

# Optimización de las propiedades texturales y de la química superficial de sílices mesoporosas MCM-41

## Optimization of textural properties and surface chemistry of MCM-41 mesoporous silicas

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

Doctorando/a: (el que corresponda)

### Guillermo Aquino

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA) - Argentina.  
Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Avellaneda - Argentina.  
guillermo.aquino.94@gmail.com

Director/a:

### Andrea Pereyra

Codirector/a: (si corresponde)

### Germán Benedictto

## Resumen

La síntesis de sílices mesoporosas requiere un procedimiento de remoción del agente estructurante que puede involucrar un proceso de calcinación o extracción con solventes. Esta etapa influye sobre la concentración y accesibilidad de los grupos silanol en superficie. En este trabajo se estudió la influencia de metodologías de eliminación del estructurante sobre las propiedades texturales y químicas superficiales de sílices mesoporosas tipo MCM-41 obtenidas a partir de diferentes fuentes de silicio: TEOS y una solución de silicato de sodio industrial. El agente estructurante fue removido utilizando etanol como solvente de extracción o aplicando tratamientos térmicos. Los materiales fueron caracterizados mediante SAXS, SEM, HRTEM, FTIR y adsorción/desorción de N<sub>2</sub>. La síntesis con silicato de sodio industrial promovió la obtención de sólidos con características texturales superiores y mayor ordenamiento de poros. Por otro lado, los métodos de eliminación del estructurante con etanol resultaron más eficaces para preservar los grupos silanol en superficie.

**Palabras clave:** MCM-41, síntesis sol-gel, síntesis hidrotermal, extracción con solvente, tratamientos térmicos

## Abstract

The synthesis of mesoporous silicas requires the removal of the template through calcination or extraction with solvents. This stage influences the concentration and accessibility of the silanol groups arranged on the surface. In this work, the influence of different template removal methodologies on the superficial textural and chemical properties of MCM-41 was studied. Mesoporous silicas were obtained from two silicon sources: TEOS and an industrial sodium silicate solution. The structuring agent was removed using ethanol as extraction solvent or applying thermal treatments. The materials were characterized by SAXS, SEM, HRTEM, FTIR and N<sub>2</sub> adsorption/desorption. The industrial sodium silicate promoted the obtaining of solids with superior textural characteristics and greater pore order. On the other hand, the removal methods with ethanol were more efficient to preserve the silanol groups on the surface.

**Keywords:** MCM-41, sol-gel synthesis, hydrothermal synthesis, solvent extraction, thermal treatments

## Introducción

El constante incremento en la concentración de los gases de efecto invernadero en la atmósfera promueve el calentamiento global, que es actualmente la principal problemática medioambiental (Kaithwas et al., 2012). Una potencial alternativa para mitigar la emisión de CO<sub>2</sub> es la tecnología de captura y almacenamiento de carbono, la cual ha estado ganando relevancia en el ámbito científico (Hester & Harrison, 2010). Dentro de los desarrollos tecnológicos estudiados para dicho propósito se encuentran la absorción, la adsorción, el empleo de membranas, la separación criogénica y la biofijación en algas (Thiruvengkatchari et al., 2009) (Olajire, 2018) (Olajire, 2018). La adsorción en materiales porosos representa una alternativa interesante para la captura de CO<sub>2</sub> debido al bajo consumo energético asociado a la regeneración del adsorbente, la alta selectividad y elevada capacidad para la adsorción de CO<sub>2</sub> (Choi et al., 2009) (Sayari et al., 2011). Distintos tipos de adsorbentes han sido propuestos para tal fin. Entre ellos se pueden destacar materiales como el carbón activado, las zeolitas, las sílices funcionalizadas con aminas, la sílica gel, los hidróxidos dobles laminares, los MOFs, el óxido de grafeno y adsorbentes a base de óxido de magnesio. Analizando la literatura, se observa que los esfuerzos se centran en lograr un uso más eficiente de los adsorbentes ya disponibles, buscando mejorar la capacidad de adsorción y al mismo tiempo, reducir los costos de fabricación de los mismos. En este sentido, los estudios también se han centrado en lograr tratamientos de remoción del agente plantilla que no comprometan la integridad de los grupos reactivos silanol. Los tratamientos térmicos son muy eficientes para remover el estructurante del material, sin embargo, inducen también la condensación de los grupos silanol a siloxano a temperaturas por encima de 270 °C (Araujo & Jaroniec, 2000). Por otro lado, si bien el uso de metodologías de lavado permitiría preservar dichos grupos, una extracción poco eficiente puede conducir a una remoción incompleta del estructurante, obteniéndose un material de menor área superficial con reducida accesibilidad a los grupos silanol.

En este trabajo se compararon las propiedades texturales y químicas de dos tipos de sílices mesoporosas tipo MCM-41 obtenidas a partir de dos rutas de síntesis. La primera involucró el proceso sol-gel con TEOS como fuente de silicio, y la segunda implicó una síntesis hidrotermal de bajo costo, a partir de una solución de silicato de sodio industrial. Se buscó analizar diferentes metodologías de eliminación del agente estructurante con el fin de obtener la mayor área superficial, sin comprometer la integridad de los grupos silanol en superficie. Estos últimos son de interés como centros activos para posibles funcionalizaciones posteriores del material, que le brindarían la capacidad de actuar como adsorbente de CO<sub>2</sub>.

## Desarrollo

### 1. Materiales

Los reactivos empleados en este estudio incluyeron tetraetilortosilicato (TEOS 98%, Aldrich), amoníaco (25%, Merck), alcohol etílico absoluto (99,5%, Soria Analytical), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB 96%, Sigma-Aldrich), silicato de sodio industrial (sn. 27,35% SiO<sub>2</sub>, 8,30% Na<sub>2</sub>O, 64,35% H<sub>2</sub>O, Mejorsil) y ácido sulfúrico (98%, Anedra).

### 2. Síntesis de los materiales

#### 2.1. Síntesis sol-gel

Los materiales obtenidos por esta vía se sintetizaron según lo reportado por Grün et al. (1999) empleando tetraetilortosilicato como fuente de silicio y bromuro de hexadeciltrimetilamonio como agente director de la estructura. La composición molar utilizada fue 1 TEOS : 0,3 CTAB : 11 NH<sub>4</sub>OH : 58 EtOH : 144 H<sub>2</sub>O. La temperatura del medio de síntesis se reguló en 30 °C. Se aseguró la completa disolución del agente estructurante y posteriormente, bajo agitación se añadió la fuente de silicio gota a gota. Se dejó en agitación a 30 °C por 2 h y luego, se recuperó el sólido obtenido mediante filtración. Éste se lavó con etanol y luego con agua destilada. Por último, se removió en exceso de humedad secándolo a 100 °C por 24 h.

## 2.2. Síntesis hidrotermal

Los materiales obtenidos por esta vía se sintetizaron según lo reportado por Edler & White (1997) empleando una solución de silicato de sodio industrial como fuente de silicio y bromuro de hexadeciltrimetilamonio como agente estructurante. La composición molar utilizada fue 1 SiO<sub>2</sub> : 0,29 Na<sub>2</sub>O : 0,26 CTAB : 155,3 H<sub>2</sub>O. La temperatura del medio de síntesis se reguló en 30 °C. Se aseguró la completa disolución del agente estructurante y posteriormente, bajo agitación se añadió la fuente de silicio gota a gota. Pasados 15 min, se ajustó el pH entre 9 y 10 empleado una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20% p/v). Luego, el medio de síntesis fue trasvasado a un reactor de acero inoxidable recubierto de teflón y se llevó a estufa a 100 °C por 4 d. Posteriormente, el sólido obtenido se recuperó por filtración. Se lavó con agua destilada y se llevó nuevamente a estufa a 100 °C por 24 h para remover el exceso de humedad.

## 3. Remoción del estructurante

El bromuro de hexadeciltrimetilamonio (agente estructurante) fue removido empleando cuatro metodologías diferentes, detalladas en la Tabla 1.

	Fuente de silicio	Tipo de remoción	Condiciones
<i>Síntesis sol-gel</i>			
MCM-41 T-S	TEOS	Extracción con EtOH	Extracción soxhlet - 90 h
MCM-41 T-Ex	TEOS	Extracción con EtOH	Extracciones en serie (x10) - 40 min – 70 °C - agitación
MCM-41 T-CR	TEOS	Tratamiento térmico (Calcinación rápida)	510 °C - 2h – 5 °C/min
MCM-41 T-CP	TEOS	Tratamiento térmico (Calcinación prolongada)	540 °C - 10h – 1 °C/min
<i>Síntesis hidrotermal</i>			
MCM-41 S-S	Silicato de sodio industrial	Extracción con EtOH	Extracción soxhlet - 90 h
MCM-41 S-Ex	Silicato de sodio industrial	Extracción con EtOH	Extracciones en serie (x10) - 40 min – 70 °C - agitación
MCM-41 S-CR	Silicato de sodio industrial	Tratamiento térmico (Calcinación rápida)	510 °C - 2h – 5 °C/min
MCM-41 S-CP	Silicato de sodio industrial	Tratamiento térmico (Calcinación prolongada)	540 °C - 10h – 1 °C/min

Tabla 1: Identificación de muestras

## 4. Caracterización de los materiales

Los experimentos de dispersión de rayos X (SAXS) fueron realizados usando un equipo modelo XEUSS 1.0, con un detector Pilatus100K y una fuente de rayos X de Cu K $\alpha$ 1,2 ( $\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$ ). Los análisis por microscopía TEM se realizaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F20 G2 operado a 200 kV. Las determinaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM) fueron realizadas utilizando un microscopio Philips 505 equipado con un espectrómetro EDX SDD Apollo X. Los análisis por espectroscopía infrarroja se realizaron en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet iS5. Los ensayos de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> se realizaron utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020 a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C) usando un rango de presión relativa entre 0,01 y 0,99.

## Resultados

### 1. Caracterización de los materiales

Los análisis por SAXS realizados a las muestras MCM-41 T-CP y MCM-41 S-CP permitieron constatar un mayor grado de ordenamiento, reflejado en la definición de los picos, para el sólido obtenido a partir de la solución de silicato de sodio industrial. Asimismo, la diferencia en la posición de los picos indicaría un mayor espaciamiento entre poros para la muestra MCM-41 S-CP.

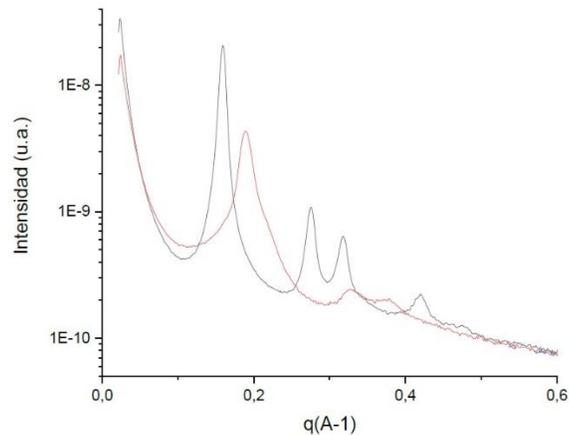


Figura 1: Patrones SAXS. MCM-41 T-CP (rojo) y MCM-41 S-CP (negro)

En las imágenes de TEM obtenidas de la muestra MCM-41 S-CP se observaron características de textura y un ordenamiento de largo alcance coherentes con el resultado obtenido por SAXS.

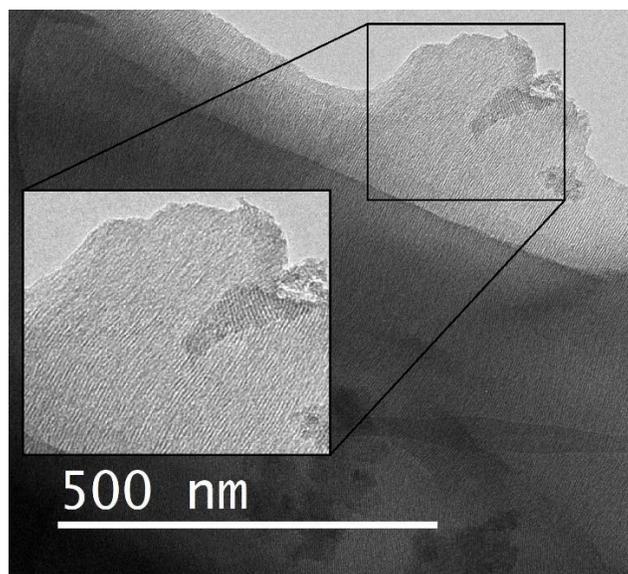


Figura 2: Imagen TEM. MCM-41 S-CP

Las micrográficas obtenidas por microscopía SEM mostraron una marcada diferencia en la morfología y el tamaño de partícula de los sólidos obtenidos por diferentes vías. Por un lado, el material sintetizado empleando TEOS por medio del proceso sol-gel exhibió partículas esféricas de diámetro medio igual a  $0,7 \mu\text{m}$ . Para el caso de los sólidos obtenidos a partir de la solución de silicato de sodio industrial, estos presentaron una morfología irregular con un diámetro de Feret medio de  $50 \mu\text{m}$ .

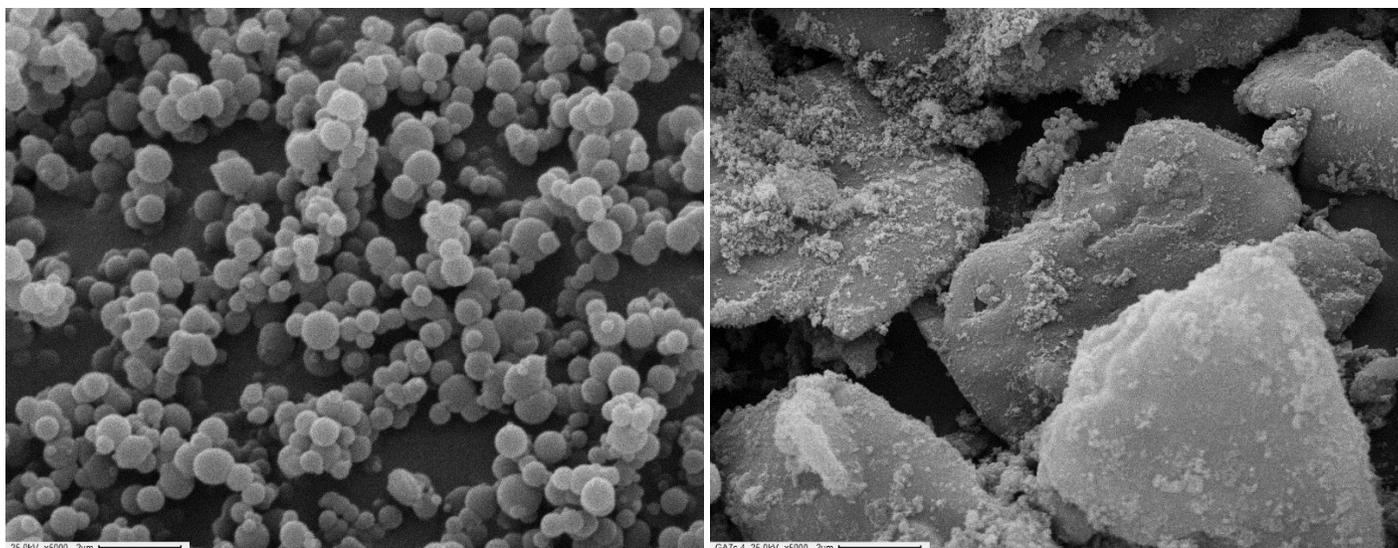


Figura 3: Imágenes SEM (5000x). MCM-41 T-CP (izquierda) y MCM-41 S-CP (derecha)

Por medio del análisis de los espectros de FTIR se pudo constatar una completa remoción del agente estructurante para los tratamientos térmicos, incluso para las muestras calcinadas por menos tiempo. Esto se pudo observar con la desaparición de las bandas a  $2850\text{ cm}^{-1}$  y  $2920\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración del enlace C-H de las moléculas de CTAB. Asimismo, ambos tratamientos presentaron una disminución en la intensidad de la banda correspondiente a los grupos silanol ( $960\text{ cm}^{-1}$ , Si-OH stretching), haciéndose esta más pronunciada para los casos de remoción por calcinación prolongada. Los sólidos tratados mediante calcinación rápida conservaron la higroscopicidad provista por dichos grupos, observable a  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ . Los métodos de remoción por extracción con etanol presentaron bandas correspondientes a los grupos silanol similares en intensidad a las que presentó el material de partida, corroborando que esta metodología promueve su preservación. Sin embargo, a pesar de verse disminuida la intensidad de las bandas a  $2850\text{ cm}^{-1}$  y  $2920\text{ cm}^{-1}$ , estas continúan presentes evidenciando una remoción incompleta del estructurante.

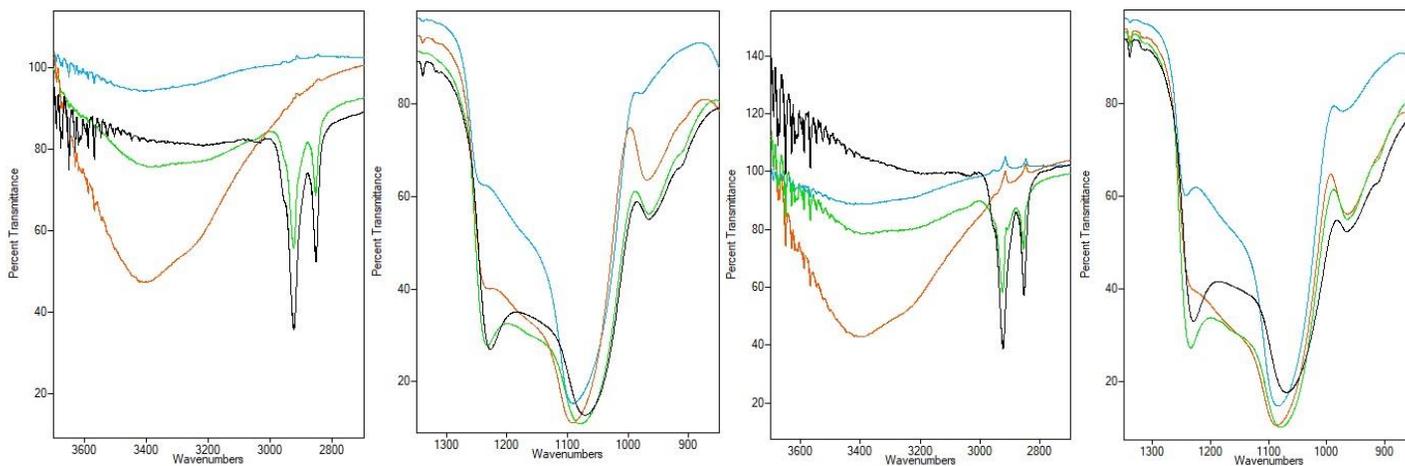


Figura 4: Espectros IR. Síntesis sol-gel (izquierda) - síntesis hidrotermal (derecha). Calcinación prolongada (celeste), calcinación rápida (naranja), extracción con EtOH (verde) y material de partida (negro)

Los resultados de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  exhibieron valores de superficie específica similares entre sólidos obtenidos por ambas vías. Sin embargo, las muestras sintetizadas a partir de silicato de sodio presentaron valores de volumen de poro y diámetro de poro significativamente mayores. En ambos casos se pudo observar un incremento del volumen de poro con la calcinación prolongada. En cuanto a las metodologías de remoción con etanol, éstas permitieron obtener valores de superficie específica y volumen de poro semejantes a los provistos por los tratamientos térmicos. Por su parte, la serie de extracciones logró mejores resultados en tiempos más cortos en comparación a la extracción soxhlet.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>P</sub> (nm)
<u>Síntesis sol-gel</u>			
MCM-41 T-CP	1104	0,58	2,52
MCM-41 T-CR	1129	0,55	2,12
<u>Síntesis hidrotermal</u>			
MCM-41 S-CP	1054	1,03	3,56
MCM-41 S-CR	1031	0,87	3,67
MCM-41 S-S	614	0,41	3,50
MCM-41 S-Ex	705	0,55	3,53

Tabla 2: Resultados de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>

## Conclusiones

La síntesis hidrotermal con un silicato de sodio industrial como fuente de sílice promovió la obtención de sólidos con características texturales superiores y mayor ordenamiento de poros que los obtenidos a través del procedimiento sol-gel a partir de TEOS. Por otro lado, los métodos de eliminación del estructurante con etanol resultaron más convenientes para preservar los grupos silanol en superficie, son más sustentables y evitarían los elevados costos industriales que involucra el consumo energético de una operación de calcinación. La síntesis de materiales a partir de metodologías de bajo costo adquiere relevancia principalmente en aquellas aplicaciones tecnológicas que requieren un adecuado balance costo/beneficio.

## Referencias

- Araujo, A. S., & Jaroniec, M. (2000). *Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis*. *Thermochimica Acta*, 363(1–2), 175–180. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00637-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00637-7)
- Choi, S., Drese, J. H., & Jones, C. W. (2009). *Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources*. *ChemSusChem*, 2(9), 796–854. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900036>
- Edler, K. J., & White, J. W. (1997). *Further Improvements in the Long-Range Order of MCM-41 Materials*. *Chemistry of Materials*, 9(5), 1226–1233. <https://doi.org/10.1021/CM9606033>
- Grün, M., Unger, K. K., Matsumoto, A., & Tsutsumi, K. (1999). *Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27(2–3), 207–216. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00255-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00255-8)
- Hester, R. E., & Harrison, R. M. (2010). *Carbon capture: sequestration and storage*. Royal Society of Chemistry. <https://books.google.com.my/books?id=Xg4YRfZ7Rx4C>
- Kaithwas, A., Prasad, M., Kulshreshtha, A., & Verma, S. (2012). *Industrial wastes derived solid adsorbents for CO<sub>2</sub> capture: A mini review*. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(10), 1632–1641. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.02.011>
- Sayari, A., Belmabkhout, Y., & Serna-Guerrero, R. (2011). *Flue gas treatment via CO<sub>2</sub> adsorption*. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 760–774. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.007>
- Olajire, A. A. (2018). *Recent progress on the nanoparticles-assisted greenhouse carbon dioxide conversion processes*. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 24, 522–547. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.02.012>
- Olajire, A. A. (2018). *Synthesis chemistry of metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture and conversion for sustainable energy future*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 570–607. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.073>
- Thiruvenkatachari, R., Su, S., An, H., & Yu, X. X. (2009). *Post combustion CO<sub>2</sub> capture by carbon fibre monolithic adsorbents*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(5), 438–455. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.05.003>