

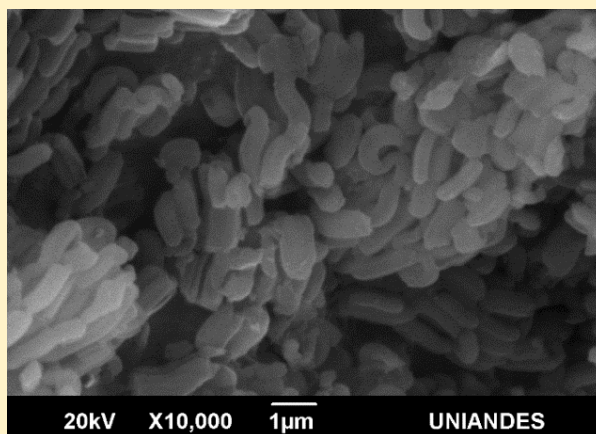
SÍNTESIS DE UN MATERIAL MESOPOROSO: SBA-15

Juan Barbosa

Departamento de Química. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.

ABSTRACT:

Se llevó a cabo la síntesis de un material mesoporoso del tipo SBA-15, el cual posteriormente fue funcionalizado con un grupo amino. La preparación sigue la ruta de Zhao 1998, la cual hace uso del copolímero tribloque Pluronic 123, el cual consiste en una cadena polimérica de óxido de polietileno, y óxido de polipropileno. La funcionalización se realiza luego de la obtención del compuesto mesoporoso, usando una solución de 3-aminopropiltrietoxisilano en etanol y reflujo por 3 horas. El análisis de resultados se realiza usando información proporcionada por el grupo de Calorimetría y Sólidos Porosos de la Universidad de los Andes.



■ INTRODUCCIÓN

Los materiales mesoporosos son aquellos que presentan poros con tamaños entre los 20 Å y 500 Å [1], los mismos han sido ampliamente estudiados por su demanda en reacciones y separaciones de compuestos de alto peso molecular [2]. Los materiales mesoporosos se obtienen a partir de variedad de compuestos, siendo los más comunes aquellos de sílica y alúmina [3]. Existen además algunos ejemplos de óxidos de metales de transición como el niobio, tantalio, titanio, y zirconio [4][5][3][6].

Las sílicas porosas presentan propiedades importantes como resistencia mecánica, área superficial y tamaño del poro uniforme. Los mayores exponentes de los compuestos mesoporosos basados en el silicio son el MCM-41, sintetizado en 1992 por Mobil Corporation con una geometría unidimensional cilíndrica [2]. Por otro lado la SBA-15 (*tipo de material Amorfo Santa Barbara* del inglés *Santa Barbara Amorphous type material*), sintetizada en 1997 en la Universidad de California en Santa Barbara, es un tipo de material mesoporoso

con poros de tamaños entre 46 y 300 Å y geometría bidimensional hexonal [2].

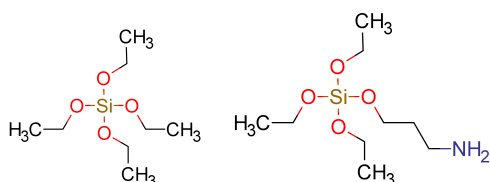
Debido a la escala de las nanopartículas, se han desarrollado una gran variedad de condiciones para explorar el direccionamiento estructural que presentan las interacciones electroestáticas, puentes de hidrógeno y van der Waals, en la síntesis de compuestos mesoporosos [2]. En el caso del MCM-41 y la SBA-15, para el primero se hace uso de surfactantes catiónicos, mientras que para la segunda se usan no iónicos [2]. Para la preparación de la SBA-15 es posible usar gran variedad de tensoactivos, los cuales le agregan diferentes propiedades al sólido obtenido. A pesar que un único surfactante es suficiente, los mejores resultados son obtenidos usando una combinación de dos tensoactivos conocida como Pluronic 123, el cual consiste en una cadena polimérica de tres bloques de copolímeros ([Ecuación 1](#)): óxido de polietileno (EO), óxido de polipropileno (PO), y nuevamente óxido de polietileno (EO). Los surfactantes anteriores hacen parte de una familia de tensoactivos muy usados en la

emulsificación, solubilización, lubricación, además de ser usados como espumantes y farmacéuticos [2].



El procedimiento general para la obtención de compuestos mesoporosos es la formación de miscelas, la polimerización y crecimiento de la red estructural, y posterior calcinación con el objetivo de eliminar el surfactante y restos de disolvente en la estructura porosa.

En la síntesis de la estructura mesoporosa mostrada en el presente documento se hace uso de tetraetil ortosilicato (TEOS) como fuente de silicio para la formación de la red estructural, Pluronic 123 como surfactante para la formación de miscelas, y con el objetivo de alcanzar el punto isoeléctrico del silicio se usa ácido clorhídrico. Siguiendo la síntesis de Zhao [2]. Posteriormente se realiza una funcionalización de la superficie de la SBA-15 con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) [7].



Esquema 1. Estructura del tetraetil ortosilicato y 3-aminopropiltrietoxisilano.

La caracterización de los compuestos mesoporosos incluye gran variedad de técnicas, entre las que se encuentran: microscópicas, espectroscópicas, adsorptivas, termogravimétricas y termodinámicas. [7]. Las técnicas de microscopía electrónica son el barrido electrónico (SEM) y de transferencia electrónica (TEM), la primera se usa con el objetivo de observar la superficie de las nanopartículas y la segunda la estructura interna, que da información sobre la porosidad de las mismas. La Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX) permite determinar la relación nitrógeno silicio en la muestra de SBA-15 funcionalizada con grupos amino, y la resonancia magnética nuclear usando el ángulo mágico para el ²⁹Si, permite obtener información sobre los distintos ambientes químicos del silicio en

la muestra [2]. La capacidad de adsorción de un material se cuantifica usando isothermas de adsorción. Los termogramas de una muestra permiten conocer la composición de la misma en función de la temperatura. Finalmente los análisis termodinámicos permiten conocer entalpías, y estados químicos o físicos de la muestra [7].

Las isotermas de adsorción se realizan usando nitrógeno gaseoso, para una presión determinada se mide el volumen de nitrógeno obtenido luego de pasar sobre la muestra, dado que se conoce el volumen total introducido es posible calcular el volumen adsorbido por el material. La información obtenida se relaciona con la teoría de Brunauer–Emmett–Teller (BET), la cual da cuenta del proceso de adsorción y desorción usando como hipótesis: que las moléculas de un gas pueden ser físicamente adsorbidas por una capa de un sólido indefinidamente, no existe ninguna interacción entre las capas del sólido, y los gases se comportan como gases ideales. La teoría BET permite calcular el área superficial de un compuesto mesoporoso.

Finalmente, los compuestos mesoporosos de silicio funcionalizados se encuentran bajo estudio como sistemas de entrega de medicamentos debido a la estabilidad de los poros, la forma de su superficie, además de ser biocompatibles, entre los cuales los más promisorios presentan grupos aminos [7].

■ RESULTADOS Y DISCUSIÓN

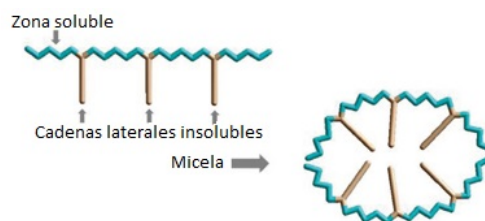
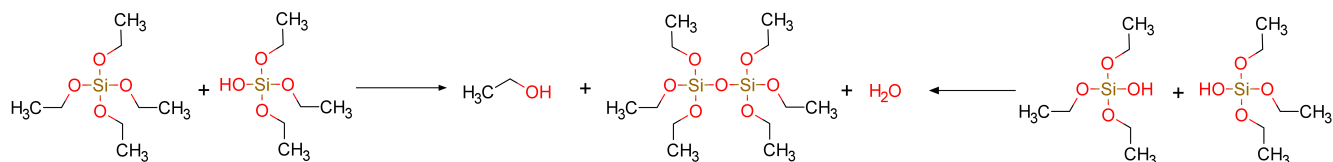


Figura 1. Formación de micelas por el copolímero Pluronic 123. Modificado de [8].

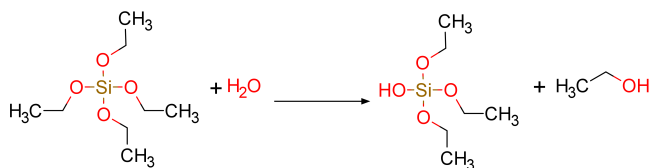
El Pluronic 123 tiene a sus extremos dos copolímeros solubles, mientras que en el medio se encuentra el polipropileno, el cual presenta una cadena lateral poco polar. Los polietilenglicoles de los extremos forman puentes de hidrógeno con el agua, haciendo de los mismos una parte hidrofílica,



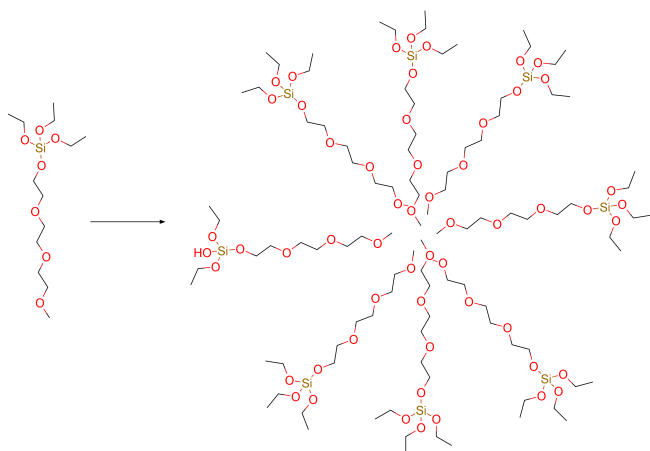
Esquema 2. Formación de una red estructural. De izquierda a derecha la condensación con salida de etanol, y de derecha a izquierda condensación de agua.

las cadenas laterales (metilos) del polipropilenglicol forman la parte hidrofóbica, dando lugar a la formación de micelas de la forma ilustrada en la [Figura 1](#).

Por otro lado la disolución del tetraetil ortosilicato en agua, da lugar a la hidrólisis del mismo, siguiendo un mecanismo S_N2 en donde un oxígeno del enlace carbono oxígeno ataca a un hidrógeno del agua, protonando el oxígeno del éter de sililo. Posteriormente el OH^- ataca al carbono en α al oxígeno, generando la salida del mismo.



Esquema 3. Hidrólisis del tetraetil ortosilicato en solución acuosa.

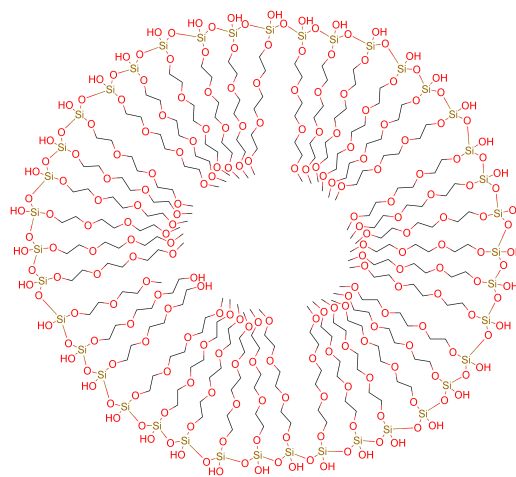


Esquema 4. Formación de las micelas con la incorporación del silicio [9].

El tetraetil ortosilicato hidrolizado puede condensarse con otra molécula de hidrolizada o el éter de sililo normal, dando lugar a la formación de un enlace silanol como se muestra en el [Esquema 2](#).

El mismo puede hidrolizarse nuevamente y condensarse, generando la formación de una red alrededor de la estructura cilíndrica. Zhao en su publicación de 1998, sugieren que debe existir un balance entre las interacciones de Coulomb, enlaces de hidrógeno y van der Waals con el objetivo de incrementar la periodicidad a largo rango para la obtención de estructuras de alto orden. Para esto se lleva la sílica debajo de su punto isoeléctrico, generando una especie cationica de la misma. Un mecanismo designado como $(S^0H^+)(X^-I^+)$ que incluye las interacciones antes descritas, fue propuesto para explicar la formación de estructuras mesoporosas de sílica en presencia de surfactantes no ionicos [9].

Una vez adicionada la fuente de silicio, las micelas modifican su geometría y hebra a hebra se condensa con el éter de sililo, [Esquema 4](#).



Esquema 5. Formación de las micelas con la incorporación del silicio [9].

La formación de micelas en la solución constituye la primera etapa en la formación de los compuestos mesoporos. Las hebras se condensan intermolecularmente entre ellas siguiendo lo mostrado en el [Esquema 2](#), formando un caparazón de silanol. Con el hidroxilo restante las micelas tienden a unirse

formando una estructura tridimensional cilíndrica como en la [Figura 2](#). Incrementando el aislamiento de los grupos más hidrofóbicos al interior del cilindro.

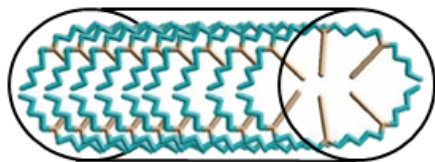


Figura 2. Formación de estructuras cilíndricas por parte de las micelas.

Los cilindros se agrupan en grupos de seis dando lugar a la formación de estructuras hexagonales. Finalmente con el proceso de calcinación se elimina el contenido interno de las estructuras con la descomposición del copolímero que se encuentra en el mismo, dado que la temperatura de descomposición es cercana a 150 °C ligada a la SBA-15 y 250 °C cuando se encuentra pura [2]. Lo anterior se puede observar en el análisis termogravimétrico de una muestra de SBA-15 sintetizada por el grupo de Calorimetría y Sólidos Porosos en el 2016, en donde se observa una pérdida de un 45.5 % en la masa respecto a la inicial, y el mayor cambio en la región entre 100 y 300 grados celsius, usando la derivada termogravimétrica DTG.

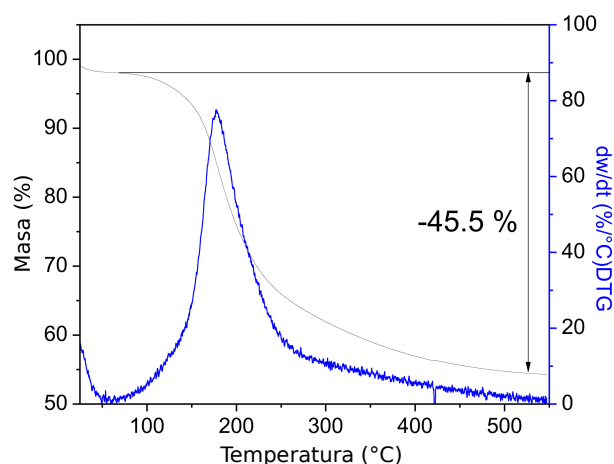


Figura 3. TGA de la eliminación del copolímero [10].

Los resultados obtenidos por el microscopio electrónico de barrido se muestran en la [Figura 4](#), en ella se evidencian dominios cilíndricos con tamaños cercanos a 1 μm , uniformes, los cuales se agrupan en escalas mucho mayores (100 μm) en estructuras tipo trigo, los cuales son típicos para la SBA-15 [2][10].

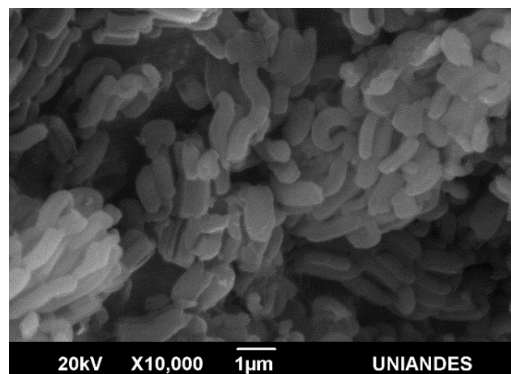


Figura 4. Imagen de la SBA-15 bajo el microscopio electrónico de barrido [10].

Las imágenes de microscopio electrónico de transmisión obtenidas por varios autores, muestran la estructura hexagonal de la misma tanto en la vista lateral como superior [2][7][11], a partir de la misma los autores reportan tamaños de poro entre 47 y 89 Å, y anchos de pared de 31 a 53 Å.

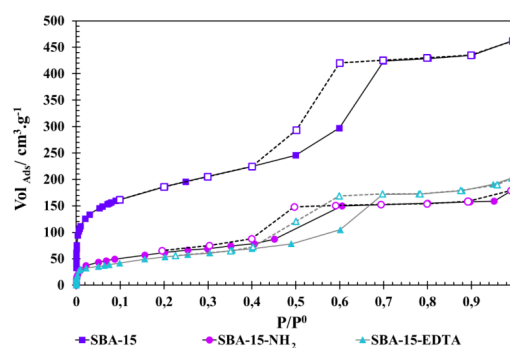


Figura 5. Isotérma de adsorción y desorción de nitrógeno a $T = -196$ °C. Para SBA-15 y dos muestras funcionalizadas con grupos amino y EDTA [12].

Respecto a las isotérmicas de adsorción y desorción se observan tres regiones: la absorción de una monocapa y una multicapa, la condensación capilar y la absorción en la superficie exterior de las partículas [Figura 5](#), los cuales corresponden con una curva

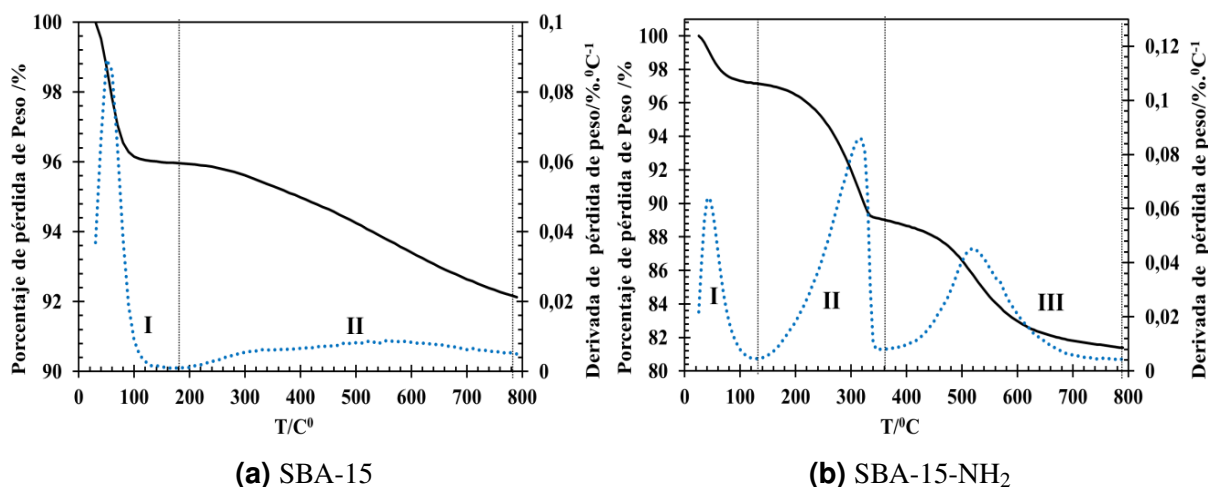


Figura 6. Termográmicas para compuestos mesoporosos SBA [12].

característica de compuestos mesoporosos, tipo IV [7]. Las curvas de adsorción se encuentran clasificadas por la IUPAC, según la forma de las mismas. Tipo I cuando solo existe adsorción por monocapa, tipo II cuando se observa una zona plano en la curva análoga a una función polinómica de grado 3, donde la región en particular se debe a la formación de la monocapa. Tipo III cuando se observa adsorción por multicapa, y las curvas tipo IV presentan todas las anteriores, en donde el nivel de saturación se alcanza a una presión menor a la presión de vapor, lo anterior se explica con la condensación de gas en regiones capilares de los mesoporos [13]. En el caso de la funcionalización con grupos amino, se observa una disminución en el tamaño del poro, lo cual es evidencia de el anclaje de las moléculas de APTES a la superficie [7].

La modificación a la SBA consiste en una reacción química entre los grupos hidroxilo del sólido y el éter de sililo con el grupo de interés. Debido a la calcinación de la muestra, los oxígenos disponibles se encuentran en el interior de los poros, por lo cual los grupos funcionales a introducir estarán preferiblemente en estas posiciones. La disminución en el tamaño del poro observada en la Figura 5, se puede atribuir a que muchas de las moléculas de APTES reaccionan en la parte exterior del poro, dificultando el ingreso de otras al interior del sólido, de la misma forma el aumento de las interacciones en la parte exterior del sólido dificultan el ingreso de N_2 disminuyendo la capacidad de adsorción del sólido.

Sin embargo, aún cuando se pierde área superficial y capacidad de retención de sustancias, investigadores han determinado experimentalmente que la SBA-15 funcionalizada con grupos amino presenta a mayor capacidad de retención de Cefalexina, un antibiótico al que se le busca mejorar su transporte en el organismo [7].

Luego de haber realizado la calcinación de las muestras un segundo análisis termogravimétrico muestra dos cambios de pendientes importantes para la SBA-15 y tres para la funcionalizada [12]. Para ambos la primera región corresponde con temperaturas hasta los 120 °C, por lo cual es posible que la pérdida de masa se deba a solventes orgánicos y agua en la muestra, que fueron adsorbidos por el sólido por la presencia de los mismos en la atmósfera del laboratorio. La segunda región se relaciona con la degradación de los copolímeros en la muestra. En la misma región en el sólido funcionalizado presenta un refuerzo en la pérdida de masa por los residuos de APTES no ancladas, cuyo punto de ebullición es de 217 °C [14].

El análisis infrarrojo llevado a cabo sobre las muestras de SBA por Paola Rodríguez muestra un claro descenso en la transmitancia a 960 cm^{-1} el cual se atribuye a vibraciones de los grupos silanol, los cuales son más abundantes en el sólido puro, respecto al funcionalizado. Adicionalmente en el caso de la SBA con grupos amino se observa una vibración en 1600 cm^{-1} , el cual se atribuye al enlace N-H [12][15][10].

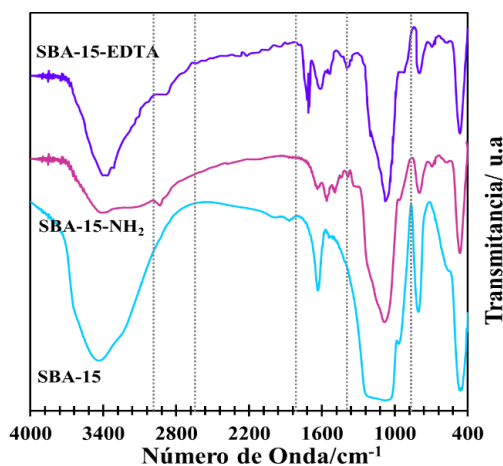


Figura 7. Espectro infrarrojo de distintas muestras de SBA [12].

■ CONCLUSIONES

La síntesis del compuesto mesoporoso se llevó a cabo siguiendo el procedimiento de Zhao, con el cual fue posible aislar un sólido blanco y muy fino [2]. A pesar de no ser posible la caracterización del mismo, se realizó un estudio con base en productos previos del grupo de investigación donde tuvo lugar el presente proyecto.

La funcionalización del sólido se llevó a cabo usando el procedimiento descrito por Diana Vargas y colaboradores [7], con lo cual se obtuvo un sólido con características físicas análogas a las descritas para el compuesto mesoporoso normal.

■ SECCIÓN EXPERIMENTAL

La SBA-15 fue preparada siguiendo el procedimiento de Zhao, usando 18.0191 g de Pluronic 123, los cuales fueron disueltos en 135 mL de agua y mantenido bajo agitación por 3 horas. Una solución acuosa 2 M de HCl se obtuvo agregando 72 mL de HCl concentrado en 450 mL de agua destilada. Posteriormente y usando un reactor de vidrio y un baño termostático a 35 °C se mezclaron las soluciones previamente descritas, y se agregaron por goteo 42 mL de tetraetil ortosilicato. La mezcla se dejó en agitación por 24 horas, pasados estos se aumentó la temperatura del reactor a 80 °C por otras 24 horas. El sólido obtenido fue lavado varias decenas de veces usando agua destilada y filtración al vacío, con

el objetivo de eliminar la mayor cantidad de ácido clorhídrico y surfactante. Posteriormente el sólido fue calcinado en mufla a una temperatura de 540 °C por 6 horas.

La funcionalización se lleva a cabo usando 2.0412 g de SBA-15 y 6.4 mL de APTES, en 132 mL de etanol absoluto, los cuales se llevan a reflujo por 3 horas, pasado este tiempo se filtra por gravedad y se realizan 3 lavados con etanol. Posteriormente se seca el producto en horno a 80 °C.

■ REFERENCIAS

- [1] Alan D MacNaught and Andrew Wilkinson. *Compendium of chemical terminology*. Blackwell Science, 1 edition, 1997.
- [2] D. Zhao. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350):548–552, 1998.
- [3] Atanu Mitra, Asim Bhaumik, and Bidyut Kumar Paul. Synthesis and characterization of mesoporous titanium dioxide using self-assembly of sodium dodecyl sulfate and benzyl alcohol systems as templates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 109(1-3):66–72, 2008.
- [4] Byongjin Lee, Daling Lu, Junko N. Kondo, and Kazunari Domen. Three-dimensionally ordered mesoporous niobium oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 124(38):11256–11257, 2002.
- [5] Yu Noda, Byongjin Lee, Kazunari Domen, and Junko N. Kondo. Synthesis of crystallized mesoporous tantalum oxide and its photocatalytic activity for overall water splitting under ultraviolet light irradiation. *Chemistry of Materials*, 20(16):5361–5367, 2008.
- [6] V.I Parvulescu, H Bonnemann, V Parvulescu, U Endruschat, A Rufinska, Ch.W Lehmann, B Tesche, and G Poncelet. Preparation and

- characterisation of mesoporous zirconium oxide. *Applied Catalysis A: General*, 214(2):273–287, 2001.
- [7] Diana Vargas, Maria Legnoverde, Liliana Giraldo, Elena Basaldella, and Juan Moreno-Pirajan. Preparation and characterization of textural and energetic parameters of common and functionalized sba-15 mesoporous silicas. *Adsorption Science and Technology*, 28(5):387–396, 2010.
- [8] Sibila Roberta Marques Grallert, Carlota de Oliveira Rangel Yagui, Kerly Fernanda Mesquita Pasqualoto, and Leoberto Costa Tavares. Polymeric micelles and molecular modeling applied to the development of radiopharmaceuticals. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 48(1):1–16, 2012.
- [9] Peidong Yang. *The chemistry of nanostructured materials*. World Scientific, 1 edition, 2011.
- [10] Diana Melendez, Yesid Murillo, and Aida Ramirez. *Síntesis, caracterización textural y química de SBA-15*. 2016.
- [11] Dongyuan Zhao, Qisheng Huo, Jianglin Feng, Bradley F. Chmelka, and Galen D. Stucky. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24):6024–6036, 1998.
- [12] Paola Rodriguez. *Características textuales de SBA*.
- [13] Kenneth Sing. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188:3–9, 2001.
- [14] Gessner G Hawley. *The Condensed chemical dictionary*. Van Nostrand Reinhold Co., 1 edition, 1981.
- [15] Jiangtian Li, Limin Guo, and Jianlin Shi. Stepwise in situ synthesis and characterization of metallophthalocyanines mesoporous matrix sba-15 composites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(19):5109, 2010.