



Encuentro
de Jóvenes
Investigadores

ANÁLISIS Y OBTENCIÓN DE MORFOLOGÍAS EN EL MATERIAL MICRO-MESOPOROSO SBA-15

De Martino, Malena

Facultad de Ingeniería Química, UNL

Directora: Tiscornia, Inés

Área: Ingeniería

Palabras claves: materiales mesoporosos, síntesis, SBA-15

INTRODUCCIÓN

La SBA-15 es un silicato no cristalino con estructura micro-mesoporosa, sintetizado a partir de un surfactante no iónico polimérico y una fuente de sílice (tetraetilortosilicato) en un medio ácido. El material presenta gran estabilidad química, térmica, hidrotérmica y mecánica, además de una estructura mesoporosa ordenada con elevados tamaño y volumen de poro, junto a una alta área superficial [1]. Es de gran interés como soporte de fases activas para diferentes reacciones catalíticas, adsorción de moléculas, liberación controlada de fármacos, entre otros usos. En particular, y con la modificación de algunas variables de síntesis, la SBA-15 permite ajustar sus propiedades texturales (área superficial, volumen y diámetro de poro) y morfológicas, obteniéndose diferentes formas de partículas [2]. En este trabajo se analizan diversas metodologías de síntesis de SBA-15 para su posterior aplicación en dos líneas de investigación, la preparación de catalizadores estructurados y la liberación de un fármaco.

OBJETIVOS

Obtener diferentes morfologías de SBA-15 a partir del estudio y modificación de las variables de síntesis. Verificar y conocer su estructura porosa y propiedades texturales principalmente a partir de técnicas de caracterización adecuadas para estos materiales.

METODOLOGIA

Síntesis de materiales. Se llevaron a cabo a través del método hidrotermal.

Título del proyecto: Tratamiento integral de efluentes gaseosos mediante el desarrollo de catalizadores y adsorbentes estructurados

Instrumento: PICT

Año convocatoria: 2019

Organismo financiador: ANPCyT

Director: Serra, Ramiro



De forma general, se comienza con la disolución completa del surfactante P123 en una solución ácida. Se agrega la fuente de sílice y bajo agitación y temperatura se realiza la etapa de maduración. Una segunda etapa de envejecimiento se lleva a cabo en estufa, bajo condiciones de tiempo y temperatura definidas. El material obtenido se filtra, se lava con abundante agua destilada y se seca en estufa. La obtención de la porosidad se logra en este protocolo con la calcinación en mufla, eliminando el surfactante.

En una primera metodología (M1), la relación molar de reactivos es 1TEOS:5,87HCl:194H₂O:0,017P123. La solución ácida en la que se disuelve el Pluronic P123, pH de 1,5, es obtenida con agua destilada y HCl. Se agrega el TEOS, y se lleva a 45°C por 7,5 h bajo agitación en placa. El envejecimiento se realiza con el paso a estufa a 80°C por 15,5 h. El material se filtra con vacío y se seca en estufa 24 h a 50°C. Sobre esta técnica, se analizaron la velocidad de incorporación de la fuente de sílice y la ausencia de agitación en la maduración, la que se realiza bajo las condiciones antes mencionadas pero en estufa.

Una segunda preparación (M2) presenta la relación molar de reactivos 1TEOS:5,87HCl:197H₂O:0,017P123. La disolución se lleva a cabo a 40°C con agitación, luego se agrega el TEOS y se continúa agitando durante 2 h. Finalmente se lleva a estufa durante 24 h a 90°C.

El tercer protocolo (M3) se realiza con una relación molar de reactivos 1TEOS:2,87HCl:45H₂O:0,014P123:0,023CTAB:7,13EtOH. En la disolución del P123 se agrega etanol a la solución ácida, una vez lograda se agrega el segundo surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio y luego la fuente de sílice manteniendo la mezcla en agitación durante 5 h a temperatura ambiente. El envejecimiento se realiza en estufa a 80°C 24 h.

Las etapas de filtrado, lavado y secado de los métodos M2 y M3 son idénticas a M1. La calcinación se realizó en mufla bajo dos condiciones diferentes.

Técnicas de caracterización. Se aplicaron las siguientes técnicas: microscopías electrónicas de barrido y de transmisión, donde se observan las diferentes morfologías y tamaños de partículas (SEM) así como el ordenamiento poroso y tamaño de poro (TEM); adsorción de N₂, se obtienen isotermas de adsorción-desorción que proporcionan información acerca del tipo de poros, su distribución de tamaños y volumen (método BJH), así como superficie específica del sólido; difracción de rayos X (XRD, a bajo ángulo), donde se obtiene información acerca de la estructura porosa del material.

RESULTADOS

A partir de las tres metodologías aplicadas se obtuvieron 4 morfologías bien definidas. En la Tabla 1 se detallan los mismos, incorporando el rendimiento del material respecto a la fuente de sílice (alrededor a 30 %) así como el porcentaje de masa perdida por calcinación, en un rango entre 40 y 50 %. Los porcentajes similares de pérdidas de masa permiten inducir, como una primera aproximación, la correcta obtención del material.

En una síntesis típica de SBA-15, las micelas de P123 en la solución ácida son esféricas. Cuando las especies de sílice comienzan a interactuar con ellas y se condensan, las micelas crecen y se alargan, favoreciendo la morfología de bastones-varillas cortas. Las fibras se obtienen por el alineamiento de las micelas debido al esfuerzo cortante producido por la

agitación, las micelas se fusionan continuando la condensación de sílice y formando los agregados de fibras largas.

Tabla 1. Materiales sintetizados, morfología y propiedades

Metodología	Morfología	Rendimiento* (%)	Pérdida de masa (%)	Área sup. (m ² /g)	Dp (nm)	Vp (cm ³ /g)
M1	Fibras	30	50	600-650	8,0	0,65-0,8
M1	Varillas	31	50	600	6,7	0,73
M2	Bastones	29	45	600	6,0	0,74
M3	Esferas	32	40	--	--	--

*Respecto a la masa de TEOS utilizada.

En las micrografías SEM (Fig. 1A y B), se observan las fibras (entrecruzadas, longitud 30-40 μm , espesor 5 μm) y varillas (2 μm de longitud), resultado de realizar el proceso de maduración en condiciones de agitación o reposo, metodología M1. Por otro lado, la velocidad de incorporación del TEOS no muestra influencia sobre la longitud de las partículas. El protocolo M2 presenta principalmente bastoncillos cortos (longitud 1 μm , espesor 200 nm) y partículas de sílice sin forma definida (presumiblemente no mesoporosas) (Fig. 1C) [3]. Por último, en la M3 las esferas (2 a 6 μm de diámetro) son logradas principalmente por la dirección del surfactante CTAB.

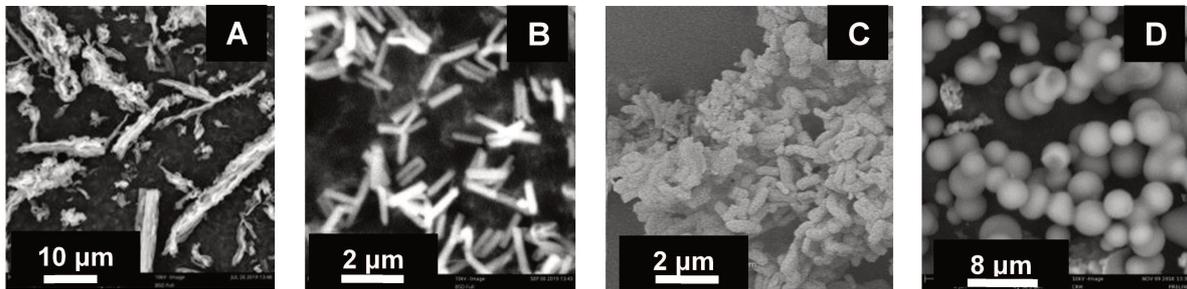


Figura 1. Micrografías SEM de SBA-15. A) fibras, B) varillas, C) bastones, D) esferas.

Las imágenes de TEM revelan los arreglos hexagonales ordenados de los mesoporos y además confirman la estructura bidimensional hexagonal del material.

En la Fig. 2 A se muestra una imagen frontal de los poros (en fibras), donde se aprecian la disposición hexagonal "panal de abeja". En la Fig. 2 B se aprecia la disposición de los poros paralelos (en varillas).

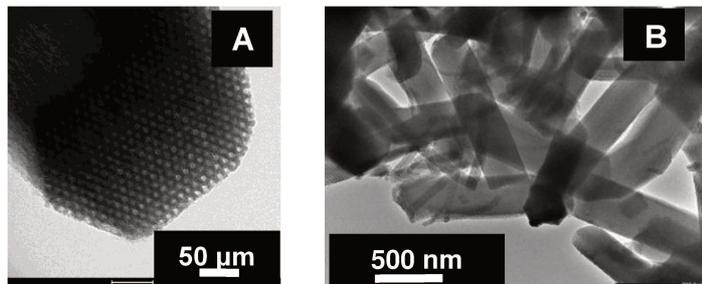


Figura 2. Imágenes TEM de SBA-15. A) fibras, B) varillas.

A los estudios microscópicos se suma el análisis de las propiedades texturales, en la Fig. 3A se observa la isoterma del material varillas, con la forma característica para estos sólidos

mesoporosos, Tipo IV. El rasgo distintivo de esta isoterma es su lazo de histéresis, el que se debe al proceso de llenado de los mesoporos, con ramas verticales paralelas, revelando poros cilíndricos. Los valores de área superficial y tamaño y volumen de poro se detallan en la Tabla 1, donde se obtuvieron similares áreas para todas las morfologías, y el menor D_p para los bastones lo que podría asociarse a un ciclo de histéresis parcialmente deformado (hipótesis: por la presencia de agregados no porosos). De todos modos, los valores logrados se encuentran dentro del intervalo reportado para este tipo de sílices mesoporosas.

En cuanto a la difracción de rayos X, la diferencia de densidad de electrones entre las paredes de los poros y el espacio poroso vacío da lugar a la reflexión. El patrón de difracción para la SBA-15 muestra la estructura hexagonal 2D a bajo ángulo, mientras que no se puede observar un patrón a altos ángulos debido a la naturaleza amorfa de las paredes de los poros. El pico principal a $0,96^\circ$ y dos menos intensos a $1,64$ y $1,88^\circ$ corresponden a las reflexiones (100), (110) and (200) de la fase 2D hexagonal (Figura 3B).

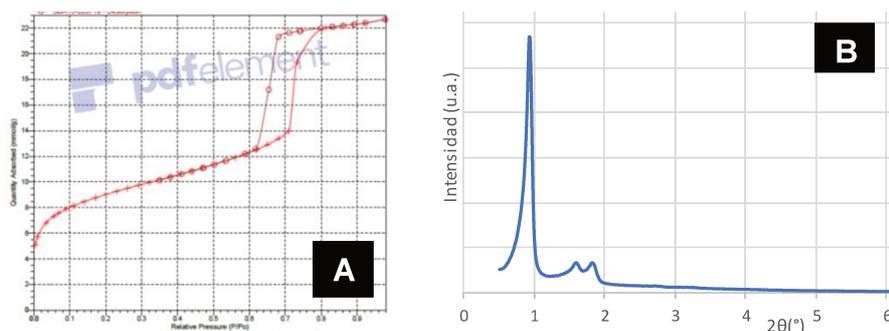


Figura 3. A) Isotherma de adsorción. B) XRD a bajo ángulo.

CONCLUSIONES

Las diferentes metodologías de síntesis de SBA-15 han permitido obtener diversas morfologías con buena reproducibilidad. A partir de las técnicas microscópicas se conocieron las cuatro formas logradas, así como la estructura porosa propia de este material. Sin embargo, algunas de las preparaciones deben ser aún optimizadas. Además, a través de interesantes técnicas se pudieron comprobar las características y propiedades estructurales, obteniéndose los valores esperados de superficie específica, tamaño y volumen de poros.

Agradecimiento: A la estudiante M. Emilia Calebaut por su trabajo en esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] Meynen, V., Cool, P., Vansant, E., 2009. Verified syntheses of mesoporous materials. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 125, 170.
- [2] Benamor, T., Vidal, L., Lebeau, B., Marichal, C., 2012. Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 153, 100.
- [3] Lacoste, A., Tiscornia, I., Bonne, M., Michelin, L., Lebeau, B., Boix, A., 2021. Study of CuO–CeO₂ catalysts supported on ordered porous silica with different mesostructure and morphology. Influence on CO preferential oxidation. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 320, 111094.