

Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos tipo COK-12 usando diferentes fuentes de sílice

Synthesis and characterization of COK-12 mesoporous material using different silicon sources

Doctoranda:

Ayelén Petrovich

<https://orcid.org/0009-0000-3624-7644>

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Instituto de Investigaciones en Procesos Tecnológicos Avanzados (INIPTA, CONICET-UNCAUS), Argentina
ayelenpetrovich0@gmail.com

Director/a:

María Laura Martínez Bocanegra

Codirector/a:

Nora B. Okulik; Gabriel A. Bedogni

Resumen

Los materiales silíceos mesoporosos ordenados han despertado un gran interés en la catálisis y adsorción debido a su elevada área superficial y estructura porosa uniforme. En el presente trabajo se aborda la obtención del material mesoporoso tipo COK-12, con simetría hexagonal 2D, mediante un procedimiento de síntesis a temperatura ambiente y en condiciones cercanas a la neutralidad. Con el fin de evaluar la influencia del precursor de silicio en la mesoestructura resultante, se sintetizaron tres materiales COK-12(SIS); COK-12(FS); COK-12(SiO₂) utilizando como fuentes silicato de sodio in situ, fumed silica y SiO₂, respectivamente. Las muestras se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X a bajo ángulo (DRX) y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Los resultados de DRX confirmaron la formación de la fase mesoporosa en todos los casos mediante la presencia del pico correspondiente al plano (100). No obstante, la muestra COK-12(SIS) presentó índices de reflexión adicionales (110) y (200), así como la mayor intensidad y definición en el plano (100), evidenciando un ordenamiento mesoestructural superior atribuible a la mayor reactividad de la especie de silicato disuelta durante el autoensamblaje con el surfactante P123.

Palabras clave: materiales nanoestructurados; Síntesis verde; sol-gel

Abstract

Ordered mesoporous silica materials have attracted attention in catalysis and adsorption processes due to their high surface area and uniform pore channels. This work reports the synthesis of type COK-12's mesoporous materials with 2D hexagonal symmetry via a simple room-temperature route operating under quasi-neutral pH conditions. To investigate the impact of the silicon precursor on the final meso-organization, three materials AP24, AP8 and AP9 were prepared using in situ generated sodium silicate, fumed silica and SiO₂, respectively. Characterization was performed using low-angle X-ray Diffraction (XRD) and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). XRD patterns confirmed the formation of the mesoporous structure across all samples, as evidenced by the primary (100) reflection peak. Notably, sample AP24 displayed additional (110) and (200) planes and a substantially higher intensity, indicating enhanced meso-structural ordering. This is assigned to the superior reactivity of in situ sodium silicate during the self-assembly with the P123 triblock copolymer surfactant.

Keywords: nanostructured materials, green synthesis, sol-gel

Introducción

Desde el descubrimiento de la familia M41S a principio de los años 90 y el posterior desarrollo de materiales como la SBA-15, la síntesis de sílices mesoporosas ordenadas ha transformado la ciencia de materiales, el filtrado selectivo y la catálisis heterogénea. Históricamente, la obtención de estos materiales requería condiciones hidrotérmicas severas, pH extremadamente ácidos o básicos, o tiempos prolongados de reacción para dirigir la condensación de las especies de silicio alrededor de plantillas orgánicas o surfactantes estructurantes.

En la búsqueda de metodologías más sustentables y de bajo costo energético, surge la familia de materiales tipo COK, caracterizada por poseer una simetría hexagonal bidimensional (2D) similar a la SBA-15, pero sintetizada bajo mejores condiciones ambientales, como ser a temperatura ambiente y pH neutro.

El mecanismo de formación de la sílice mesoporosa depende críticamente de las interacciones cinéticas y termodinámicas entre el precursor silíceo y el surfactante polimérico no iónico (Pluronic P123). Convencionalmente se han utilizado alcóxidos de silicio (como TEOS) o fuentes solubles comerciales para la síntesis de gran muchos de los materiales mesoestructurados que hoy se conocen, pero el uso de fuentes alternativas (tales como fumed silica, dióxido de silicio en suspensión o silicatos disueltos in situ) plantea interrogantes claves tales como la solubilidad y reactividad de cada precursor y la obtención del material final.

El objetivo principal de este trabajo es evaluar el efecto de variar la fuente de silicio sobre la síntesis ambientalmente más favorable del material mesoporoso tipo COK-12, analizando detalladamente ordenamiento poroso y sus propiedades estructurales mediante DRX y FTIR respectivamente.

Desarrollo

Los materiales mesoporosos COK's fueron sintetizados adaptando el procedimiento reportado por Jammaer et. al. En una síntesis típica, se disolvió el copolímero tribloque P123 (agente plantilla) en agua. A esta solución se le añadió una mezcla de ácido cítrico monohidratado y citrato trisódico para formar el sistema tampón de pH casi neutro (entre 4,5- 5). La solución surfactante resultante se mantuvo bajo agitación durante 24 h a temperatura ambiente.

Posteriormente se prepararon las soluciones de silicio con las distintas fuentes de silicio, fumed silica, SiO₂ y silicato de sodio in situ. Cada solución de sílice se añadió a la solución surfactante, agitándose vigorosamente durante 5 minutos y dejándose reposar a temperatura ambiente en condiciones estáticas durante 24 h. Las relaciones molares de la síntesis son las siguientes: Añadir las relaciones molares posee: 0,0040 P123:0,050 Na₃C₆H₅O₇:0,101 C₆H₈O₇:1 Si:44,1 H₂O. El producto obtenido se filtró, lavó con agua destilada y se secó a 60 °C en estufa durante toda la noche. Finalmente, se eliminó el agente plantilla mediante desorción con N₂ a 500 °C por 5 h y luego calcinación a 500°C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min. Las muestras obtenidas fueron identificadas de la siguiente manera: COK-12(SIS); COK-12(FS); COK-12(SiO₂).

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas: difracción de rayos-X y espectroscopía FTIR. Se utilizó un difractómetro Panalytical Empyrean 3G, operando con radiación CuK α de 30 mA y 40 kV. La mesoestructura ordenada se analizó a bajo ángulo ($2\theta = 0,5^\circ$ a 5° , paso de $0,01^\circ$ y velocidad de $0,04^\circ/\text{min}$). Para verificar la naturaleza amorfa de las paredes de sílice se registró el rango de $2\theta = 5^\circ$ a 80° .

Los espectros infrarrojos por Transformada de Fourier se registraron en un espectrómetro Nicolet Is5 (Thermo Scientific). Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas/comprimidos de bromuro de potasio (KBr) mediante molienda y prensado. Se realizaron 16 barridos por muestra con una resolución espectral de $4,0 \text{ cm}^{-1}$ en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} . Este análisis se enfocó de manera cualitativa y comparativa en la identificación de los grupos funcionales y modos de vibración de la red inorgánica de sílice utilizando el software de espectroscopia OriginPro para su análisis.

Resultados

Con el fin de investigar el efecto de variar la fuente de sílice en las características de los materiales COK, las muestras fueron sintetizadas con silicato de sodio in situ, fumed silica y SiO₂. La difracción de rayos X fue realizada en las muestras sintetizadas, donde se varió la fuente de sílice y las otras variables permanecieron fijas. En la Fig. N°1 se demuestran los patrones de difracción en los que pueden observarse los picos de difracción a bajo ángulo alrededor de 0,5–2° 2 θ , característicos de los materiales mesoporosos. La reflexión del plano 100 es el indicador principal de periodicidad hexagonal y orden mesoestructural, el cual se halló en todas las muestras. Sin embargo, los planos adicionales 110 y 200, que evidencian un ordenamiento de largo alcance de simetría hexagonal 2D (grupo espacial p6mm), solo fueron resueltos con claridad en la muestra COK-12(SIS). En las muestras COK-12(FS) y COK-12(SiO₂), estos picos secundarios no se definieron, observándose picos 100 más anchos y de menor intensidad.

La mayor intensidad en el patrón de difracción (100) de la muestra COK-12(SIS) se atribuye a que el silicato de sodio generado in situ aporta especies síliceas oligoméricas solubles y altamente reactivas, que interactúan eficientemente con las micelas del polímero P123 durante la etapa clave de autoensamblaje. En cambio, las fuentes sólidas particuladas (fumed silica y SiO₂) presentan una menor reactividad a pH neutro (velocidades de hidrólisis menores), derivando en un empaquetamiento de poros menos ordenado.

Muestra	Fuente de Sílice	a_0 (nm)	Ordenamiento mesoestructural	Planos observables
COK-12(SIS)	Silicato de sodio in situ	10,32	Alto	(100) (110) (200)
COK-12(FS)	Fumed silica	10,19	Moderado	(100)
COK-12(SiO ₂)	SiO ₂	10,12	Moderado	(100)

Tabla N° 1: Descripción de materiales y cálculo de parámetro de celda.

Como se observa en la tabla N°1, los valores calculados para el parámetro de celda unitaria (a_0) muestran que COK-12(SIS) posee un valor de (10,32 nm) mientras que COK-12(FS) y COK-12(SiO₂) experimentan una ligera contracción (10,19; 10,12 nm) respectivamente, atribuible a variaciones en el espesor efectivo de la pared durante la maduración.

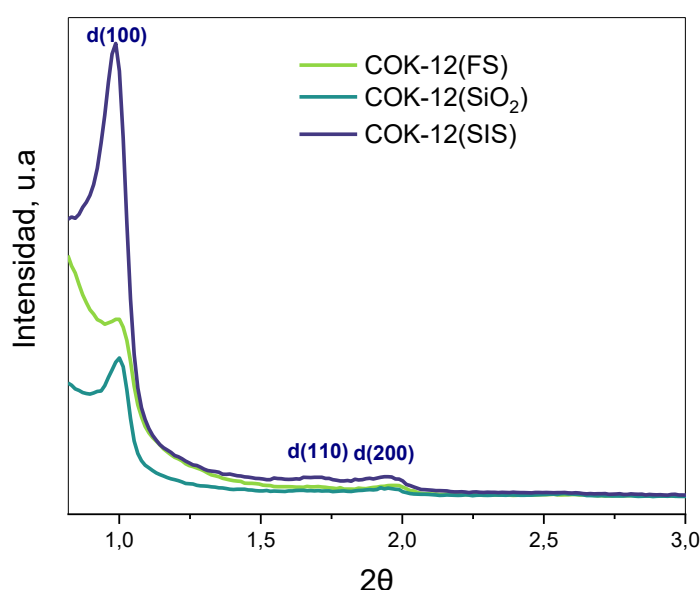


Fig. N° 1: Patrones de DRX de materiales mesoporosos sintetizados a partir de fuentes de sílice diferentes.

Los espectros FTIR se muestran en la Fig. N°2, y se compara los 3 tipos de materiales obtenidos con sus fuentes de sílice. En estos espectros podemos observar la huella dactilar de los materiales mesoporosos obtenidos. Las tres muestras presentan perfiles espectrales equivalentes en la posición de sus bandas inorgánicas principales, confirmando de esta manera que la naturaleza química y la conectividad local de la pared inorgánica de sílice sintetizada son idénticas independientemente de la fuente de silicio empleada. Las bandas 1085 cm^{-1} y 1227 cm^{-1} corresponden al estiramiento asimétrico T–O, interno y externo respectivamente), mientras que la banda a 800 cm^{-1} (estiramiento simétrico T–O) se debe a vibraciones TO4 (T = Si). En la región entre 400 cm^{-1} y 700 cm^{-1} , se distingue claramente la banda intensa centrada alrededor de 460 cm^{-1} , asignada a las vibraciones de flexión (bending) del enlace ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) y la banda 960 cm^{-1} representa las vibraciones de estiramiento y flexión de los ($\text{Si} - \text{OH}$). La banda a 1650 cm^{-1} fue atribuida a la vibración de estiramiento del grupo carboxilo ($-\text{C} = \text{O}$).

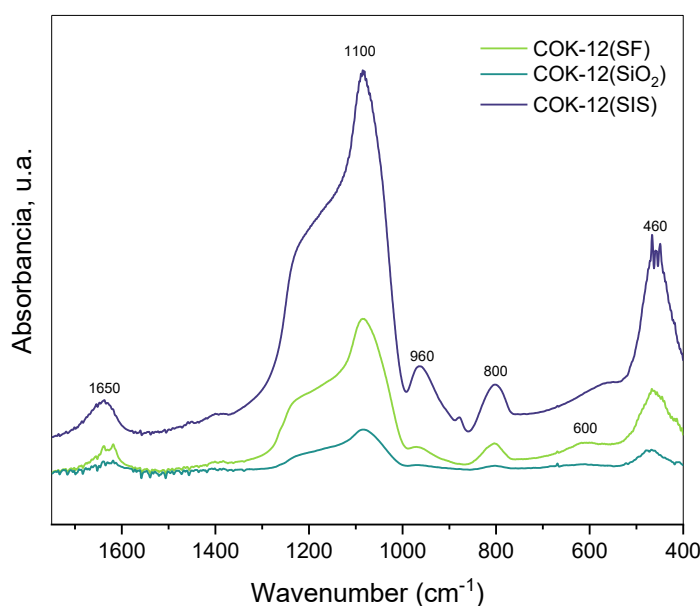


Fig. N° 2: Espectro FTIR de materiales mesoporosos sintetizados a partir de fuentes de sílice diferentes.

Conclusiones

Se logró sintetizar materiales mesoporosos del tipo COK-12 mediante un procedimiento sostenible a temperatura ambiente y pH neutro empleando tres fuentes distintas de silicio. La fuente de silicio ejerce una influencia determinante en la calidad del ordenamiento mesoestructura. El silicato de sodio preparado in situ (COK-12(SIS)) favoreció una interacción óptima con el surfactante P123, dando lugar a una estructura hexagonal 2D de elevado ordenamiento (reflejado en los picos 100, 110 y 200 de DRX). Las fuentes de fumed silica y SiO_2 permitieron la formación de la fase mesoporosa pero con un menor grado de organización periódica de largo alcance.

Utilización de IA generativa / herramientas IA

Declaro la utilización de la herramienta de IA generativa Claude / Gemini para su uso en la redacción preliminar, asistencia en la estructuración del texto conforme al formato institucional de las Jornadas de la UTN. Confirmando que luego de la utilización, los contenidos obtenidos fueron revisados, constatados y editados, asumiendo plena responsabilidad por el contenido presentado en el presente trabajo.

Referencias

- Anunziata, O. A., Beltramone, A. R., Martínez, M. L., & Belon, L. L. (2007). Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 nanostructured catalytic materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315(1), 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.033>
- Anunziata, O. A., Martínez, M. L., & Beltramone, A. R. (2009). Nanocompuestos de hidroxiapatita/MCM-41 y SBA-15: preparación, caracterización y aplicaciones. *Materials*, 2(4), 1508–1519. <https://doi.org/10.3390/ma2041508>
- Flodström, K., Teixeira, C. V., Amenitsch, H., Alfredsson, V., & Lindén, M. (2004). In situ synchrotron small-angle X-ray scattering/X-ray diffraction study of the formation of SBA-15 mesoporous silica. *Langmuir*, 20(12), 4885–4891. <https://doi.org/10.1021/la049637c>
- Gun'ko, V. M., Mironyuk, I. F., Zarko, V. I., Voronin, E. F., Turov, V. V., Pakhlov, E. M., Goncharuk, E. V., Nychiporuk, Y. M., Vlasova, N. N., Gorbik, P. P., Mishchuk, O. A., Chuiko, A. A., Kulik, T. V., Palyanytsya, B. B., Pakhovchishin, S. V., Skubiszewska-Zieba, J., Janusz, W., Turov, A. V., & Leboda, R. (2005). Morphology and surface properties of fumed silicas. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289(2), 427–445. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.051>
- Jammaer, J., Aerts, A., D'Haen, J., Seo, J. W., & Martens, J. A. (2009). Convenient synthesis of ordered mesoporous silica at room temperature and quasi-neutral pH. *Journal of Materials Chemistry*, 19(44), 8290–8293. <https://doi.org/10.1039/b915273c>
- Kokunešoski, M., Gulicovski, J., Matović, B., Logar, M., Milonjić, S. K., & Babić, B. (2010). Synthesis and surface characterization of ordered mesoporous silica SBA-15. *Materials Chemistry and Physics*, 124(2–3), 1248–1252. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.066>
- Marostegan, L. F. (2023). Efeito da substituição isomórfica de silício por alumínio nas propriedades físico-químicas e catalíticas de materiais mesoporosos tipo COK-12 [Disertación de maestría, Universidade Estadual Paulista]. Repositorio Institucional UNESP. <https://hdl.handle.net/11449/244837>
- Rahmat, N., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2016). Recent advances in the preparation of mesoporous silica materials using sodium silicate as a precursor. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 133, 012011. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/133/1/012011>
- Rivoira, L. P., Valles, V. A., Martínez, M. L., Sa-ngasaeng, Y., Jongpatiwut, S., & Beltramone, A. R. (2021). Catalytic oxidation of sulfur compounds over Ce-SBA-15 and Ce-Zr-SBA-15. *Catalysis Today*, 360, 116–128. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.005>
- Stevens, W. J. J., Lebeau, K., Mertens, M., Van Tendeloo, G., Cool, P., & Vansant, E. F. (2006). Investigation of the morphology of SBA-16 and SBA-15 mesoporous materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(18), 9183–9187. <https://doi.org/10.1021/jp0548725>
- Valles, V. A., Sa-ngasaeng, Y., Martínez, M. L., Jongpatiwut, S., & Beltramone, A. R. (2019). HDT of the model diesel feed over Ir-modified Zr-SBA-15 catalysts. *Fuel*, 240, 138–152. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.148>