

Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos MCM-41 empleando biotemplates

Ma. Andrea Tavella

INCAPE (Instituto de Investigaciones de Catálisis y Petroquímica) – FIQ – UNL.

Área: Ciencias Exactas

Sub-Área: Química

Grupo: X

Palabras claves: Espectroscopia FTIR, almidón, Termogravimetría.

INTRODUCCIÓN

Los materiales porosos se clasifican según la IUPAC, en (i) microporosos, diámetro de poro inferior a 2 nm; (ii) mesoporosos, diámetro de poro entre 2 y 50 nm, y (iii) macroporosos, diámetro de poro superior a 50 nm.

En catálisis ambiental, las zeolitas (aluminosilicatos cristalinos microporosos) fueron objeto de numerosos estudios debido a su elevada estabilidad térmica y química a altas temperaturas. Sin embargo, en la última década diversas líneas de investigación focalizaron su interés en aumentar el tamaño de los poros, con el fin de mejorar la difusión de moléculas reactivas voluminosas hacia los centros activos.

En este sentido, un gran avance se originó en 1992, cuando la Mobil Research and Development Corporation reportó la síntesis de materiales mesoporosos MCM-41, MCM-48 y MCM-50, con superficies específicas entre 500 y 1300 m²·g⁻¹ y tamaños de poros entre 2 y 10 nm.

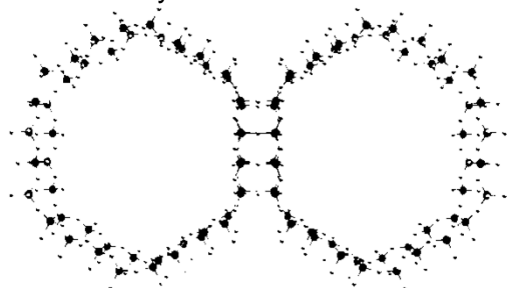


Fig. 1: Estructura del material MCM-41.

En particular, la estructura de la sílice MCM-41 (**Fig. 1**) está constituida por una red hexagonal de poros cilíndricos unidireccionales bien definida, donde la síntesis se lleva a cabo mediante la interacción entre una fase inorgánica y otra micelar de naturaleza orgánica.

Los agentes precursores de la estructura o surfactantes se caracterizan por ser moléculas con carácter anfifílico.

Las micelas del surfactante orgánico se usan como agentes directores de la estructura, alrededor de las cuales se organizan las especies inorgánicas, normalmente silicatos, presentes en la mezcla reaccionante. Al extraer el componente orgánico, queda el sólido inorgánico con un arreglo hexagonal de poros.

Los surfactantes o templates comúnmente empleados en la síntesis de materiales mesoestructurados se pueden clasificar en función de la naturaleza del grupo polar. Entre los más usados comercialmente se encuentran el bromuro de n-hexadeciltrimetilamonio (C₁₆TMABr) [Kresge y col. (1992)]. Por otro lado, es conocido que el almidón es utilizado como estructurante en diferentes aplicaciones, entre ellas, la generación de nanopartículas altamente dispersas y con una distribución de tamaño estrecho.

OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es el estudio de la síntesis del soporte MCM41, mediante el empleo de un surfactante económico y natural como es el almidón soluble,

Proyecto: PICT 2014-2445 "Materiales mesoporosos estructurados para la eliminación de CO y CO₂ durante procesos de generación de H₂".

Director del proyecto y pasante: Soledad Aspromonte

que representa un recurso natural renovable, no tóxico, inofensivo, biodegradable y amigable con el medio ambiente.

METODOLOGÍA

Síntesis de MCM-41 con surfactante comercial C₁₆TMABr (MCM-ctma)

El sustrato mesoporoso MCM-41 se sintetizó en forma esférica según la metodología empleada por Szègedi y cols. (2004). Para ello, se utilizó: bromuro de n-hexadeciltrimetilamonio (C₁₆TMABr); tetraetilortosilicato (TEOS), como fuente de silicio; Etanol (EtOH) y una solución de hidróxido de amonio (NH₄OH) 29 % p/p (**Fig.2**).

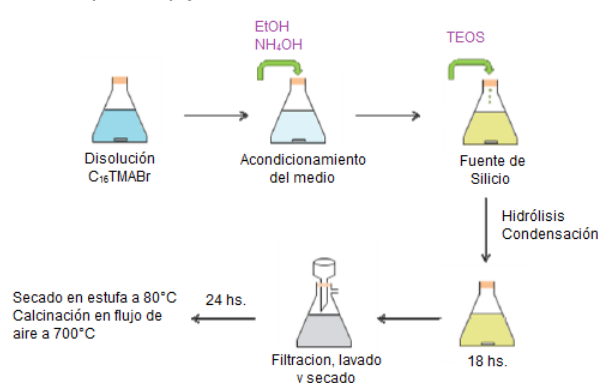


Fig. 2: Esquema de la síntesis de MCM-ctma.

La síntesis se realizó a 25°C y bajo agitación continua durante 18 h. El sólido tiene la siguiente composición molar: TEOS:0,3C₁₆TMABr:11NH₃:144 H₂O:58EtOH.

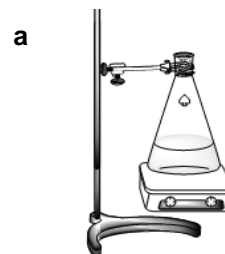
El sólido final se obtuvo mediante filtración en vacío, con posteriores lavados hasta alcanzar pH neutro. Luego, las muestras se secaron durante 24 horas a 80 °C y, por último, se calcinaron en flujo de aire a 5 °C·min⁻¹ hasta 700 °C para alcanzar la eliminación total del surfactante.

Síntesis de MCM-41 con almidón soluble (MCM-alm)

En esta etapa se siguieron dos protocolos de síntesis, en los cuales se emplearon los mismos reactivos mencionados anteriormente y almidón soluble como surfactante.

➤ Protocolo 1: MCM-alm(1)

Se disolvió 1,8 g de almidón soluble en 38,4 ml de agua a 25°C y agitación continua. Luego, se agregó 48 g de etanol absoluto y 11,8 g de NH₄OH 29 % p/p, y se mantuvo bajo agitación a 80 °C. A continuación, se adicionó 3,8 g de TEOS gota a gota, para evitar una rápida condensación de la fuente de Si. Posteriormente, la mezcla se mantuvo a 80 °C durante 18 h (**Fig. 3-a**).



➤ Protocolo 2: MCM-alm(2)

En este caso, se empleó otro dispositivo (**Fig. 3-b**) para evitar la evaporación del solvente con las mismas cantidades que en el protocolo 1. Para ello, se utilizó un refrigerante a reflujo conectado a un balón de dos bocas y sumergido en un baño de agua. El sólido final se obtuvo mediante centrifugación a 12000 rpm, con sucesivos lavados hasta alcanzar pH neutro.

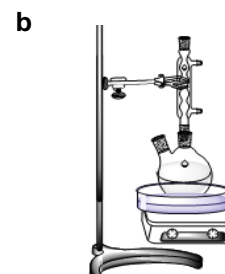


Fig. 3: (a) Protocolo 1 y (b) Protocolo 2.

Luego, ambas muestras se calcinaron en flujo de aire a 5 °C·min⁻¹ hasta 550 °C para lograr la eliminación del surfactante.

Caracterización fisicoquímica

Los soportes mesoporosos fueron caracterizados mediante Análisis Termogravimétrico

Proyecto: PICT 2014-2445 "Materiales mesoporosos estructurados para la eliminación de CO y CO₂ durante procesos de generación de H₂".

Director del proyecto y pasante: Soledad Aspromonte

(TGA), Difracción de Rayos X (DRX), Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

RESULTADOS

En la **Fig. 4-A** se muestran los difractogramas obtenidos para ambos estructurantes utilizados, observándose picos de difracción característicos. El surfactante comercial C_{16} TMABr muestra una estructura altamente cristalina con picos de difracción bien definidos en el rango 2θ entre 10 y 70°. En cambio, el almidón presenta una señal ancha y centrada en $2\theta = 23^\circ$, debido a una fracción amorfa, que contiene picos correspondientes a una estructura cristalina definida. En este sentido, es importante destacar que el C_{16} TMABr presenta una cabeza con carga positiva y una cola formada por una cadena hidrocarbonada que suele conformar la zona hidrófoba de la molécula. Por el contrario, el almidón soluble (biotemplate) es una mezcla polimérica de moléculas de amilosa y amilopectina, ambas formadas por unidades de glucosa. En el caso de la amilosa, las unidades de glucosa están unidas entre sí por enlaces $\alpha(1-4)$ lo que da lugar a una cadena lineal, polar e hidrofílica y amorfa que se observa en el difractograma. En cambio, la amilopectina, se caracteriza por ramificaciones debidas a enlaces $\alpha(1-6)$, siendo insoluble en agua, de carácter apolar y cristalina.

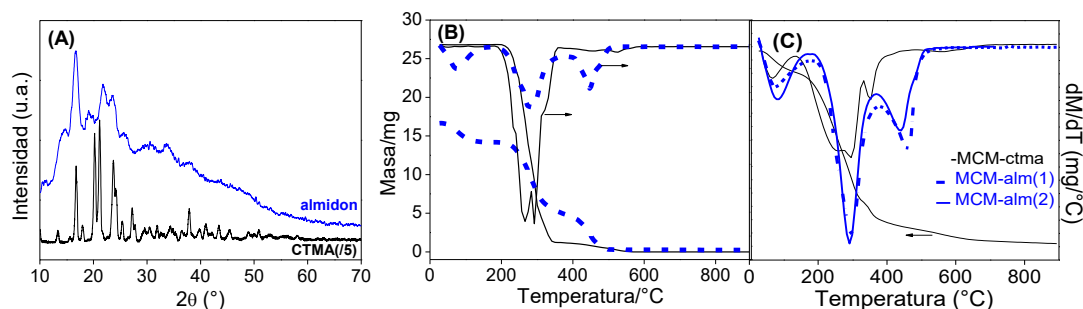


Fig. 4: Resultados obtenidos por (A) DRX y TGA para (B) los surfactantes y (C) las muestras MCM41 frescas.

Los análisis termogravimétricos de los surfactantes empleados como así también de los sólidos sintetizados se muestran en la **Fig. 4-B y 4-C**.

La primera de las señales a 100°C se debe a pérdida por evaporación del agua ocluida en el material. La pérdida de masa observada por encima de los 200°C corresponde a la descomposición del surfactante. Finalmente, para ambos materiales se alcanza la eliminación completa de las especies de surfactante a 550°C.

En cambio, los análisis termogravimétricos de los sólidos MCM41 frescos (**Fig. 4-C**) mostraron que la señal correspondiente a la eliminación del surfactante se desplaza hacia mayores temperaturas, indicando una fuerte interacción del template con la estructura.

En el caso de la muestra MCM-ctma, a diferencia de las sintetizadas con almidón soluble, presenta una pequeña contribución adicional (0,15%) por encima de 550°C. Por lo tanto, el empleo de un surfactante natural facilita la calcinación a una menor temperatura (550°C) en comparación con el C_{16} TMABr comercial (700°C).

Mediante FTIR se determinaron los grupos funcionales de la estructura y se comprobó la eliminación completa de los agentes estructurantes ocluidos en el interior de la estructura mesoporosa silícea (**Fig. 5**). En la región espectral entre 1500 y 450 cm^{-1} aparecen bandas vibracionales correspondientes a los grupos Si-O-H de los sólidos.

Las bandas a 1082 y 804 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del estiramiento asimétrico ($\nu^{\text{as}}_{\text{SiO}}$) y simétrico ($\nu^{\text{s}}_{\text{SiO}}$) del enlace Si-O, respectivamente. Además, las señales a 975 y 472 cm^{-1} se deben a las vibraciones del estiramiento asimétrico ($\nu^{\text{as}}_{\text{SiO}^-}$) y la flexión (ρ_{SiO^-}), respectivamente; de los grupos Si-O⁻ superficiales o terminales. La banda a 1242 cm^{-1} se debe a la vibración del estiramiento asimétrico de los puentes Si-O-Si.

Por otro lado, se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de barrido (SEM), para determinar la morfología de las muestras sintetizadas (Fig. 6).

Los materiales MCM41 puramente silíceos preparados con C₁₆TMABr mostraron agregados en forma de esferas, con un tamaño promedio 700 nm. Al analizar diferentes regiones se observó una distribución heterogénea en el tamaño de las partículas esféricas.

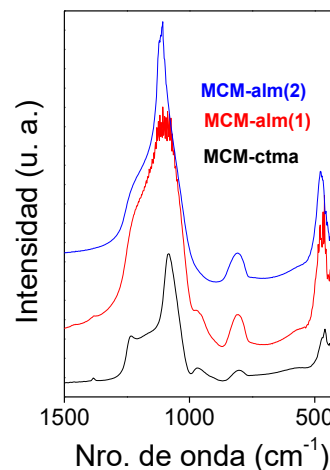


Fig. 5: Resultados FTIR.

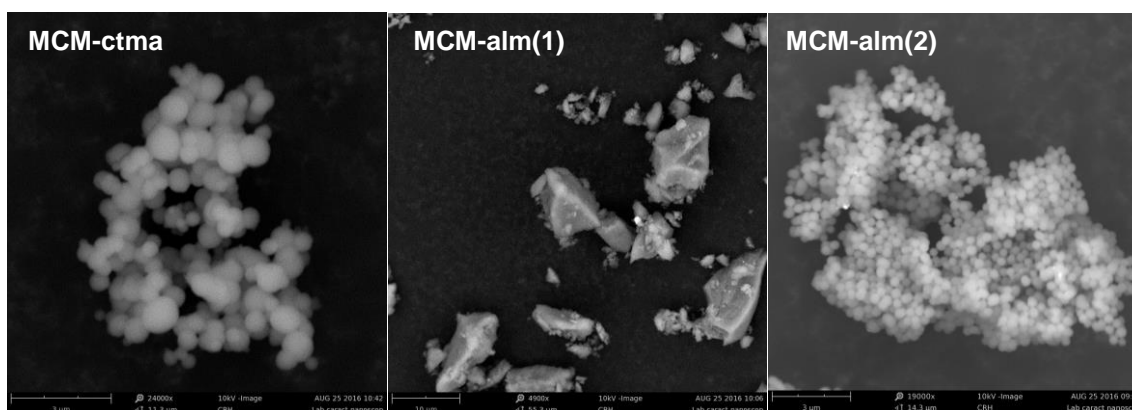


Fig. 6: Microscopías SEM obtenidas para las muestras calcinadas.

La forma de las partículas depende de la temperatura y la concentración de los agentes tensoactivos. Cuando la concentración del template está entre la concentración micelar crítica (c.m.c.), 0,1% p/p [H₂O, 25°C] y 2% p/p, se pueden formar micelas esféricas, mientras que, cuando es superior, se forman micelas en forma de bastón. A través del protocolo 1 se obtuvieron aglomerados sólidos de tamaño por encima de 1 μm , con bordes bien definidos. En cambio, mediante el protocolo 2 se obtuvieron esferas con un diámetro promedio de 300 nm, con una distribución más homogénea que cuando se emplea el surfactante comercial.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T. W., Olson D. H., Sheppard E. W., Mccullen S. B., 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 114 10834-10843
- Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J. and Beck J. S., 1992. *Nature*, 359 710.
- Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J. y Siemieniewska T., 1985. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.*, 57 603-619
- Szégedi, Kónya Z., Méhn D., Solymár E., Pál-Borbély G., Horváth Z. E., Biró L. P., Kiricsi I., 2004. Spherical mesoporous MCM-41 materials containing transition metals: synthesis and characterization, *Appl. Catal. A: Gen.* 272 257-266.
- Zhou W., Klinowski J., 1998. The mechanism of channel formation in the mesoporous molecular sieve MCM-41, *Chem. Phys. Lett.* 292 207-212.