



V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental  
Argentina y Ambiente 2023



4º Simposio Iberoamericano de Adsorción

*Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos*

## **Distintas estrategias para incorporar grupos metilo a la superficie de la sílice mesoporosa ordenada MCM-41**

P. Martín<sup>a</sup> y N. Fellenz<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> *Laboratorio de Materiales Nanoestructurados (LMN), CIT-Río Negro/CONICET, Universidad Nacional de Río Negro, Rotonda Cooperación y Ruta provincial N° 1, Viedma, Río Negro, Argentina.*

*nfellenz@unrn.edu.ar*

### **Resumen**

Se sintetizó una sílice mesoporosa con ordenamiento hexagonal de poros, estrecha distribución de tamaño de poros ( $D_p = 3.3 \text{ nm}$ ) y  $991 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  de superficie específica. Esta sílice, denominada MCM-41, fue sometida a dos tratamientos diferentes utilizando silanos con el objetivo de anclar covalentemente sobre los silanoles superficiales las especies químicas  $\text{NH}_2$  y  $\text{CH}_3$ . Para esto se hicieron dos tratamientos de grafting post-síntesis utilizando tolueno como solvente y N-(2-Aminoetil)-3-(trimetoxisilil)propylamina (AeAPTES) y trimetoximetil silano (MTMS). En el primero de ellos se incorporaron los dos grupos funcionales en un solo paso, mientras que en el segundo se incorporó primero el grupo amino y en un segundo paso el grupo metilo. Se caracterizaron las muestras con diversas técnicas para evaluar la eficiencia de uno y otro procedimiento de grafting, y así determinar cuál de ellos maximiza la incorporación de los grupos hidrofóbicos metilo.

**Palabras clave:** MCM-41, grafting post-síntesis, eficiencia grafting, hidrofobicidad.

### **Introducción**

Las sílices mesoporosas ordenadas (SMO) han demostrado ser efectivas en diversas aplicaciones, contribuyendo a la mejora en el diseño de catalizadores, adsorbentes, medicamentos, etc. Las SMO, como todo sistema sólido a base de  $\text{SiO}_2$ , sufren la disolución de sus paredes y colapso de poros por hidrólisis de los enlaces Si-O-Si cuando se exponen a condiciones de pH neutro o alcalino, perdiendo así sus principales características estructurales. Debido a esto existe cierta limitación en cuanto a las condiciones operacionales en las que estos materiales pueden ser utilizados en medio acuoso. Una alternativa ya probada para aumentar la estabilidad de las SMO es la incorporación de grupos funcionales que aumenten la hidrofobicidad superficial, evitando así, o al menos disminuyendo la hidrólisis de la red silíce<sup>1</sup>.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, el objetivo del presente trabajo fue desarrollar metodologías de funcionalización que maximicen la incorporación de grupos hidrofóbicos metilo a la superficie de los poros de la SMO denominada MCM-41.

### **Materiales y métodos**

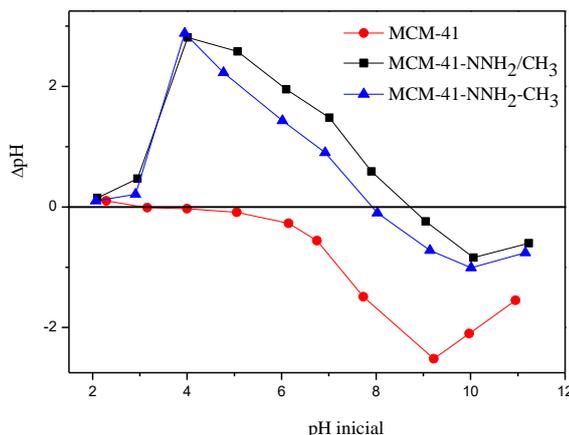
A través del proceso sol-gel y utilizando tetraetilortosilicato como fuente de silicio, cloruro de cetiltrimetilamonio como surfactante y  $\text{NH}_4\text{OH}$  para alcalinizar el medio, se obtuvo un sólido blanco sobre el cual se realizó una calcinación en aire a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , obteniendo así la muestra denominada MCM-41<sup>1</sup>. Sobre la muestra calcinada y seca en estufa ( $24 \text{ hs}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ) se realizaron dos procedimientos de modificación superficial post-síntesis. En el primero de ellos  $1 \text{ g}$ . de MCM-41 fue tratada con  $100 \text{ ml}$  de una solución de los silanos AeAPTES y MTMS en tolueno (relación en volumen 1:1:100), este procedimiento se hizo con agitación magnética durante  $6 \text{ hs}$  a  $80^\circ\text{C}$ , se obtuvo la muestra denominada MCM-41- $\text{NNH}_2/\text{CH}_3$ . La segunda funcionalización se realizó en dos etapas, en la primera de ellas  $1 \text{ g}$ . de MCM-41 se trató con  $100 \text{ ml}$  de una solución

*Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos*

de AeAPTES en tolueno (1:100) con agitación magnética durante 6 hs a 80°C. Luego esta muestra fue sometida a una segunda funcionalización con MTMS en tolueno (1:100) obteniendo finalmente la muestra denominada MCM-41-NNH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>. Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas por DRX a bajos ángulos, FTIR, adsorción-desorción de nitrógeno y utilizando el método del agregado de sal para determinar el punto de carga cero (PZC) en solución acuosa.

**Resultados y discusión**

Los DRX obtenidos (no mostrados) presentan un pico intenso a 2.1° más dos picos de menor intensidad y ensanchados a 3.4° y 5.1° para las tres muestras. Estos difractogramas son característicos de la estructura de arreglo hexagonal de poros típica de la MCM-41 e indican, además, que los tratamientos post-síntesis utilizados no alteran el ordenamiento de poros presente en el material de partida. Las propiedades texturales determinadas por el método BET indican la presencia de poros en el rango meso para las tres muestras y están en coincidencia con lo establecido por DRX. Los valores de PZC determinados fueron 3.1, 7.9 y 8.7 (Figura 1) para MCM-41, MCM-41-NNH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> y MCM-41-NNH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, respectivamente. La incorporación de grupos amino y metilo genera una superficie mas básica que la que posee la MCM-41 originalmente, haciendo que la superficie posea carga neta positiva en un mayor rango de pH.

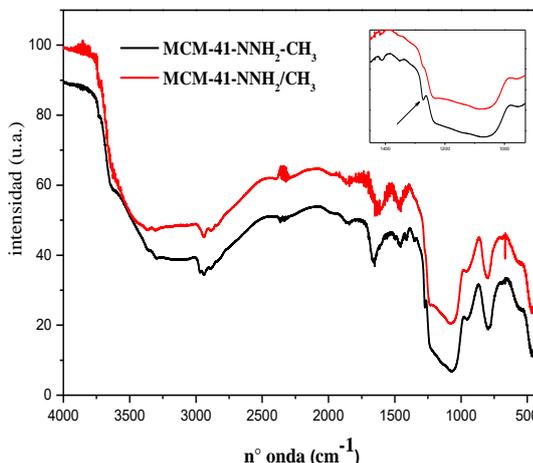


**Figura 1.** ΔpH versus pH inicial para suspensiones de MCM-41, MCM-41-NNH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> y MCM-41-NNH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>

En la Figura 2 se observan los espectros en el rango infrarrojo de las muestras. En todos están presentes las bandas típicas de una red Si-O-Si (800 y 950-1300 cm<sup>-1</sup>). La presencia de grupos amino en ambas muestras se confirma por las bandas a 1636, 1600 y 1464 cm<sup>-1</sup>, como así también por el ensanchamiento de la zona 3500-2500 cm<sup>-1</sup>. Existe una diferencia entre en los espectros de las muestras funcionalizadas que se manifiesta en la intensidad en la banda a 1273 cm<sup>-1</sup>, la cual es consecuencia de la vibración Si-CH<sub>3</sub>. En la muestra MCM-41-NNH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, esta banda posee mayor intensidad que en MCM-41-NNH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> (inset Fig. 1), indicando la existencia de mayor cantidad de grupos metilo incorporados en la funcionalización realizada en dos etapas. Esto se explica si consideramos que los grupos amino anclados a la superficie de las SMO interactúan con los silanoles vecinos residuales, generando la especie zwitterion -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>OSi<sup>-2</sup>. La presencia de los silanolatos generados en la primera etapa de funcionalización, donde solo se

*Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos*

incorporan grupos  $\text{NH}_2$ , hace más reactiva a la superficie favoreciendo entonces la incorporación de los grupos metilo en la segunda etapa de funcionalización.



**Figura 2.** Espectros infrarrojo de las muestras funcionalizadas en una y dos etapas. Inset: detalle zona modo vibracional Si- $\text{CH}_3$ .

### Conclusiones

Se sintetizó una sílice mesoporosa ordenada con arreglo hexagonal de poros, MCM-41, la cual fue sometida a dos tratamientos post-síntesis diferentes. Ambos tratamientos generan un aumento en la basicidad del sistema sólido debido a que ambos procedimientos incorporan grupos amino y metilo a la superficie de MCM-41 en reemplazo de grupos silanoles. Sin embargo, la modificación realizada en dos etapas genera en la primera de ellas, al incorporar grupos amino, un aumento en la cantidad de silanoles deprotonados respecto de la MCM-41 original. Esto redundará en una mayor eficiencia en la segunda etapa de funcionalización, ya que se incorporan de esta manera mayor cantidad de entidades metilo. Esto resulta importante si consideramos que los grupos metilo, debido a su capacidad para repeler moléculas de agua, generan un efecto protector de las SMO cuando éstas son utilizadas en medio acuoso, ya que impiden o retrasan la hidrólisis de la red de silicatos.

### Referencias

- 1- Martin P., Rafti M., Marcgatti S., Fellenz N., *MCM-41-based composite with enhanced stability for Cr(VI) removal from aqueous media*. Solid State Sciences 106, 106300 (2020).
- 2- Walcarius A., Etienne M., Lebeau B., *Rate of Access to the Binding Sites in Organically Modified Silicates. 2. Ordered Mesoporous Silicas Grafted with Amine or Thiol Groups*. Chem. Mater. 15, 2161-2173 (2003).