

SÍLICES MESOPOROSAS A PARTIR DE PORÓGENOS DERIVADOS DE ACEITES VEGETALES

Mesoporous silica using templates derived from vegetable oils

RESUMEN

Este trabajo reporta una forma novedosa para la producción de sílices porosas mediante la técnica sol-gel usando agentes porógenos derivados de aceites vegetales, específicamente glicerol y monoestearato de glicerol como orientadores de la estructura porosa, los cuales son de bajo costo y de alta disponibilidad comercial. Las sílices obtenidas presentan características porosas interesantes para una potencial aplicación en catálisis heterogénea, con área superficial (método BET) de $420\text{m}^2/\text{g}$, volumen total de poros de $0.92\text{cm}^3/\text{g}$ y estrecha distribución de tamaños de poro (método BJH) alrededor de $75\text{\AA}$.

PALABRAS CLAVES: aceites vegetales, estructurante no-iónico, glicerol, mono-estearato de glicerol, sílice mesoporosa.

ABSTRACT

This paper reports a novel synthetic route for the production of porous silica by means of the sol-gel technique using templates derived from vegetable oils, specifically glycerol and glycerol monostearate, which are of low cost and have a wide commercial availability. The so-obtained silicas have many interesting porous characteristics for a potential application in heterogeneous catalysis, with specific surface area (BET method) of $420\text{m}^2/\text{g}$, total porous volume of $0.92\text{cm}^3/\text{g}$ and pore size narrows distribution (BJH method) around $75\text{\AA}$.

KEYWORDS: glycerol, glycerol monostearate, nonionic template, mesoporous silica, vegetal oils.

JUAN PEÑA

Ingeniero Químico
Estudiante M. Sc.
Universidad de Antioquia
ejdpa411@udea.edu.co

LUIS RIOS

Ingeniero Químico, Ph.D.
Profesor asociado
Universidad de Antioquia
larios@udea.edu.co

GLORIA RESTREPO

Ingeniera Química, Ph.D.
Profesora asociada
Universidad de Antioquia
gloma@udea.edu.co

JUAN MARIN

Ingeniero Químico, Ph.D.
Profesor asistente
Universidad de Antioquia
jmmarin@udea.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

Las sílices porosas son materiales extensamente usados en procesos de separación y adsorción de moléculas, biomedicina, cromatografía líquida (HPLC), aditivos en pinturas, cargas reforzantes en caucho sintético, tecnología de membranas e ingeniería molecular, electrónica y óptica, tratamiento superficial químico-mecánico, y una aplicación industrial muy importante es su uso como soporte de catalizadores para formar catalizadores heterogéneos. Para todas estas aplicaciones se requiere que la sílice presente alta área superficial y porosidad, esta última propiedad debe ser preferiblemente del tipo meso- y macro-porosa; además, para algunas aplicaciones la sílice debe tener una morfología de partícula específica [1-4].

La formación de meso- y macro-porosidad en la sílice se logra con la adición de uno o varios surfactantes o agentes porógenos en el medio de condensación. Los surfactantes de uso convencional son de naturaleza diversa: iónicos, aniónicos, aminas, entre otros, y su selección depende de las características morfológicas logradas por las micelas formadas durante la reacción

para una estructura porosa deseada. Estudios recientes muestran las ventajas de usar surfactantes no iónicos (neutros), con relación a surfactantes que involucran interacciones electrostáticas, tales como la fácil remoción del surfactante mediante la extracción con solventes no corrosivos o calcinación, y la tendencia de los surfactantes neutros a producir estructuras con paredes más gruesas y sólidos de menor tamaño de partícula, lo cual mejora la estabilidad y la textura porosa [5-7].

Para la síntesis de sílices porosas se han utilizado tradicionalmente surfactantes no iónicos tales como Triton X-100 ($\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{EO})_{10}\text{H}$), Brij 56 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{EO})_{10}\text{H}$), Pluronic F108 (PEO-PPO-PEO) [8,9]. La mayor desventaja de estos surfactantes es su alto costo y la necesidad de importarlos debido a que ninguno es producido localmente. La naturaleza química de la glicerina, al ser un polialcohol orgánico con tres grupos hidroxilo le confiere un carácter polar e hidrofílico; además la glicerina es un líquido viscoso, no tóxico y de bajo precio. Todas estas características hacen que sea interesante su uso como porógeno no iónico para la producción de sílices porosas.

Debido a que la glicerina tiene un tamaño molecular relativamente pequeño, se espera que genere poros pequeños en la sílice; para tratar de aumentar el tamaño de dichos poros se investigó también el uso de monoestearato de glicerol como surfactante no iónico.

El objetivo de este trabajo es presentar la síntesis y caracterización de sílices mesoporosas obtenidas a pH ácido (2) usando metasilicato de sodio como precursor de silicio, y glicerol y monoestearato de glicerol como agentes porógenos.

2. METODOLOGÍA

2.1. Reactivos

- Precursor de silicio: metasilicato de sodio noahidratado, cristal (99%, J.T. Baker).
- Porógenos: monoestearato de glicerol [ME] (grado comercial) y glicerina anhídrido [gly] (99.9% J.T. Baker).
- Solventes: Agua destilada y Alcohol etílico absoluto (99.7%, J.T. Baker)
- Catalizador: Fluoruro de sodio (99%, Merck)
- Reguladores de pH: Ácido clorhídrico fumante (37% Merck) e hidróxido de sodio en lentejas p.a. (Merck)

2.2. Pretratamiento del Precursor Metasilicato de sodio (MSiNa)

Se preparo una solución saturada de MSiNa en agua destilada. En un recipiente aparte se preparó una solución de ácido clorhídrico (HCl) en una cantidad estequiométrica 1.5 veces el MSiNa. La solución ácida se sometió a agitación magnética y se inicio la adición de la solución de MSiNa lentamente y por las paredes del recipiente asegurándose de que el pH de la mezcla siempre fuera ácido ($\text{pH} < 2$). Finalmente el pH se ajusto a 2 con una solución de NaOH 1M.

2.3. Condiciones de Síntesis

De acuerdo con las características fisicoquímicas del monoestearato de glicerol (Surf), las condiciones para la síntesis son:

- Temperatura = 85°C.
- Solvente de reacción = mezcla etanol-agua 50/50 en volumen.
- Concentración de Monoestearato del glicerol = 0.017M.
- Relaciones molares Si:Surf = 0, 5, 10 y 15.

Donde "Si" representa el precursor de silicio. Las cantidades de NaF adicionadas en cada síntesis de sílice, fue determinada por tanteo, es decir, se adicionaron pequeñas dosis de sal hasta encontrar la cantidad mínima necesaria para iniciar la reacción de condensación de la sílice.

2.4. Procedimiento de Síntesis

El porógeno fue disuelto en etanol a una temperatura de 60°C y bajo agitación magnética suave. Luego se adicionó lentamente la solución que contiene el precursor de silicio disuelto, calentada a 90°C. El volumen se ajusto de tal forma que se mantuvo la relación volumétrica 1:1 etanol-agua y posteriormente se adiciono fluoruro de sodio (NaF). La mezcla fue sometida a tratamiento térmico a 85°C por tres días. Al terminar el calentamiento, el material fue dispersado mediante ultrasonido, filtrado, lavado con etanol caliente y secado a 90°C por 12h.

El surfactante ligado a la estructura de la sílice producida fue removido por calcinación en aire calentando de 25°C a 100°C a una velocidad de 1.5°C/min, alcanzados los 100°C se mantuvo esta temperatura por 1 hora y luego se incremento hasta 550°C a 1.5°C/min, manteniéndose durante 5 horas a esta temperatura.

Las cantidades y la codificación de las sílices resultantes se muestran en la tabla 1.

Identificación	Iniciador NaF requerido [g]	Precursor MSiNa [g]	Porógeno (surf) [g]	
			ME	gly
MGly1	0,07	11,8220	5,3124	0
MGly2	0,07	11,8220	10,6248	0
MGly 3	0,07	11,8220	15,9372	0
MEG1	0,042	7,2471	0	7,2471
MEG2	0,084	14,4942	0	14,4942
MEG3	0,126	21,7413	0	21,7413
B-MSiNa	0,315	14,4942	0	0

Tabla 1. Cantidades de reactivo usado en síntesis.

2.5. Caracterización

2.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías fueron tomadas en un microscopio JEOL JSM 5910LV, con el fin de determinar la morfología y tamaño de las partículas.

2.5.2. Análisis termogravimétrico (TGA-DTA)

El análisis térmico se efectuó sobre las muestras sólidas sin calcinar en un rango de temperaturas entre 25 y 1000°C con un incremento de 5°C/min en un equipo LINSEIS TMA - PT1600 .

2.5.3. Adsorción de nitrógeno

Las características porosas se determinaron mediante un equipo MICROMERITICS GEMINI V que permite medir isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno

sobre materiales adsorbentes. Las muestras después de ser calcinadas, fueron tratadas con un gas inerte (nitrógeno) a 100°C por una hora y luego con vacío a 300°C por dos horas. Las isothermas generadas por el equipo permitieron determinar el área superficial usando el modelo BET en un intervalo de presión relativa que va desde 0.05 hasta 0.35, la distribución de tamaños de poro entre 1.7 y 20nm por el método BJH y el tamaño de poro medio corresponde al máximo de la curva de distribución de tamaño de poro. El volumen de los mesoporos fue determinado por el método BJH disponible en el software del equipo.

3. RESULTADOS

El uso de los agentes porógenos estudiados, tanto el glicerol como el monoestearato de glicerol, interfiere en la formación de partículas regulares y conduce a la formación de sólidos completamente amorfos, compuestos de aglomerados de partículas sin forma definida. En la figura 1 se muestra una micrografía de sílice sintetizada con glicerol como agente porógeno.

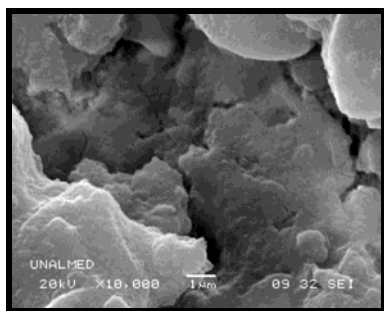


Figura 1. Micrografía SEM de la sílice MGly2

La sílice producida con metasilicato de sodio en medio fuertemente ácido (pH de 2) y sin agentes porógenos conduce a la formación de sólidos compuestos por la aglomeración de partículas regulares. En la figura 2 se muestra una micrografía SEM de la sílice B-MSiNa, en la cual se observa que el sólido está formado por partículas cúbicas de aproximadamente 1µm.

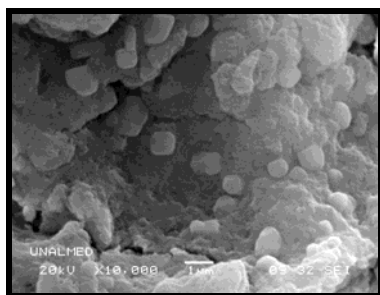


Figura 2. Micrografía SEM de sílice la B-MSiNa.

El análisis térmico de la sílice B-MSiNa, muestra en el DTA (figura 3) cambios energéticos abruptos que son

característicos de modificaciones estructurales en el sólido por efecto de la temperatura. Dicho fenómeno lo presentan aquellos materiales con grandes defectos estructurales que tienden a ser corregidos a altas temperaturas cuando las moléculas alcanzan un potencial energético que les permite adoptar fases más densas y estables termodinámicamente. El gel de sílice obtenido a pH ácidos incorpora grandes cantidades de agua en su estructura cuya posterior remoción induce la formación de múltiples defectos en su esqueleto inorgánico que se reflejan en la elevada área superficial BET.

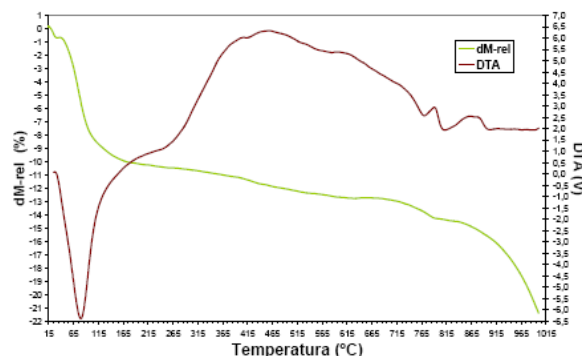


Figura 3. Análisis termogravimétrico (TGA-DTA) para la sílice B-MSiNa

En la figura 3 puede verse claramente que en el intervalo de temperatura 30-130°C ocurre un evento endotérmico producto de la evaporación de humedades ligada y no ligada presente en el material y que equivale a una pérdida de aproximadamente un 10% de su peso. A temperaturas más altas, el calentamiento induce la liberación de moléculas de agua provenientes de la asociación de grupos hidroxilos superficiales y formación de enlaces siloxanos (-Si-O-Si-) para dar paso a una sílice más densas y estables.

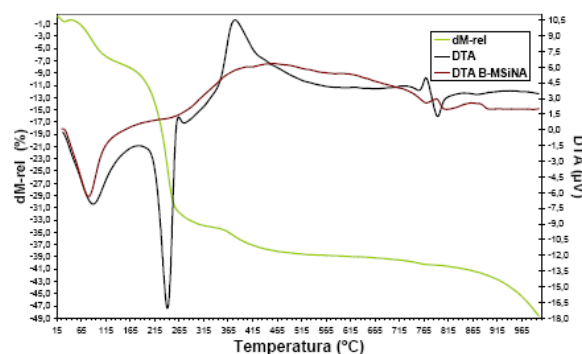


Figura 4. Análisis termogravimétrico (TGA-DTA) para la sílice MGly2

El análisis térmico de las sílices producidas con diferentes cantidades de glicerol como porógeno muestran los mismos eventos entre sí, solo se diferencian en la cantidad de porógeno que es liberado durante el

calentamiento, siendo mayor en la sílice que fue preparada con mayor cantidad de glicerol y menor para la sílice preparada con menor cantidad de glicerol. En la figura 4 se muestra el análisis térmico de la sílice MGly2, en el cual puede identificarse tres eventos fácilmente diferenciables, el primero es endotérmico y corresponde a deshidratación, en un intervalo de temperatura 30-130°C aproximadamente, el segundo también endotérmico, en el intervalo de temperatura 165-265°C, y corresponde a la evaporación del glicerol, el tercero es exotérmico y se atribuye a la combustión del exceso de glicerol que no logro ser evaporado a temperaturas mas bajas. Las pérdidas de peso mas significativas corresponden a deshidratación con un 10% aproximadamente y remoción del glicerol con un 30% aproximadamente.

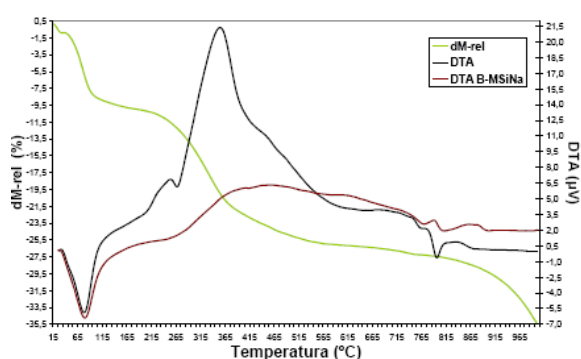


Figura 5. Análisis termogravimétrico (TGA-DTA) para la sílice MEG2

Para las sílices en cuya síntesis su uso monoestearato de glicerol como porógeno, se presenta el mismo fenómeno que en los casos donde se usó glicerol, todas las sílices presentan los mismos eventos en el análisis térmico. En la figura 5. se muestra el análisis termogravimétrico de la sílice MEG2, en este caso los eventos más significativos se atribuyen a deshidratación entre 30-115°C con una pérdida de masa de 9.5% aproximadamente, combustión del monoestearato de glicerol entre 215-400°C con una pérdida de masa de 15% aproximadamente y transiciones de fase (deshidroxilación) entre 765-815°C.

Las características porosas de las sílices producidas se muestran en la tabla 2.

Síntesis	Área BET [m ² /g]	Volumen total de poro [cm ³ /g]	Diámetro de poro [Å]
MGly1	391,8	0,67	73,6
MGly2	411,2	0,66	80,3
MGly3	420,5	0,92	75,0
MEG 1	394,7	0,86	66,9
MEG 2	365,3	0,75	79,9
MEG 3	283,7	0,35	47,9
B-MSiNa	191,7	0.76	95,1

Tabla 2. Características porosas de las sílices

De acuerdo con los valores reportados de área superficial BET para las sílices sintetizadas, puede verse una tendencia de incremento de esta propiedad con la disminución la relación molar Si:porógeno, es decir, el área BET es mayor cuando se incrementa la cantidad relativa de porógeno durante la síntesis.

La sílice B-MSiNa, que fue preparada sin agente porógeno, presenta un valor de área superficial BET relativamente alto (191.7 m²/g) cuando se compara con sílices obtenidas sin agentes porógenos reportadas en la literatura, que pueden estar en el orden de 3-30 m²/g.; su volumen total de poro es también alto considerando la ausencia de agente porógeno durante la síntesis, sin embargo, cuando se mide esta propiedad es necesario tener en cuenta que la técnica usada para medir esta variable incluye tanto poros intra-particulares como poros extra-particulares generados por la asociación entre partículas, de esta manera se incluye en la medida tanto los micro-, meso y macroporos presentes el sólido. En general, volumen total de poros proporcional al contenido de porógeno usado en la síntesis.

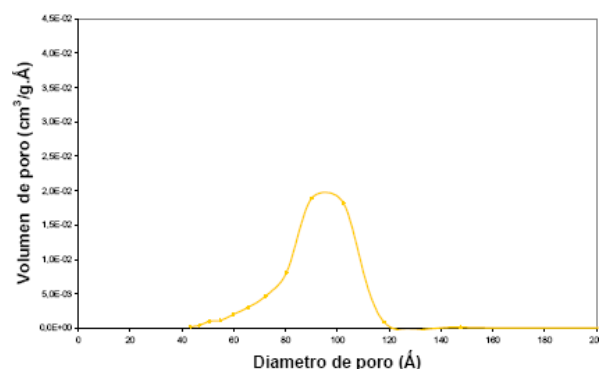


Figura 6. Distribución de tamaño de poro para la sílice B-MSiNa.

El tamaño de los poros de las sílices obtenidas con ambos agentes porógenos están dentro del rango meso (20 y 500 Å), incluyendo la sílice B-MSiNa que fue preparada sin agente porógeno. Dicha propiedad no puede ser evaluada independientemente, es necesario poner en consideración la curva de distribución de tamaños de poro. Los poros generados sobre la sílice B-MSiNa son atribuidos a las características químicas del medio de reacción, el cual presentó un alto contenido de sales disueltas que le confiere un carácter altamente polar haciendo que mayor cantidad de agua fuese incorporada sobre la estructura del material. la distribución de tamaño de los poros generados (figura 6) puede ser comparable con otras sílices producidas con porógeno, como es el caso de la sílice MGly2 (figura 7), sin embargo el tamaño de sus poros es bastante alto y su área superficial es baja lo que indica la presencia tanto de mesoporos extraparticulares como intraparticulares en la material.

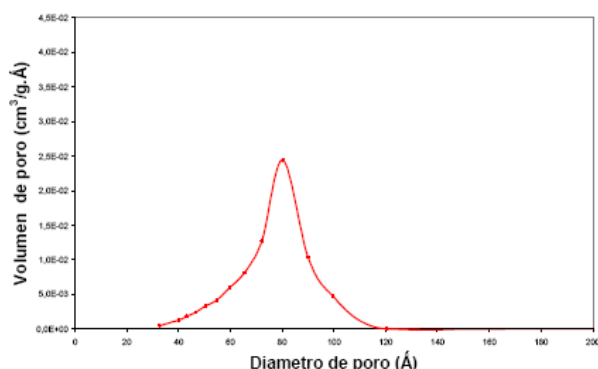


Figura 7. Distribución de tamaño de poro para la sílice MGly2.

Las sílices que involucraron el uso de monoestearato de glicerol como agente porógeno, presentan una mejor distribución de tamaños de poro que las sílices preparadas con glicerol. En la figura 8 se muestra la curva de distribución de tamaños de poro de la sílice MEG1, que comparada con la curva de la sílice MGly2, es mucho mas aguda y achatada, lo que significa que los poros de la sílice MEG1 son mas homogéneos.

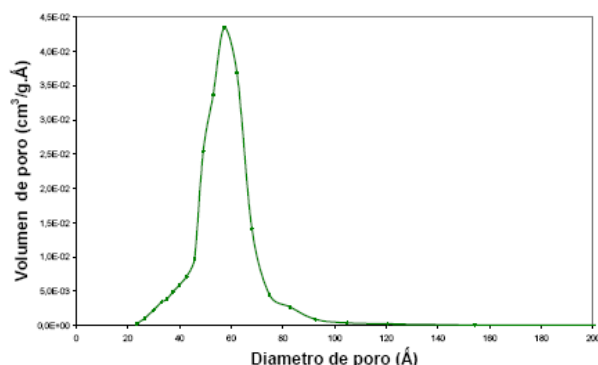


Figura 8. Distribución de tamaño de poro para la sílice MEG1.

Las características porosas de la sílice MGly2 mostradas en la tabla 2 junto con la curva de tamaños de poro son fuertes evidencias que permiten inferir que la porosidad de esta sílice es una mezcla de micro y mesoporos, lo cual es coherente con la hipótesis enunciada inicialmente, en la cual se plantea que los poros generados por el glicerol son mas pequeños que los inducidos por el monoestearato de glicerol.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El uso de metasilicato de sodio como fuente de silicio para la producción de sílice mesoporosa en medios de reacción ácidos (pH=2) es posible ajustando adecuadamente el pH del medio, el cual es un parámetro que modifica drásticamente la velocidad de nucleación de la sílice; la neutralización con ácido clorhídrico (HCl) de los hidroxilos liberados durante la dilución de

metasilicato de sodio para el ajuste del pH implica la formación de cloruro de sodio (NaCl) en solución que incrementa la fuerza iónica del medio de reacción favoreciendo la incorporación de agua en la estructura inorgánica.

El uso de glicerol y el mono-estearato de glicerol como agentes porógenos no iónicos en la formación de la mesoestructura de la sílice, conduce a la formación de aglomerados de partículas completamente amorfas e irregulares, de tamaños variados y con características porosas diversas según la cantidad y el tipo de porógeno usado. El glicerol conduce a la formación de sílices con área superficial BET que no supera los 500 m²/g, donde el efecto de la concentración sobre el área superficial es bastante bajo, según se aprecia en la tabla 1.

Debido a la baja solubilidad en agua del monoestearato de glicerol, su concentración no es una variable que pueda variarse con el fin de incrementar la porosidad de la sílice, sin embargo, resultaría interesante estudiar el uso de una mezcla glicerol/monoestearato de glicerol como agentes porógenos. De esta manera podría aprovecharse las características químicas de la glicerol, las cuales le confieren un carácter emulsificante sobre el monoestearato de glicerol.

Las sílices obtenidas, tanto con glicerol como con monoestearato de glicerol, presentan características superficiales (área específica y porosidad) que son apropiadas para una potencial aplicación como soporte de catalizadores químicos para formar catalizadores heterogéneos.

5. BIBLIOGRAFÍA

Referencias de publicaciones periódicas:

- [1] A. Valencia, M. J. Rendón. "Utilización de sílice mesoporosa como carga reforzante o semireforzante en la industria del caucho". Tesis de pregrado Universidad de Antioquia, 2000.
- [2] B. M. Hernández, J. E. Ríos. "Funcionalización de sílice mesoporosa (MCM-41) por el mecanismo de silanización, mejoramiento para el uso como carga reforzante en la industria del caucho". Tesis de pregrado Universidad de Antioquia, 2001.
- [3] L. Sierra, B. López, J. L. Guth. "Preparation of mesoporous silica particles with controlled morphology from sodium silicate solutions and a non-ionic surfactant at pH values between 2 and 6". Micropor. Mesopor. Mater. vol. 39, pp. 519-527, 2000.
- [4] R. Vacassy, R. J. Flatt, H. Hofmann, K. S. Choi, R. K. Singh. "Synthesis of microporous silica spheres". J. Colloid Interface Sci. vol. 227, pp. 302-315, 2000.
- [5] M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Marinas, F. J. Romero. "Poly(ethylene oxide)-based surfactants as templates for the synthesis of

- mesoporous silica materials". J. Colloid Interface Sci. vol. 269, pp. 394-402, 2004.
- [6] E. Prouzet, C. Boissière. "A review on the synthesis, structure and applications in separation processes of mesoporous MSU-X silica obtained with the two-step process". C. R. Chimie 8, 2005.
- [7] A. Leonard, J. L. Blin, P. A. Jacobs, P. Grange, B. L. Su. "Chemistry of silica at different concentrations of non-ionic surfactant solutions: effect of pH of the synthesis gel on the preparation of mesoporous silices". Microporous and Mesoporous Materials vol. 63 pp. 59-73, 2003.
- [8] P. J. Dale, J. Kijlstra, B. Vincent. "Adsorption of Non-Ionic Surfactants on Hydrophobic Silica Particles and the Stability of the Corresponding Aqueous Dispersions". Langmuir vol. 21:26, pp. 12250-12256, 2005.
- [9] W. Zhang, B. Glomski, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia. "A new nonionic surfactant pathway to mesoporous molecular sieve silicas with long range framework order". Chem. Commun. pp. 1803-1804, 1999.