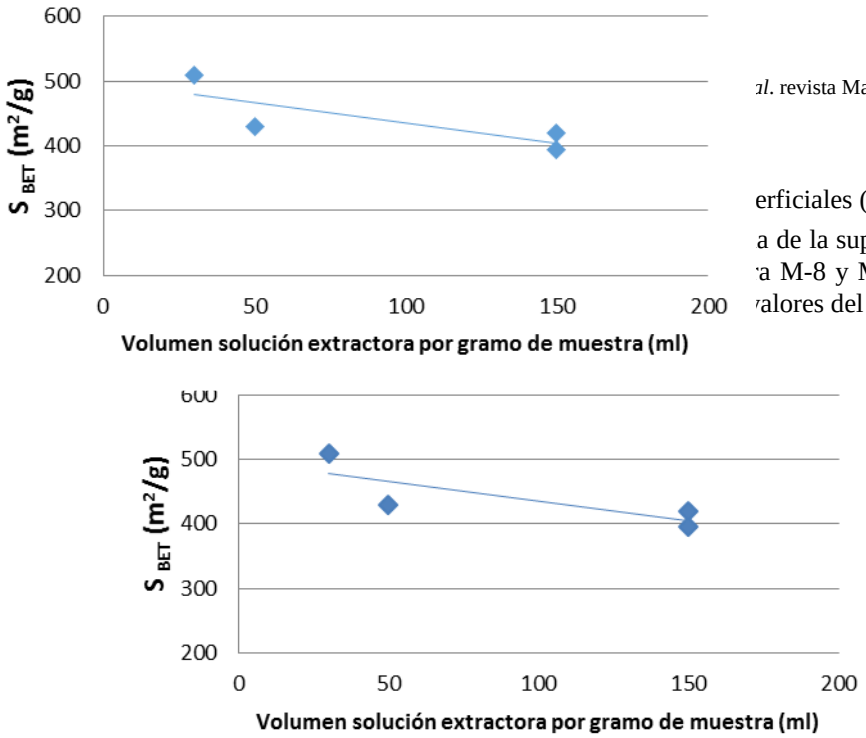

Figura 2. Variación de la superficie BET con el volumen de solución extractora.

BOVERI M.M. reportó que la extracción de CTAB de materiales del tipo MCM-41, con una disolución de HCl/Etanol con relación 10:100 v/v a temperaturas entre 25 y 80ºC y tiempos de reflujo entre 1 y 18 h, provoca la pérdida del orden estructural del sólido. Tras la extracción en condiciones más suaves, 1:100 v/v, a 70ºC y 16 h, pudo comprobar que la estructura mesoporosa se mantenía luego del tratamiento, exhibiendo superficies específicas elevadas (~1100 m^2/g) [8]. En el presente trabajo la estructura mesoporosa se mantiene inalterada en las muestras extraídas en diversas condiciones, no obstante luego de la extracción se observa una disminución importante del área superficial y el volumen específico, comparados con los obtenidos tras la calcinación.

Esta observación puede atribuirse a que, durante el proceso de extracción, el surfactante es parcialmente eliminado del interior de los poros, por difusión, como consecuencia del gradiente de concentración que se establece entre el interior de los poros (donde se encuentra alojado) y la boca de los mismos en la superficie externa de las partículas de material mesoporoso. Posteriormente, durante la etapa de secado, se produce la evaporación del agua empleada para el lavado, con la consiguiente concentración de la sal de amonio cuaternaria y posterior precipitación, que conduce a la oclusión de una fracción de los poros del material.

A medida que se incrementa la concentración de HCl en la solución extractora, el incremento de la concentración de ión Cl^-, disminuye aún más la solubilidad de la sal, observándose una caída de la superficie específica.

Esta situación puede subsanarse efectuando subsecuentes extracciones, con seguimiento del área superficial del material luego de cada etapa. Por otra parte, un incremento del tiempo de lavado, que permita la difusión de grandes cantidades de la sal de amonio contribuiría a la remoción de la misma del interior de los poros.

La hipótesis planteada se verifica con el ensayo realizado sobre la muestra M-8, la cual fue sometida al proceso de calcinación luego de la 1º extracción, mostrando un incremento de la superficie específica de 509 m^2/g a 1024 m^2/g, como consecuencia de la eliminación de trazas de templato que permanecen en los poros del sólido mesoestructurado.

El seguimiento de la cantidad de templato presente en las muestras se realizó a través de espectroscopia FTIR, mediante la observación de las bandas a 2916 y 2852 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico respectivamente, de enlaces C-H de grupos CH_3 y CH_2 [5]. Puede observarse, en el espectro a) correspondiente al material con templato, que la intensidad de las mismas es notable, mientras que luego de realizada la primera extracción (espectro b) la intensidad disminuye considerablemente. Después de la segunda extracción (espectro c), las bandas desaparecen, no obstante los valores de superficie específica determinados indican que trazas del material orgánico permanecen en el interior de los poros.

El surfactante presenta a su vez bandas a 1486 y 1462 cm^{-1} que se asignan a vibraciones de estiramiento de enlaces C-C y de deformación en el plano de C-H respectivamente. Finalmente, las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-N de la sal de amonio cuaternaria originan la banda a 1223 cm^{-1} [5].

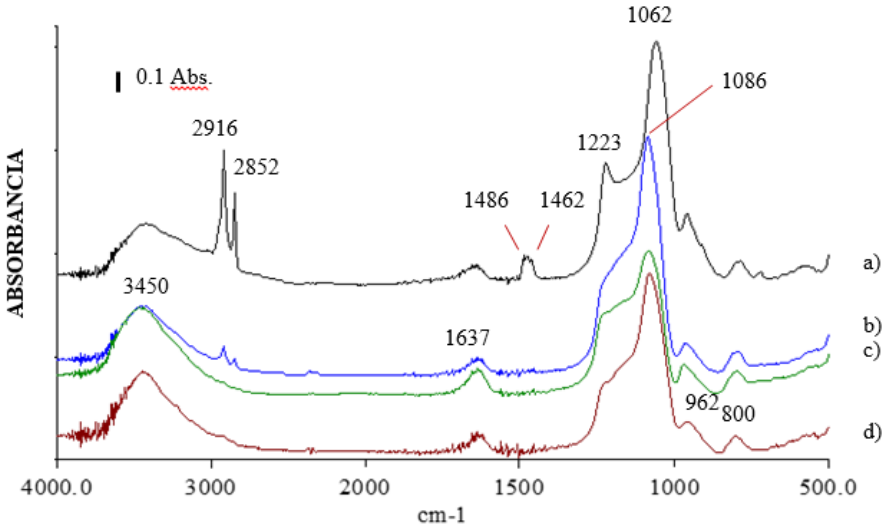

Figura 3: a) MCM-41 com templato, b) MCM-41 una extracción, c) MCM-41 doble extracción, d) MCM-41calcinada.

No se observa la presencia de bandas asignadas al templato en el espectro de la muestra sometida a calcinación (espectro d).

En la misma figura pueden observarse las bandas características de sílice a 1086 cm^{-1} atribuida a vibraciones de estiramiento asimétrico de enlaces Si-O-Si (espectros b, c y d), la cual se desplaza a 1062 cm^{-1}, como consecuencia del solapamiento con las bandas de CTAB (espectro a). Por último, la banda a 962 cm^{-1} corresponde a vibraciones del enlace Si-OH y el pico a 800 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento simétrico de enlaces Si-O-Si [6].

La figura 4 muestra las isotermas de adsorción de N_2 y la distribución de tamaño de poros de las muestras M-8a, M-8b y M-18. Todas las muestras presentan isotermas de tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [7], características de los materiales mesoporosos, con una primera región de condensación en microporos (despreciable) a bajas presiones relativas (I) seguida de una región de adsorción multicapa sobre la superficie mesoporosa (II), una región de condensación capilar en el interior de los mesoporos primarios uniformes (III), finalizando con la adsorción sobre la superficie externa (IV) [8]. La condensación capilar presenta una histéresis en las ramas de adsorción y desorción. La región (III) se encuentra muy definida en el caso de la muestra M-18 y se limita a un rango más estrecho de valores de P/P_0, comprendido entre 0.25 a 0.35. Asimismo puede observarse que la muestra con doble extracción posee el menor volumen de poros específico (0.24 cm^3/g), a esta le sigue la muestra que posee una extracción seguida de calcinación (0,58 cm^3/g) y finalmente la muestra calcinada es la que presenta el mayor volumen de poros (0,84 cm^3/g).

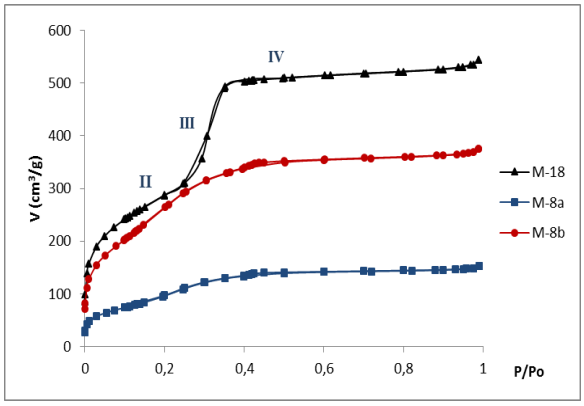

Figura 4: Isotermas de adsorción y desorción de las muestras MCM-41sin templato.

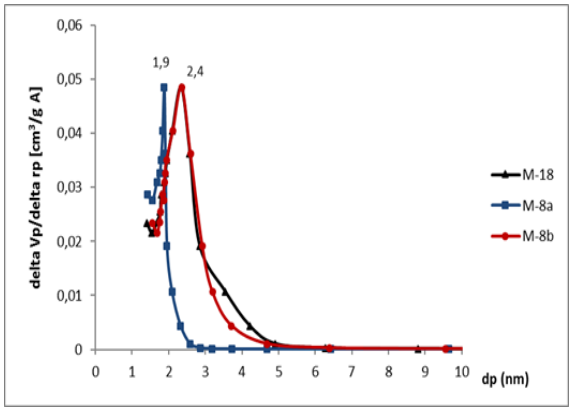

Figura 5: Distribución de tamaño de poro de las muestras MCM-41sin templato.

El bajo volumen específico de la muestra extraída (0.24 cm^3/g) permite corroborar la presencia de material en el interior de los poros, comparativamente con las muestras calcinadas.

La muestra que posee doble extracción de templato presenta una distribución de diámetro de poros angosta, con un máximo a 1,9 nm, mientras que las sometidas a calcinación muestran un ensanchamiento en la distribución de tamaño de poros y un desplazamiento del máximo a 2,4 nm. En concordancia con lo observado en relación al volumen específico de la muestra M-8a, la misma presenta el menor diámetro medio de poros.

El análisis de α–plot [9] revela un predominio de mesoporos en las tres muestras analizadas. Así, la muestra calcinada a 550ºC (M-18) y la sometida a extracción seguida de calcinación (M-8b) presentan un volumen de microporos muy bajo, en tanto que en la muestra con doble extracción (M-8a) el mismo es nulo. Estos resultados se correlacionan muy bien con aquellos obtenidos al aplicar la regla de Gurvich, la que permite determinar un volumen total de poros aproximadamente igual al correspondiente a los mesoporos.

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) de la muestra calcinada se presentan en la Figura 6. Las mismas permiten examinar la morfología y tamaños de las partículas nanométricas obtenidas. Así, pueden observarse partículas globulares, con una distribución de tamaños que oscilan entre 300 y 500 nm, predominando aquellas de alrededor de 360 nm.

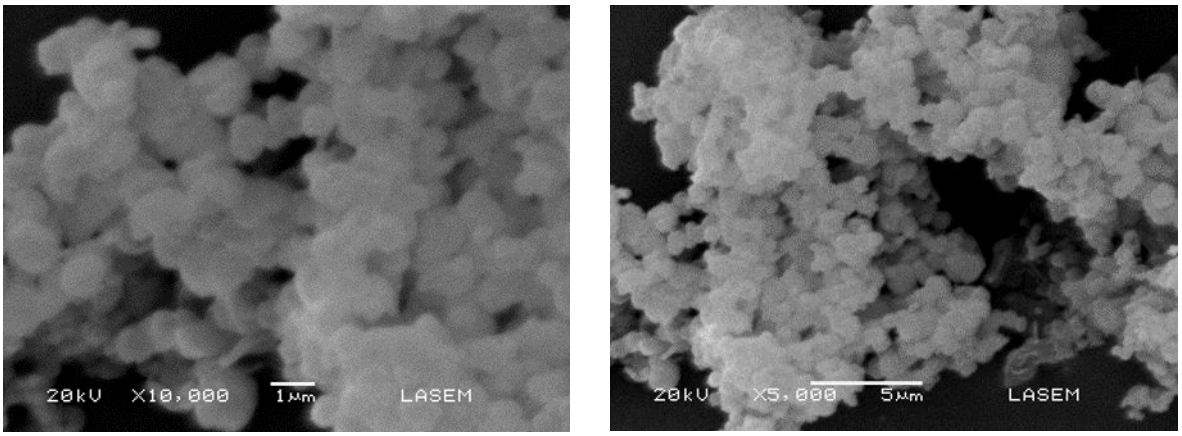

Figura 6: Micrografías SEM de la muestra MCM-41 calcinada (M18) con amplificación: a) x10000 y b) x5000.

4. CONCLUSIONES

La técnica de síntesis empleada conduce a la obtención de materiales mesoestructurados de tipo MCM-41 cualquiera sea el método de eliminación del surfactante empleado.

En cuanto a la naturaleza del tratamiento de eliminación del agente director de estructura, la extracción con solución acidulada de etanol requiere de sucesivas etapas de extracción y lavado a fin de lograr superficies específicas elevadas. Presenta la ventaja de permitir la recuperación del agente director de estructura, que posee un costo elevado.

La extracción del surfactante por calcinación conduce a superficies específicas de alrededor de 1000 m^2/g y volúmenes de poros elevados, asegurando así las propiedades de textura superficial requeridas para la utilización del soporte como sistema de suministro de medicamentos. No obstante, resulta poco apropiado para trabajar con grandes cantidades de material.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta (CIUNSa) por el soporte económico recibido bajo la financiación de los proyectos de investigación N° 2176 y Nº 1983/2, este último incluido en el programa N° 1983.

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] KRESGE, C.T., LEONOWICZ, M.E., ROTH, W.J., *et al*., "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Nature*, v. 359, pp. 710-712, Oct. 1992.

[2] VALLET-REGÍ, M., RÁMILA, A., DEL REAL, P.P., *et al*., "A new property of MCM-41: Drug delivery system", *Chemistry of Materials*, v. 13, n. 2, pp. 308-311, Feb. 2001.

[3] BECK, J.S., VARTULI, J.C., ROTH, W. J., *et al*., HIGGINS, J.B., SCHLENKER, J.L. "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", *Journal of the American Chemical Society*, v.114, n.27, pp.10834-10843, Dic. 1992.

[4] GRÜN, M., UNGER, K.K., MATSUMOTO, A., *et al*., "Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, n. 2-3, pp.207-216, Feb. 1999.

[5] ROEGES, N.P.G. "*A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*", Chichester, Wiley, 1994.

[6] CUESTA ZAPATA, P.M., NAZZARRO, M.S., GONZO, E.E., *et al*., "Cr/SiO_2mesoporous catalysts: Effect of hydrothermal treatment and calcination temperature on the structure and catalytic activity in the gas phase dehydration and dehydrogenation of cyclohexanol"; *Catalysis Today*, v. 259, pp. 39–49, May. 2015.

[7] SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., *et al*., "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, pp. 603-619, 1985.

[8] BOVERI, M.M., *Catalizadores sólidos ácidos para la síntesis de surfactantes*, Tesis de D. Sc., Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, 2012.

[9] ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K., *et al*., *Adsorption by Powders and Porous Solids*, New York, Elsevier Ltd, 2014.