

## SÍNTESIS DE UNA SÍLICE MESOPOROSA POR UNA RUTA ALTERNA A LA RUTA NEUTRA CONVENCIONAL

Ligia Sierra G.\*, Betty Lucy López O.\*, Humberto Gil G.\*

Recibido: Agosto 12/98 - Aprobado: Enero 25/99

**Keywords:** mesoporous silica, Triton X100, synthesis, NaCl and pH effects.

### RESUMEN

Se sintetizó una malla molecular silicato a partir de un surfactante neutro de óxido de polietileno (Tritón X 100) y soluciones de silicato de sodio mediante un mecanismo de síntesis no establecido antes para este tipo de surfactante, en el cual el sodio interviene como agente polimerizante, a la vez que puede actuar como especie mediadora  $M^+$  en la interacción del surfactante con la sílice, presentándose en este caso además del mecanismo de formación neutro  $S^{\circ}I^{\circ}$ , un mecanismo de tipo  $S^{\circ}M^+I^{\circ}$ .

Las condiciones de mezcla del surfactante y la solución de silicato de sodio, alrededor del pH correspondiente al punto isoeléctrico de la sílice (pH entre 2-3) permiten la formación de una solución homogénea transparente, lo que posibilita una interacción entre las especies orgánicas e inorgánicas antes de iniciarse la policondensación de la sílice. La polimerización posterior de la sílice orientada por el surfactante se da mediante un aumento del valor del pH.

Las características mesoporosas del material obtenido en esta síntesis depen-

den marcadamente del pH, la temperatura de polimerización, de la concentración de sodio, de la relación molar surfactante/Si, del tiempo de maduración del material mesoporoso en contacto con la solución madre y de la temperatura y tiempo de calcinación.

Es posible obtener estructuras mesoporosas a valores de pH de polimerización mayor a 5.5 dependiendo de los valores para los demás parámetros de síntesis. En general, a tiempos de maduración grandes, temperaturas de polimerización relativamente altas (25-50°C), relaciones molares, Tritón X100/Si mayores que 0.22 y la presencia de sales tales como el NaCl aumentan las características mesoporosas.

### ABSTRACT

A mesoporous silica molecular sieve was synthesized starting from a neutral polyethylene oxide-based surfactant and sodium silicate solutions by means of a synthesis mechanism not established before for this kind of surfactant, in which sodium intervenes as polymerization agent and at the same time it can act as mediator species  $M^+$  in the interaction of the surfactant with the silica, presenting in this case besides the neutral mesopo-

\* Departamento de Química, Universidad de Antioquia, AA 1226, Medellín, Colombia.

rous formation route  $S^{\circ}I^{\circ}$ , a  $S^{\circ}M^{+}I^{\circ}$  route. The conditions of mixing of the surfactant and the sodium silicate solution, around the pH corresponding to the isoelectric point of the silica (pH around 2-3) allow the formation of a transparent homogeneous solution, that makes possible an interaction between the organic and inorganic species before beginning the polycondensation of the silica. The later polymerization of the silica orientated by the surfactant is given by means of an increase in the pH value. The porosity characteristics of the material obtained in this synthesis depend markedly on the polycondensation pH and temperature, the sodium concentration, the molar surfactant/Si ratio, the aging time of the mesoporous material in contact with the mother solution and the calcination temperature and time.

Polymerization pH values above 5.5 can produce mesoporous structures, depending on the values for the other synthesis parameters. In general, relatively high polymerization temperatures (25-50°C), the presence of salts such as NaCl, molar surfactant/Si ratios larger than 0.22 and long aging times increase the mesoporous characteristics.

## INTRODUCCIÓN

En 1992, científicos de la compañía Mobil Oil publicaron la primera síntesis de la familia de mallas moleculares silicatos mesoporosas denominada M41S (1,2). Inicialmente se distinguieron tres miembros de esta familia: la fase hexagonal MCM-41, la fase cúbica MCM-48 y la fase laminar MCM-50.

Huo *et al.* explican la formación de fases mesoporosas a través de la organi-

zación de especies orgánicas e inorgánicas cargadas (3). Ellos proponen cuatro rutas de síntesis basadas en la interacción directa de especies de surfactante ( $S^{+}$  o  $S^{-}$ ) y especies inorgánicas ( $I^{+}$  o  $I^{-}$ ) o indirecta a través de especies mediadoras tales como aniones halogenuros  $X^{-}$  o cationes alcalinos  $M^{+}$ . Estas rutas se denominan: ( $S^{+}I^{-}$ ), ( $S^{-}I^{+}$ ), ( $S^{+}X^{-}I^{+}$ ) y ( $S^{-}M^{+}I^{-}$ ). Este estudio mostró la posibilidad de preparar los silicatos mesoporosos no solamente en un medio alcalino por una ruta  $S^{+}I^{-}$  como se propuso inicialmente por los científicos de la Mobil, sino también en un medio ácido por una ruta  $S^{+}X^{-}I^{+}$ . En este caso durante el proceso de precipitación y polimerización que resulta en la formación de la estructura mesoporosa, los protones que están asociados con las especies de sílice se unen a los iones halogenuro, formando de esta manera un esqueleto inorgánico neutro. A su vez la carga catiónica del surfactante se balancea por los aniones halogenuros. Se han desarrollado otras estructuras mesoporosas, sintetizadas con surfactantes aniónicos y catiónicos, utilizando medios ácidos o básicos, tales como la fase SBA-1 (cúbica Pm3n), la fase SBA-2 (3d hexagonal P63/mmc) y la fase SBA-3 (hexagonal P6m) (4, 5, 6, 7). La fase SBA-2 se prepara a partir de un surfactante de amonio cuaternario divalente y exhibe una simetría hexagonal con supercavidades en lugar de canales (7).

Tanev y Pinnavaia (8) demostraron que también es posible obtener óxidos metálicos mesoporosos con arreglos hexagonales por medio de una ruta neutra  $S^{\circ}I^{\circ}$ , mediante la interacción a través de enlaces de hidrógeno entre surfactantes de amina no cargados ( $S^{\circ}$ ) y especies inorgánicas neutras ( $I^{\circ}$ ). La preparación

de silicatos mesoporosos por estas rutas tiene ventajas importantes cuando se les compara con la que se da por rutas electrostáticas, como lo son la fácil remoción del surfactante por extracción con solvente y la tendencia de los surfactantes neutros a producir estructuras con paredes más gruesas y sólidos con tamaño de partícula más pequeño, lo cual mejora la estabilidad y la textura mesoporosa respectivamente.

Bagshaw *et al.* (9) prepararon una familia de silicatos mesoporosos, denominada MSU-X, a través de una ruta neutra N<sup>o</sup>1<sup>o</sup> utilizando surfactantes no iónicos de óxido de polietileno. Prouzet y Pinnavaia (10) realizaron estudios posteriores en estas fases MSU-X, mostrando que poseen estructuras con canales tipo gusano, las cuales carecen de una organización de amplio rango, hexagonal, cúbica o de cualquier otra forma regular, pero exhiben diámetros de poro uniformes sobre un amplio rango, comparables a las estructuras M41S.

En las rutas electrostáticas que utilizan sales de amonio cuaternarias como surfactantes, el tamaño de poro hexagonal depende de la longitud de la cadena alquílica. El tamaño de poro de la muestra sintetizada se incrementa en 2.25 Å por cada aumento de un carbón en el surfactante (2, 11).

El tamaño de poro se puede modificar mediante adición de auxiliares orgánicos, los cuales actúan como co-orientadores de estructura, modificando el tamaño micelar (1,2). El 1,3,5 trimetil benceno interviene como un expansor de poro. Se han investigado otros auxiliares orgánicos como parafinas, compuestos aromáti-

cos y alcoholes (12). El uso de cosolventes como alcoholes, amidas, éteres, ácidos carboxílicos, glicoles y cetonas también afecta el tamaño de poro (13). Ozin *et al.* reportan que el tamaño de poro y los parámetros de red cristalina pueden aumentarse mediante tratamientos del material mesoporoso después de la síntesis (14).

En general, en la síntesis de materiales mesoporosos MCM-41, preparados por la ruta electrostática, el tamaño de poro puede variar dependiendo de las condiciones de síntesis y de calcinación. Cheng *et al.* (15) reportan un método para cambiar el diámetro y el espesor de pared de las sílices MCM-41, mediante variaciones en la temperatura de síntesis. Wu *et al.* muestran como el tiempo de maduración del mesoporo en presencia del líquido madre influye en el tamaño de poro (16). Corma *et al.* reportan que es posible aumentar el diámetro de poro ajustando la concentración del bromuro de cetil trimetil amonio (CTMABr) en presencia de pequeños cationes como el tetrametil amonio (TMA<sup>+</sup>), el tetracetil amonio (TEA<sup>+</sup>) o el Na<sup>+</sup> (17).

Prouzet and Pinnavaia encuentran que en la síntesis del material mesoporoso MSU-X, puede cambiarse el diámetro de poro mediante la variación en la temperatura de síntesis (10).

En este artículo se reporta la obtención de una sílice mesoporosa, partiendo de un surfactante neutro y de una fuente de silicio iónica como lo es el silicato de sodio, en donde, dadas las condiciones de síntesis su formación se da a través de interacciones entre especies neutras de surfactante y de sílice (ruta N<sup>o</sup>1<sup>o</sup>) y entre especies neutras de surfactante y especies

cargadas de sílice, mediada por iones  $\text{Na}^+$  (ruta  $\text{S}^{\circ}\text{M}^{\text{+I}}$ ). El material sintetizado posee características de porosidad que pueden fluctuar del dominio microporoso al mesoporoso dependiendo de las condiciones de síntesis y de calcinación para eliminar el surfactante.

## PARTE EXPERIMENTAL

Para desarrollar el método de síntesis de una sílice mesoporosa a partir de Tritón X100 y de silicato de sodio, en primer lugar se buscaron las condiciones de mezcla de estos dos componentes, que permitieran una interacción apropiada entre ellos, previa a la policondensación de la sílice. En segundo lugar se estudió la influencia del pH, la temperatura de polimerización y las condiciones de postratamiento para eliminar el surfactante, en la porosidad de dicha sílice,

### Condiciones de mezcla del surfactante y el silicato de sodio

Para obtener la mezcla entre el Tritón X100 y el silicato en tal forma que se evite la polimerización temprana de la sílice sin tener en cuenta el surfactante, se partió de soluciones de Tritón X100 aciduladas con HCl a diferentes valores de pH, tratando que el pH durante la mezcla entre ellos no sea el apropiado para la polimerización de la sílice.

La concentración de HCl en la solución de Tritón X100 se ajustó buscando que el valor del pH de mezcla estuviese alrededor del punto isoeléctrico de la sílice (pH entre 1.8-3.2) por considerar que a este valor de pH y a temperatura ambiente se da una interacción entre el sur-

factante y las especies de sílice, sin producirse polimerización apreciable de la sílice. Se utilizaron temperaturas de mezcla bajas (4-6°C) ya que al disminuir la temperatura se reduce la velocidad de policondensación de la sílice.

Se adoptó como procedimiento de síntesis la adición de la solución de silicato a la solución acidulada del surfactante lentamente, con buena agitación con el fin de mantener la concentración de silicato por debajo de la concentración de saturación, para evitar su precipitación. La mezcla resultante produjo, en todos los casos, una solución transparente y homogénea.

### Condiciones de polimerización

A partir de las soluciones homogéneas obtenidas después de la mezcla del surfactante y la fuente de sílice, la policondensación se realizó rápidamente entre 23 y 43°C, ajustando el valor del pH entre 5.5 y 7 mediante la adición de NaOH o en algunos casos  $\text{NH}_4\text{OH}$  y lentamente a temperaturas entre 4 y 25°C y valores de pH alrededor de 3.

La polimerización procedió durante un tiempo en el cual ocurre la de maduración de la mesofase que se encuentra en contacto con el líquido madre.

### Reactivos

Se utilizaron tres soluciones de silicato con diferentes contenidos de sodio: a) tipo "pegante", con alto contenido de sodio (%wt.  $\text{SiO}_2$ : 27,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 11.9; relación molar Na/Si: 0.85), b) "Aldrich", grado analítico, con un contenido de sodio medio (%wt.  $\text{SiO}_2$ : 27,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 10.9;

relación molar Na/Si: 0.72 ) y c) "Prolabo", grado analítico, con bajo contenido de sodio (%wt.SiO<sub>2</sub>: 26, Na<sub>2</sub>O: 8; relación molar Na/Si : 0.59).

Se usó polietilenglicol 4 ter-octil-fenil eter con 9-10 grupos etoxi (Tritón X100, Aldrich) como el surfactante no iónico.

El pH de policondensación se ajustó con soluciones de NaOH 1M o NH<sub>4</sub>OH 2M y la concentración de sodio se modificó en algunos casos con NaCl (reactivos Aldrich de grado analítico).

### Procedimiento general de síntesis

Todas las muestras se prepararon a partir de mezclas con la siguiente composición molar: SiO<sub>2</sub>; x Tritón X100; y NaCl; - 240 H<sub>2</sub>O, con  $x = 0.22$  (muestras I) o 0.44 (muestras II). El número de moles de NaCl (entre 0.59 y 4.0) se calcula de la cantidad de Na<sup>+</sup> en la solución de silicato y de la cantidad de NaOH o NaCl extra agregado.

Se disuelve una cantidad de solución de silicato de sodio, equivalente a 23 milimoles de sílice, en 60 mL de agua y se enfría a 4°C.

Se disuelven 5 o 10 milimoles de Tritón X100, para la síntesis de las muestras I o II respectivamente, en una solución preparada con 20 mL de agua y un volumen calculado V de HCl 1M. La solución se enfría a 4°C.

Se adiciona la solución de silicato a la solución acidificada de Tritón X100, bajo agitación. Se forma una solución clara de ácidos polisilícicos metaestables (aproximadamente 100 mL de solución, cuando se utiliza un volumen de HCl que da un

pH final de mezcla entre 2 - 3). Rápidamente se ajusta la temperatura de la solución entre 20 y 45°C y se ajusta el pH al valor deseado para polimerización (generalmente entre 6-7) con una pequeña cantidad de NaOH 1M o NH<sub>4</sub>OH 2M. Aparece un precipitado blanco, en un tiempo muy corto y la mezcla se deja en maduración bajo agitación t<sub>1</sub> horas y en reposo t<sub>2</sub> horas (tiempos totales de maduración entre 0.1-96 horas). El sólido se separa por filtración, se lava con agua destilada y se seca a 60°C.

Nota: En algunos casos la temperatura de mezcla no se elevó rápidamente antes de la polimerización y ésta ocurrió a temperaturas entre 4-25°C.

### Calcinción

Las muestras se calcinan en aire a una rata de calentamiento de 1.5°C/min hasta alcanzar una temperatura final entre 380 y 600°C, la cual se mantiene de 2 a 4 horas.

### Caracterización

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras sintetizadas antes y después de la calcinción se obtuvieron en el rango 2θ de 0° a 10°, con un difractor PW1130, Philips.

Los termogramas para las muestras sintetizadas se obtuvieron en aire entre 25 y 600 °C, con una rata de calentamiento de 10°C/min. en un aparato para análisis termogravimétrico (TGA) 2950 Dupont 2000.

Las isoterms de adsorción y desorción con N<sub>2</sub> se determinaron en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Para esta de-

terminación las muestras se calcinaron y activaron a 300°C en vacío durante 6 horas. Los cálculos de la superficie específica (BET), volumen de poro y distribución de tamaño de poro (método BJH) se realizaron con el software del aparato.

**Análisis químico de sodio:** Se realizó por absorción atómica, usando el método de adición del estándar. Para ello, se partió de una solución preparada disolviendo alrededor de 200 mg de muestra en 2 mL de solución acuosa al 40% de HF

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos del análisis TGA para los materiales preparados con diferentes fuentes de sílice y dos relaciones Tritón X100/Si (I y II), bajo diferentes condiciones de mezcla y polimerización. La Tabla 2 presenta, para estas muestras, la caracterización por DRX y medidas de adsorción de nitrógeno. En el análisis por DRX, la presencia de una señal correspondiente a la reflexión  $d_{100}$  a valores mayores de 3,5 nm, indica la presencia de una estructura mesoporosa con diámetro de poro mayor de 15 Å.

Dependiendo de la velocidad y grado de polimerización de la sílice, de la relación molar surfactante/Si y del contenido de NaCl, se presentan diferencias importantes en el análisis TGA. Para las muestras sometidas a polimerización lenta, a valores bajos de pH (alrededor de 3), como las muestras 10aI y 19bI, se observan dos máximos en la pérdida de peso a temperaturas muy diferentes (230-250 y 330-400°C). Los termogramas obtenidos para las muestras polimerizadas a valores de pH en el rango de 6-7, al cual ocurre

una polimerización más rápida y eficiente, presentan entre uno y dos máximos en la pérdida de peso, dependiendo del contenido de NaCl, de la relación molar surfactante/Si, de la temperatura de polimerización y del tiempo de maduración. Las muestras para las cuales el TGA presenta un solo máximo en la pérdida de peso a temperaturas entre 390-430°C, exhiben isotermas de adsorción típicas de materiales mesoporosos, con poros de diámetro entre 15-25 Å. La Figura 1a presenta el TGA y la Figura 2a la isoterma de adsorción con nitrógeno y la distribución de tamaño de poro para la muestra 13aI, que posee estas propiedades. Las muestras que presentan dos pérdidas de peso en el TGA, exhiben isotermas de adsorción con características de materiales tanto microporosos como mesoporosos. La Figura 1b presenta el TGA y la Figura 2b la isoterma de adsorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro para la muestra 14bI, la cual es representativa de este tipo de materiales.

Para las muestras cuyas isotermas de adsorción de nitrógeno sugieren la presencia de una textura mesoporosa, su única pérdida de peso (45% a temperaturas mayores de 390°C) puede atribuirse a la pérdida de surfactante incorporado en la estructura mesoporosa. La temperatura correspondiente a este pico probablemente esté influenciada por el grado de condensación de grupos silanol durante el calentamiento, lo cual daría pérdidas en este rango de temperatura. Igualmente, la proporción de material mesoporoso presente debe influir en la posición de este máximo.

Para conocer a que se debe la pérdida de surfactante a temperaturas por debajo

**Tabla 1.** Resultados del análisis TGA, para las muestras de sílice preparadas.

Muestra	Reactivo Para polim.	NaCl/Si*	pH	T (°C)	Tiempo de maduración		Pérdida de peso, TGA	
					t <sub>1</sub> (hr)	t <sub>2</sub> (hr)	T <sub>1</sub> (%)	T <sub>2</sub> (%)
10aI	Ninguno	0.84	3.0	4-25	24	-	250 (25)	375(25)
11aI	NaOH	0.84	6.3	4-25	2	-		425
12aI	NaOH	0.84	6.0	25	2	94		393
13aI	NaOH	0.84	6.0	25	2	72		425(50)
14bI	NaOH	0.72	6.5	25	2.5	-	243(14)	362(38)
15bI	NH <sub>4</sub> OH	0.72	6.0	30	0.1	-	235(26)	350(26)
16bI	NH <sub>4</sub> OH	0.72	6.0	30	2	63		430(46)
17bII	Ninguno	0.72	6.9	4-25	1.5	15		425(46)
18bII	NH <sub>4</sub> OH	0.72	6.0	43	6	-		425(48)
19bI	NaOH	0.72	3.3	4-25	18	-	235(30)	330(24)

\* Relación molar NaCl/Si estimada a las condiciones de mezcla, antes de polimerización.

a, b, c; Indican el tipo de solución de silicato de sodio. I y II se refieren a relación molar Tritón/Si: 0.22 y 0.44 respectivamente.

t<sub>1</sub>: tiempo de maduración bajo agitación y t<sub>2</sub>: tiempo de maduración en reposo

de 280°C, se realizó un análisis TGA de una muestra silícea mesoporosa calcinada a 600°C y equilibrada en atmósfera húmeda (con destrucción de su mesoporosidad). Esta muestra se dispersó en una solución diluida y acidulada de Tritón X100 y después de 15 minutos de mezcla se filtró y se secó a 50°C. El TGA solo presentó una pérdida de peso, con un máximo alrededor de 260°C. De esto se concluye que el primer máximo en la pérdida de peso, corresponde a pérdida de surfactante adsorbido en la porción de sílice no mesoporosa. Este análisis confirma que las muestras que exhiben dos pérdidas de peso en el TGA están compuestas de sílice no mesoporosa con surfactante adsorbido que se elimina a temperaturas alrededor de 230-260°C y de sílice mesoporosa con

surfactante micelar que se remueve a temperaturas superiores a 340°C.

De las observaciones anteriores puede deducirse que la estabilidad del arreglo micelar que da lugar a la estructura mesoporosa depende de la eficiencia en la policondensación de las especies de sílice. Valores de pH de polimerización alrededor de 3, donde la velocidad de polimerización es lenta, no son apropiados para estabilizar tal arreglo. Para ello se requieren valores de pH mayores que 5.5, donde la polimerización de la sílice es más rápida y eficiente.

Si la policondensación se lleva a cabo a valores de pH entre 6 y 7, las características de porosidad de los materiales están fuertemente relacionadas con el contenido de NaCl de la mezcla reaccionante, el

Tabla 2. Variación en las características texturales de las muestras de sílice, preparadas a diferentes condiciones

Muestra	PH Polim.	T polim. (°C)	Maduración $t_1$ (hr) $t_2$ (hr)	T calcin. (°C)	Na % (wt)	Espaciamento $d$ (nm) <sup>x</sup>	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Volumen mesoporo. (cm <sup>3</sup> /g) <sup>+</sup>	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Dímetro de poro (Å) <sup>++</sup>
10aI	3.0	4-25	24 -	630		3.0	0.36	0.07	689	≤10
11aI	6.3	4-25	2 -	480		3.9				
13a <sub>1</sub> I	6.4	4-25	2 70	420		4.4	0.67	0.74	895	25
13a <sub>2</sub> I	6.4	4-25	2 70	540		4.4	0.53	0.59	759	22
12aI	6.0	25	1 16	420			0.76	0.80	916	24
14bI	6.5	25	2.5 -	480		3.9	0.62	0.29	1062	≤20
15bI	6.0	30	0.1 -	480	0.08	3.5	0.50	0.41	910	15
16bI	6.0	30	2 63	480	0.11		0.69	0.58	1247	17
17b <sub>1</sub> II	6.9	25	1.5 15	480	0.70	3.8	0.61	0.53	1020	17
17b <sub>2</sub> II	6.9	25	1.5 15	600	0.70	Amorfo	0.24	0.19	116	—
18b <sub>1</sub> II	6.0	43	6 -	480	0.14	4.1	0.71	0.56	1220	19
18b <sub>2</sub> II	6.0	43	6 -	600	0.14	3.8	0.40	0.37	764	15
20c*I	6.8	25	14 -	480	0.45	4.0	0.71	0.63	867	22

a, b, c : Indican el tipo de solución de silicato de sodio.

I y II se refieren a relación molar Tritón/Si: 0.22 y 0.44, respectivamente. Subíndices 1 y 2 se refieren a diferente temperatura de calcinación.

+ : Se refiere al volumen mesoporoso BJH determinado mediante la isoterma de desorción.

+ + : Se refiere al diámetro de poro BJH más frecuente, determinado por la isoterma de adsorción. \* : Indica que a la mezcla de reacción se le adicionó NaCl extra. x :

Valor para la reflexión a ángulo bajo para las muestras después de calcinadas.

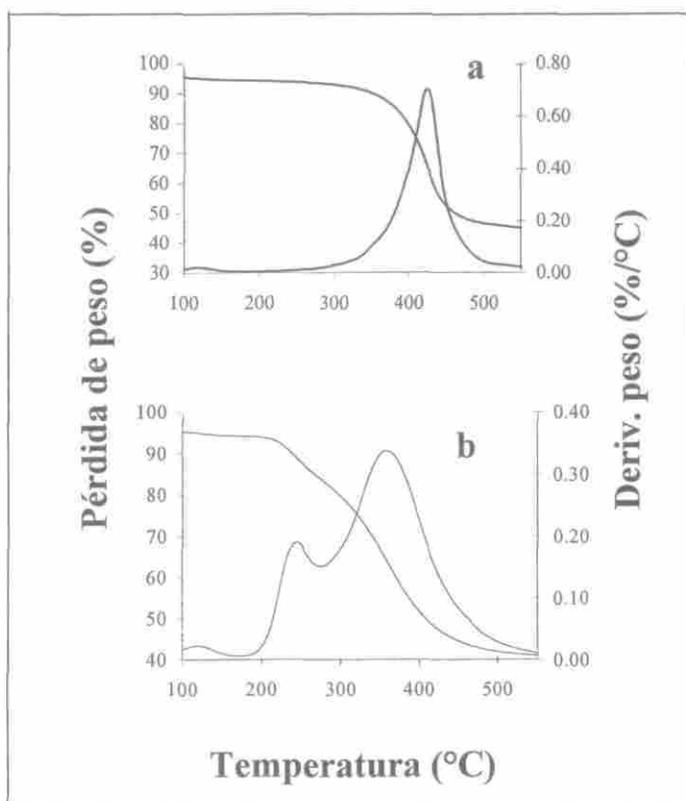
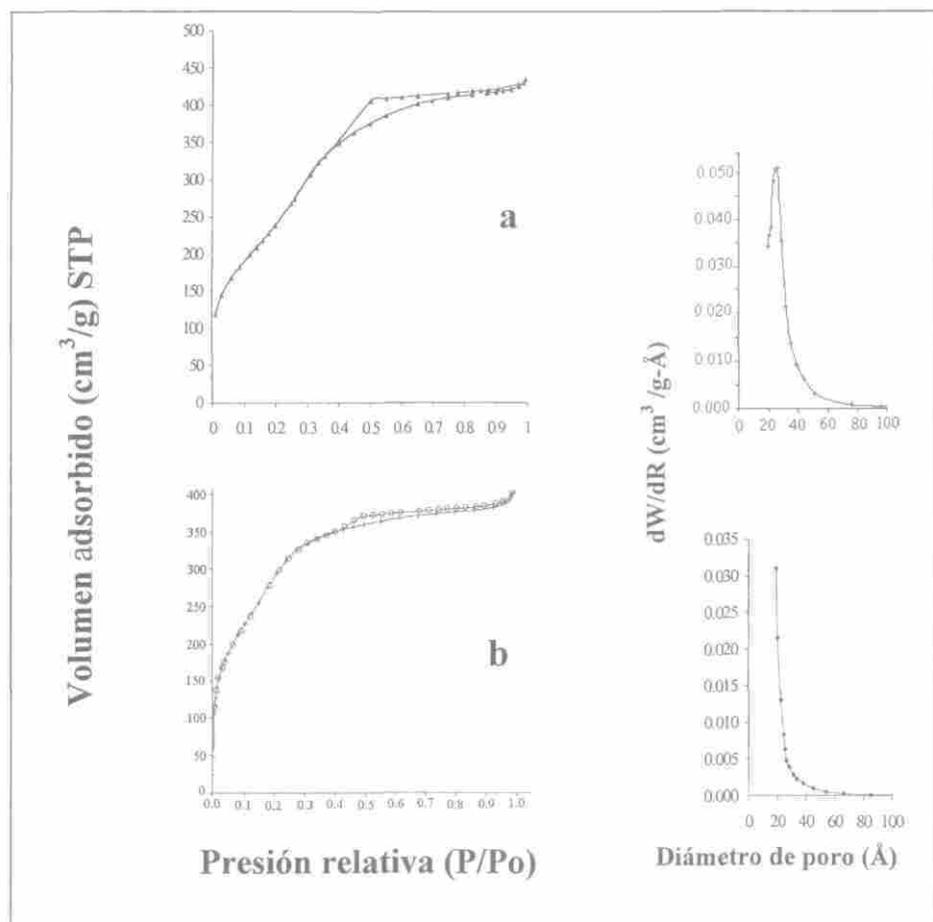


Figura 1. Análisis termogravimétrico. a) Muestra 13aI. b) Muestra 14bI

cual depende principalmente de la fuente de sílice utilizada. Las muestras obtenidas con la solución de silicato de sodio tipo "pegante" que produce la mayor cantidad de NaCl exhiben características mesoporosas (tamaño de poros en el rango mesoscópico con distribución estrecha y altos volúmenes de poro) mejores que aquellas preparadas con la solución de silicato (b). Se observa al comparar por ejemplo, en la Tabla 2, las muestras 13aI y 12aI, que presentan diámetros de poro mayores de 20 Å, con las muestras 15bI y 16bI, que tienen tamaños de poro en el rango de los microporos a los mesoporos (15- 20 Å). La muestra 20cI, preparada

con la fuente de silicio de bajo contenido de Na, pero con adición de NaCl, ilustra también este efecto ya que sus características mesoporosas se incrementan con relación a aquellas observadas en presencia de un menor contenido de sodio como las muestras 16bI, 17b<sub>1</sub>II y 18b<sub>1</sub>II.

Cuando el contenido de NaCl es alto, los otros parámetros como la relación molar surfactante/sílice, la temperatura de policondensación, el tiempo de maduración y el procedimiento de síntesis tienen una influencia menor. Mas aún, un contenido alto de NaCl puede corregir los efectos desfavorables de estos parámetros en la mesoporosidad, cuando ellos no es-



**Figura 2.** Isothermas de adsorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro. a) Muestra 13aI calcinada a 420°C. b) Muestra 14bI calcinada de 480°C.

tán bien ajustados. Por otra parte, cuando la concentración de NaCl es baja, dichos parámetros son susceptibles de ajustar para mejorar los materiales pero solo en una forma limitada. Así por ejemplo, al aumentar la relación molar surfactante/sílice y la temperatura de policondensación en la muestra 18b<sub>1</sub>II, comparada con las muestras 15b<sub>1</sub>I y 16b<sub>1</sub>I, se observa una influencia positiva en el volumen y en

el tamaño de poro, así como ocurre al incrementar el tiempo de maduración en la muestra 16b<sub>1</sub>I en relación con la 15b<sub>1</sub>I.

#### Efectos de la temperatura de calcinación

Las muestras 10a<sub>1</sub>I y 14b<sub>1</sub>I que en el TGA exhiben dos pérdidas de peso, como puede apreciarse en la Tabla 1, se calci-

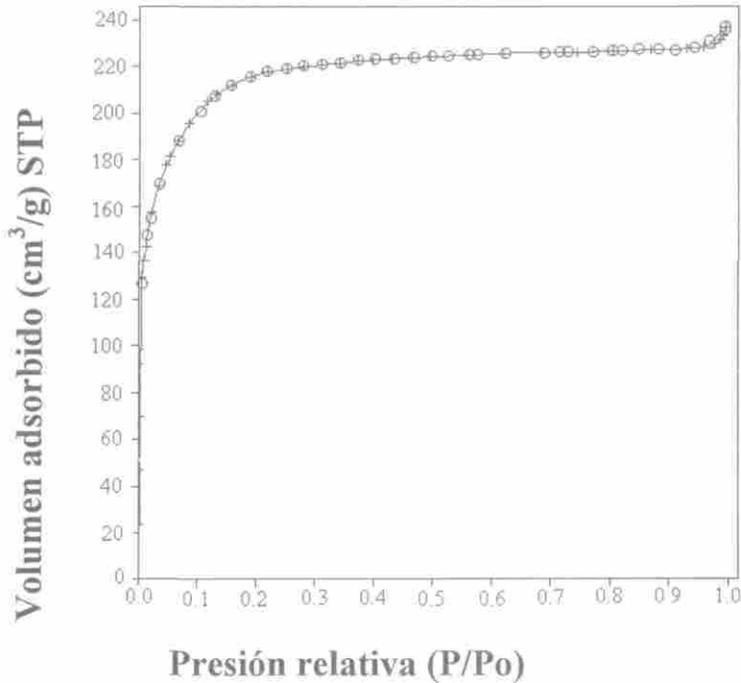


Figura 3. Isoterma de adsorción de nitrógeno para la muestra 10aI.

naron a 600 y 480°C respectivamente para su análisis por adsorción con nitrógeno. La muestra 10aI resulta microporosa (poros de tamaño menor de 10 Å) mientras que la muestra 14bI presenta características tanto microporosas como mesoporosas. La muestra 13aI, que presenta únicamente la segunda pérdida de peso en el TGA (alrededor de 425°C), exhibe una isoterma de adsorción de nitrógeno dominada por características mesoporosas, cuando se calcina a temperaturas menores de 540°C. De esto se infiere, que la fase mesoporosa no es estable al calentarla a 600°C y que para obtener fases mesoporosas se requiere calcinar a menos de 540°C. El valor límite en esta temperatura está determinado por el grado de condensación de grupos silanol o la eficiencia en

la polimerización; por ejemplo, la muestra 18bII polimerizada a 43°C y a un pH de 6, que presenta solo un máximo en la pérdida de peso en el análisis TGA alrededor de 425°C, cuando se calcina a 600°C muestra que la estructura mesoporosa se mantiene en un 30%. En este caso el aumento en la temperatura de polimerización incrementa la condensación de grupos silanol y por lo tanto estabiliza la estructura. El aumento en la temperatura de calcinación disminuye la porosidad, como puede observarse en la Tabla 2 para las muestras 13aI, 17bII y 18bII, en las que al aumentar la temperatura de calcinación se reducen el volumen y el tamaño de poro.

## CONCLUSIONES

Las evidencias indican que el material mesoporoso obtenido en este trabajo corresponde a una fase tipo MSU-X, lograda por una ruta  $N^{\circ}I^{\circ}$  (10), donde no se presenta una buena organización en cuanto al empaquetamiento de los canales, lo que se deduce por la presencia de una sola señal amplia en el patrón DRX a valores  $2\theta$  menores de 3.

En este estudio se propone que en forma adicional al mecanismo neutro  $N^{\circ}I^{\circ}$ , que da lugar a la formación de dicha estructura, existe un mecanismo paralelo  $S^{\circ}Na^{+}I^{\circ}$  que surge a medida que la concentración de  $Na^{+}$  en la mezcla de reacción aumenta y el cual se hace más importante al aumentar el pH de policondensación, debido al papel de balanceador de carga de los iones  $Na^{+}$  para con las especies de sílice negativas  $SiO^{-}$ , las cuales crecen en concentración con el pH. Además, dada la naturaleza polar de los enlaces C-O en las unidades de óxido de etileno del surfactante, los iones metálicos (como el  $Na^{+}$ ) se complejan (18), lo cual favorece las interacciones con las especies  $SiO^{-}$ . Los resultados del análisis químico de algunas muestras, indican la presencia de  $Na^{+}$  y a la vez indican que su concentración aumenta con el pH de policondensación, como se ve al comparar en la Tabla 2 las muestras 15bI, 16bI y 17bII. Esto corrobora la existencia del mecanismo  $S^{\circ}Na^{+}I^{\circ}$ .

Por otra parte, la presencia de cationes sodio a bajos valores de pH (entre 6 y 7), juega un papel importante en la policondensación de la sílice con la formación cooperativa de una mesoestructura bien organizada, ya que reemplaza el efecto

catalítico en la policondensación de la sílice que los iones  $OH^{-}$  tienen a valores de pH por encima de 7. Los iones hidroxilo, a valores altos de pH, catalizan la formación de  $SiO^{-}$  al lado de grupos  $SiOH$  y por lo tanto la formación de especies polisilícicas y a la vez remueven enlaces de hidrógeno con el agua lo cual favorece la interacción entre estas especies poliméricas con las micelas del surfactante de óxido de polietileno (19,20). Se puede obtener un resultado similar a valores bajos de pH en presencia de cationes  $Na^{+}$ . Es así como la fuente de silicato tipo "pegante" con una alta concentración de  $Na^{+}$  permite la formación de una sílice mesoporosa (volumen y tamaño de poro en el rango mesoscópico) a valores de pH alrededor de 6; pero a las mismas condiciones, la fuente de silicato "Aldrich" con más baja concentración de  $Na^{+}$  conlleva a materiales con volumen y tamaño de poro por debajo del rango mesoscópico.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al profesor Fannor Mondragón P. del Laboratorio de Carboquímica de la Universidad de Antioquia por su colaboración en la obtención de algunos de los datos de adsorción con nitrógeno; al profesor J.L. Guth del Laboratorio de Materiales Minerales de la Universidad de Haute Alsace (Francia) por su colaboración con las medidas de rayos X, como también de algunos datos de adsorción con nitrógeno; al profesor Carlos Saldarriga M. del Laboratorio de Adsorbentes y Catalizadores de la Universidad de Antioquia por su colaboración con los análisis termogravimétricos.

## BIBLIOGRAFÍA

- Kresge, C.T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W.J.; Beck, J.S. *Nature*, **1992**, 359, 710.
- Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T-W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Shlenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- Huo, Q.; Margolese, D.; Ciesla, U.; Demuth, D.G.; Feng, P.; Gier, T.E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B.F.; Schüth, F.; Stucky, G.D.; *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176.
- Huo, Q.; Margolese, D.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T.E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P.M.; Schüth, F.; Stucky, G.D. *Nature*, **1994**, 368, 317.
- Huo, Q.; Margolese, D.; Ciesla, U.; Demuth, D.G.; Feng, P.; Gier, T.E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B.F.; Schüth, F.; Stucky, G.D. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176.
- Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R.S.; Stucky, G.D.; Krishnamurthy, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chelmska, B.F. *Science*. **1993**, 261, 1299.
- Huo, Q.; Leon, R.; Petroff, P.M.; Stucky, G.D. *Science*, **1995**, 268, 1324.
- Taney, P.T.; Pinnavaia, T.J. *Science*, **1995**, 267, 885.
- Bagshaw, S.A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T.J. *Science*, **1995**, 269, 1242-1244.
- Prouzet, E.; Pinnavaia J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, (5), 516.
- Luca, V.; McLachlan, D.J.; Hook, J.M.; Withers, R. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2220.
- Beck, J.S. *U.S. Patent*, **1991**, 5,057,296.
- Raman, N.K.; Anderson, M.T.; Brinker, J. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1682.
- Khushalani, D.; Kuperman, A.; Ozin, G.A.; Tanaka, K.; Garcés, J.; Olken, M.M.; Coombs, N. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 842.
- Cheng, Ch.F.; Zhou, W.; Klinowski, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 263, 247.
- Wu, Ch.N.; Tsai, T.S.; Liao, Ch.N.; Chao, K.J. *Microporous Materials*. **1996**, 7, 173.
- Corma, A.; Kan, Q.; Navarro, M.T.; Pérez-Pariente, J.; Rey, F. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2123.
- Schick, M. J.; Fowkes, F. M. *Alkylene Oxides and their Polymers, Surfactant Science Series*, (Eds: F. E. Bailey, Jr. J. V. Koleske, Marcel Dekker, Inc. New York), **1991** Vol. 35.
- Iler, R., *The Chemistry of Silica*, John Wiley, New York, **1979**.
- Rubio, J.; Kitchner, J. A. *J. Colloid Interface Science*, **1976**, 57(1), 132.