

Síntesis y caracterización de sílicas mesoestructuradas funcionalizadas con grupos acidosulfónicos

Synthesis and characterization of functionalized mesostructured silicas with acid sulphonic groups

John Alexander Posada¹, Oscar Hernán Giraldo², Carlos Ariel Cardona¹

¹ Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Cra. 27 N.º 64-60, Manizales, Colombia

² Departamento de Física y Química, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Cra. 27 N.º 64-60, Manizales, Colombia

(Recibido el 22 de enero de 2010. Aceptado el 9 de noviembre de 2010)

Resumen

Las sílicas mesoestructuradas MCM-41, SBA-15 y HMS, de fase hexagonal y la MCM-48 de fase cúbica, fueron sintetizadas y funcionalizadas con el grupo propil acidosulfónico, por los métodos *grafting* y *co-condensación*. La caracterización estructural, físico-química y morfológica de los materiales se realizó por las técnicas XRD, FT-IR, TGA y SEM. Entre las dos rutas de síntesis evaluadas los mayores grados de funcionalización se lograron por la vía de *co-condensación*, para las mesofases MCM-48 y SBA-15. Los altos grados de funcionalización generaron materiales térmica y estructuralmente menos estables que los funcionalizados por la ruta *grafting*.

----- **Palabras clave:** Caracterización, co-condensación, grafting, mesoporos, funcionalización

Abstract

Hexagonal (MCM-41, SBA-15, and HMS) and cubic (MCM-48) mesostructured silicas were synthesized and functionalized with the propylsulphonic acid group, by *grafting* and *co-condensation* methods. Structural conformation, physical-chemistry characterization, and morphology of the materials was performed by XRD, FT-IR, TGA, and SEM techniques.

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 6 + 887 93 00 ext 55880, fax: + 57 + 6 + 887 93 00 ext 55880, correo electrónico: ccardonaal@unal.edu.co (C. A. Cardona)

Higher functionalization degrees were reached by *co-condensation* method, for MCM-48 and SBA-15 mesophases. These higher functionalization degrees lead to less thermally and structurally stable materials than those obtained by the *grafting* method.

----- **Keywords:** Characterization, co-condensation, grafting, mesoporous, functionalization

Introducción

La IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), ha clasificado los materiales porosos en tres grupos [1]: microporosos (tamaño de poro inferior a 2 nm), macroporosos (tamaño de poro mayor a 50 nm) y mesoporosos (tamaño de poro 2-50 nm). Los materiales microporosos como las zeolitas proveen excelentes propiedades catalíticas en virtud de su red cristalina constituida por Al y Si. Aunque la estabilidad térmica y selectividad de las zeolitas son altas, las aplicaciones son limitadas debido al pequeño tamaño de poro. Hechos como este forzaron al desarrollo de nuevos materiales con mayor tamaño de poro y estructura bien definida. Las primeras familias de materiales mesoporosos fueron FMS [2] y M41S (MCM-41, MCM-48 y MCM-50) [3-4], sintetizados a partir de surfactantes catiónicos que actúan como plantillas de la mesofase [5]. Estas moléculas pueden ser surfactantes iónicos [6], no-iónicos [7] o no-surfactantes neutros [8]; por ejemplo HMS [9] y SBA-15 [10] se sintetizan con surfactantes no-iónicos. La importancia de las sílicas mesoestructuradas radica en su alta área superficial, porosidad, diversidad de topología de poro (hexagonal, cúbica, laminar, etc.) y su distribución de tamaño de poro relativamente uniforme [9]. Estas características los hacen unos excelentes soportes de grupos orgánicos funcionales para el diseño de materiales híbridos, donde la especie inorgánica tiene alta estabilidad térmica y mecánica, mientras que las estructuras orgánicas pueden proporcionar flexibilidad, hidrofobicidad y nuevas propiedades eléctricas al material [10].

Burkett et al [11] incorporaron el grupo fenil sobre la superficie del MCM-41 por síntesis directa. Desde entonces se han incorporado grupos

orgánicos como: alquil, vinil, bencil, amino, diol, tiol y sulfonato [12-13], por técnicas que se basan en la formación de enlaces covalentes como *grafting* (funcionalización post-síntesis) [14] y *co-condensación* (síntesis y funcionalización en un paso) [15]. La síntesis directa, permite un cubrimiento uniforme de los grupos orgánicos en la superficie del material, mientras el método post-síntesis genera una estructura mejor definida y más estable hidrolíticamente [12].

Como la principal aplicación de estos materiales es la catálisis ácida [16], es importante comparar los efectos de la mesofase y los métodos de síntesis sobre las características de los materiales funcionalizados. En este sentido, se analizan las rutas de síntesis de las mesofases hexagonales MCM-41, SBA-15 y HMS, y la mesofase cúbica MCM-48. Al igual que la funcionalización con grupos propilsulfónicos por las rutas *grafting* y *co-condensación*, con el fin de obtener materiales de alta estabilidad térmica y con sitios ácidos disponibles para ser utilizados en procesos de catálisis ácida. Finalmente se realiza la caracterización estructural, físico-química y morfológica de los materiales obtenidos por las técnicas XRD, FT-IR, TGA y SEM.

Materiales y métodos

Los reactivos bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), tetraetilortosilicato (TEOS), polietilenglicol-octadecileter (copolimero Brij-76), n-dodecilamina y 3-mercaptopropil-trimetoxisilano (MPTS) fueron obtenidos de Aldrich; mientras que etanol (EtOH), metanol (MeOH), tolueno (Tol), ácido clorhídrico (HCl), hidróxido de sodio (NaOH), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), fueron obtenidos de Merk. Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación posterior.

Síntesis y funcionalización

Las silicas mesoestructuradas se sintetizaron y funcionalizaron a partir de cambios sutiles en procedimientos descritos previamente [17].

MCM-41. Una mezcla de 480 mL de agua destilada, 3,5 mL de NaOH (2M) y 1 g de CTAB, se dejó bajo agitación magnética por 20 min, entre 70 a 80 °C. Entonces se adicionó 5 mL de TEOS (gota a gota), se mantuvo la agitación y el calentamiento por 1 h. La mezcla se dejó en autoclave de Teflón por 2 h a 100 °C. El producto resultante fue filtrado y lavado con 500 mL de agua destilada y desionizada, luego se secó por 24 h a 60 °C. El material aun con surfactante es identificado como *MCM-41-Surf*. La presencia del surfactante en las silicas será registrada como *-Surf*. Finalmente el surfactante fue retirado por calcinación a 550 °C con rampa de calentamiento por 16 h y manteniendo la temperatura final durante 2 h más.

MCM-48. Una mezcla de 46 mL de agua desionizada, 10,3 mL de NaOH (2M) y 7,9 g de CTAB fue agitada por 40 min a 40 °C. Se agregó 10 mL de TEOS (gota a gota) y se mantuvo la agitación por 1 h. El producto resultante se envejeció en autoclave de Teflón a 115 °C durante 72 h. El material obtenido fue filtrado, lavado, secado y calcinado de igual forma que MCM-41.

SBA-15. 2 g de Brij-76 fueron disueltos en 125 mL de HCl (1,9 M), la mezcla se agitó a 40 °C por 30 min, entonces se adicionó 8,9 mL de TEOS (gota a gota). Se mantuvo la agitación y el calentamiento por 20 h. El producto fue envejecido en autoclave de Teflón a 100 °C por 24 h. El material obtenido fue filtrado, lavado, secado y calcinado de igual forma que para MCM-41.

HMS. 2,1 g de n-dodecilamina fueron disueltos en 23,3 mL de EtOH y 20,5 mL de agua desionizada. La mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 30 min. Luego se adicionó 8,8 mL de TEOS (gota a gota) y la mezcla se agitó por 24 h a temperatura ambiente. El material obtenido fue filtrado, lavado, secado y calcinado de igual forma que para el MCM-41.

Funcionalización grafting

El material mesoporoso fue secado a 115 °C por 3 h. Luego, 1 g de material seco fue disuelto en 10 mL de tolueno seco y la mezcla se agitó por 30 min a 60 °C. Se adicionó 1,24 mL de MPTS y la mezcla se dejó bajo agitación por 24 h. El material resultante fue filtrado, lavado con 1000 mL de agua desionizada y secado a 60 °C por 3 h. Según la mesofase los materiales funcionalizados serán llamados *MCM-41-Gr*, *MCM-48-Gr*, *SBA-15 Gr* y *HMS-Gr*.

Oxidación

El grupo tiol fue oxidado hacia acid sulfónico con H₂O₂. Por 1 g de material sólido seco funcionalizado se adicionó 20 mL de H₂O₂, la mezcla se dejó bajo agitación por 24 h a temperatura ambiente. El sólido obtenido fue filtrado y lavado con 500 mL de agua destilada y desionizada. El secado se realizó a 60 °C por 24 h. Los materiales funcionalizados via *grafting* y oxidados serán llamados *MCM-41-Gr-Ox*, *MCM-48-Gr-Ox*, *SBA-15-Gr-Ox* y *HMS-Gr-Ox*.

Funcionalización por co-condensación

Esta ruta es un procedimiento realizado en un sólo paso, por tanto cada material requiere su propio proceso de síntesis.

MCM-41-Co-Surf. 2,5 g de CTAB fueron disueltos en una mezcla de 42,8 mL de MeOH y 78,7 mL de agua desionizada. La mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 30 min. Se adicionó (gota a gota) una mezcla de 6,3 mL de TEOS y 5,2 mL de MPTS, previamente homogenizada (10 min). Se adicionó 0,6 g de NaOH y se mantuvo la agitación a temperatura ambiente por 16 h. La mezcla fue envejecida en autoclave de Teflón a 100 °C por 48 h. El producto fue filtrado y lavado con 500 mL de agua destilada y desionizada. Luego el secado se realizó a 60 °C por 14 h.

MCM-48-Co-Surf. Una mezcla de 46 mL de agua desionizada, 10,3 mL de NaOH (2M) y 7,9 g de

CTAB se agitó por 40 min a 40 °C. Se agregó (gota a gota) una mezcla de 6,3 mL de TEOS y 5,2 mL de MPTS, previamente homogenizada (10 min). La mezcla se agitó por 1 h. El producto resultante fue envejecido en autoclave de Teflón a 115 °C por 72 h. La filtración, el lavado y el secado posteriores se realizaron como se indicó para *MCM-41-Co-Surf*.

SBA-15-Co-Surf. 0,5 g de Brij-76 fueron disueltos en 125 mL de HCl (1,9 M) y agitados a temperatura ambiente por 40 min. La solución se calentó a 40 °C y se adicionó 4,6 mL de TEOS. Se mantuvo la agitación y el calentamiento por 45 min y se agregó 3,8 mL de MPTS. La mezcla fue agitada por 20 h a 40 °C, después se llevó a autoclave de Teflón a 100 °C por 24 h. La filtración, el lavado y el secado se realizaron como se indicó para el *MCM-41-Co-Surf*.

HMS-Co-Surf. 2,1 g de n-dodecilamina fueron disueltos en 23,3 mL de EtOH y 20,5 mL de agua desionizada. La mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 30 min. Se adicionó una mezcla homogenizada (10 min) de 4,2 mL de TEOS y 3,7 mL de MPTS. La agitación se mantuvo por 24 h. El producto resultante fue filtrado, lavado y secado como se indicó para el *MCM-41-Co-Surf*.

Extracción

El surfactante aún al interior de la sílica fue retirado por extracción con etanol en un medio ácido. Por cada 1,5 g de material seco se prepara una mezcla de 20 mL de HCl (35%) y 205 mL de EtOH. La mezcla se deja bajo reflujo por 24 h a 70 °C. El producto se recupera por filtración y se lava con 500 mL de agua destilada y desionizada. Después se seca a 40 °C por 24 h. Los materiales resultantes del proceso de extracción son identificados como *MCM-41-Co*, *MCM-48-Co*, *SBA-15-Co* y *HMS-Co*. Los materiales funcionalizados por la técnica de *co-condensación* fueron oxidados de igual forma que los obtenidos por *grafting*. Estos materiales se identifican como *MCM-41-Co-Ox*, *MCM-48-Co-Ox*, *SBA-15-Co-Ox* y *HMS-Co-Ox*.

Caracterización de materiales

Los patrones de difracción de rayos-X (XRD) de las muestras se obtuvieron en un difractómetro Rigaku MiniFlex II equipado con una fuente de radiación de Cu K α . Los datos se tomaron a bajo ángulo en el intervalo 2θ de 1,2 a 10° con una velocidad de barrido de 0,5°/min. Los análisis de espectroscopía vibracional se realizaron por infrarrojo en un equipo NICOLET 380 FT-IR usando un detector DTGS, en el intervalo de 4000-400 cm⁻¹, con resolución de 4 cm⁻¹. El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TA Instruments modelo TGA Q500. Las medidas se realizaron con 10 mg de muestra, a 10 °C min⁻¹, en flujo de aire (100 mL min⁻¹). La microscopía electrónica de barrido se realizó en un microscopio Jeol JSM 5910LV, con detectores retroproyectados (BES) y secundarios (SEI).

Resultados y discusión

La síntesis se monitoreó por XRD como muestra la figura 1. Las demás técnicas de caracterización se aplicaron para los materiales obtenidos en los pasos relevantes de síntesis.

MCM-41. La figuras 1.a. y 1.b. muestran los difractogramas del proceso de funcionalización del MCM-41 por las técnicas *grafting* y *co-condensación*, respectivamente. Los patrones XRD para la vía *grafting* muestran un pico de alta intensidad entre 2° y 2,5° en 2θ . El patrón obtenido es característico para simetría de canales hexagonales [4], con el plano principal (d_{100}) de 41,4 Å para el MCM-41-Gr-Surf y de 38,9 Å para el MCM-41 calcinado. Esta reducción debida a la calcinación ha sido reportada por Díaz et al. [18]. La funcionalización de MCM-41 genera un incremento en el d_{100} de 1 Å, el cual continúa con la oxidación, comportamiento similar al observado por Díaz et al. [19]. La síntesis por *co-condensación* reporta generalmente un solo pico de alta intensidad (d_{100}), aunque un segundo pico de baja intensidad también ha sido reportado [20]. El material luego de la extracción (*MCM-41-Co*) presenta un d_{100} de 42,4 Å, que se reporta entre 33,5 y 42,8 Å [18, 21]. De nuevo, el espaciamiento aumenta en la oxidación [21].

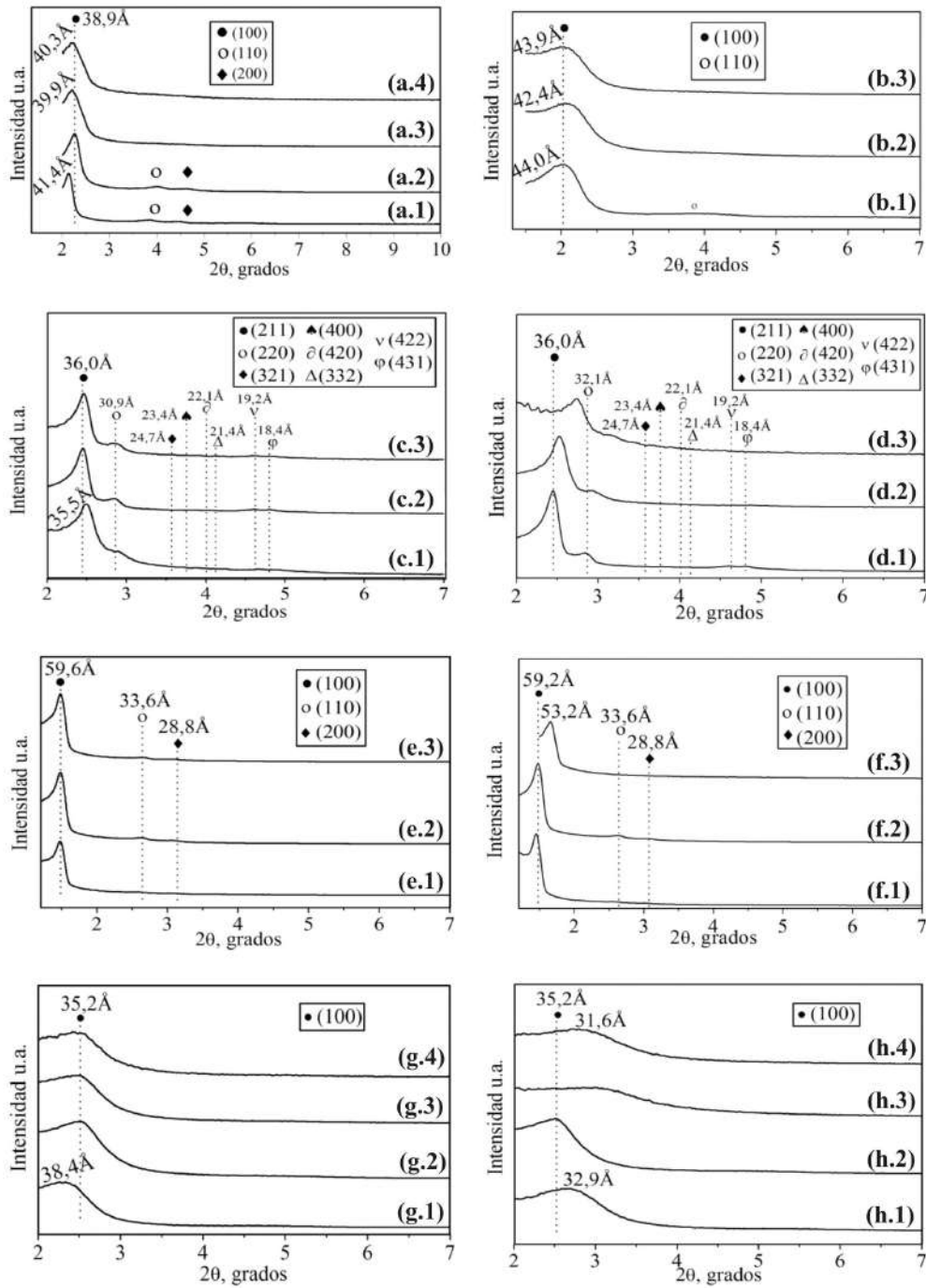


Figura 1 Difractogramas de los soportes, materiales intermedios funcionalizados y materiales oxidados. (a.1) MCM-41-Surf; (a.2) MCM-41; (a.3) MCM-41-Gr; (a.4) MCM-41-Gr-Ox; (b.1) MCM-41-Co-Surf; (b.2) MCM-41-Co; (b.3) MCM-41-Co-Ox; (c.1) MCM-48-Surf; (c.2) MCM-48; (c.3) MCM-48-Gr-Ox; (d.1) MCM-48; (d.2) MCM-48-Co; (d.3) MCM-48-Co-Ox; (e.1) SBA-15-Surf; (e.2) SBA-15; (e.3) SBA-15-Gr-Ox; (f.1) SBA-15-Co-Surf; (f.2) SBA-15-Co; (f.3) SBA-15-Co-Ox; (g.1) HMS-Surf; (g.2) HMS; (g.3) HMS-Gr; (g.4) HMS-Gr-Ox; (h.1) HMS-Co-Surf; (h.2) HMS; (h.3) HMS-Co; (h.4) HMS-Co-Ox

La figura 2 muestra los espectros IR de los materiales obtenidos para la funcionalización de MCM-41 y MCM-48, por las rutas *grafting*

y *co-condensación*. Los espectros de los materiales SBA-15 y HMS no se presentan en este artículo.

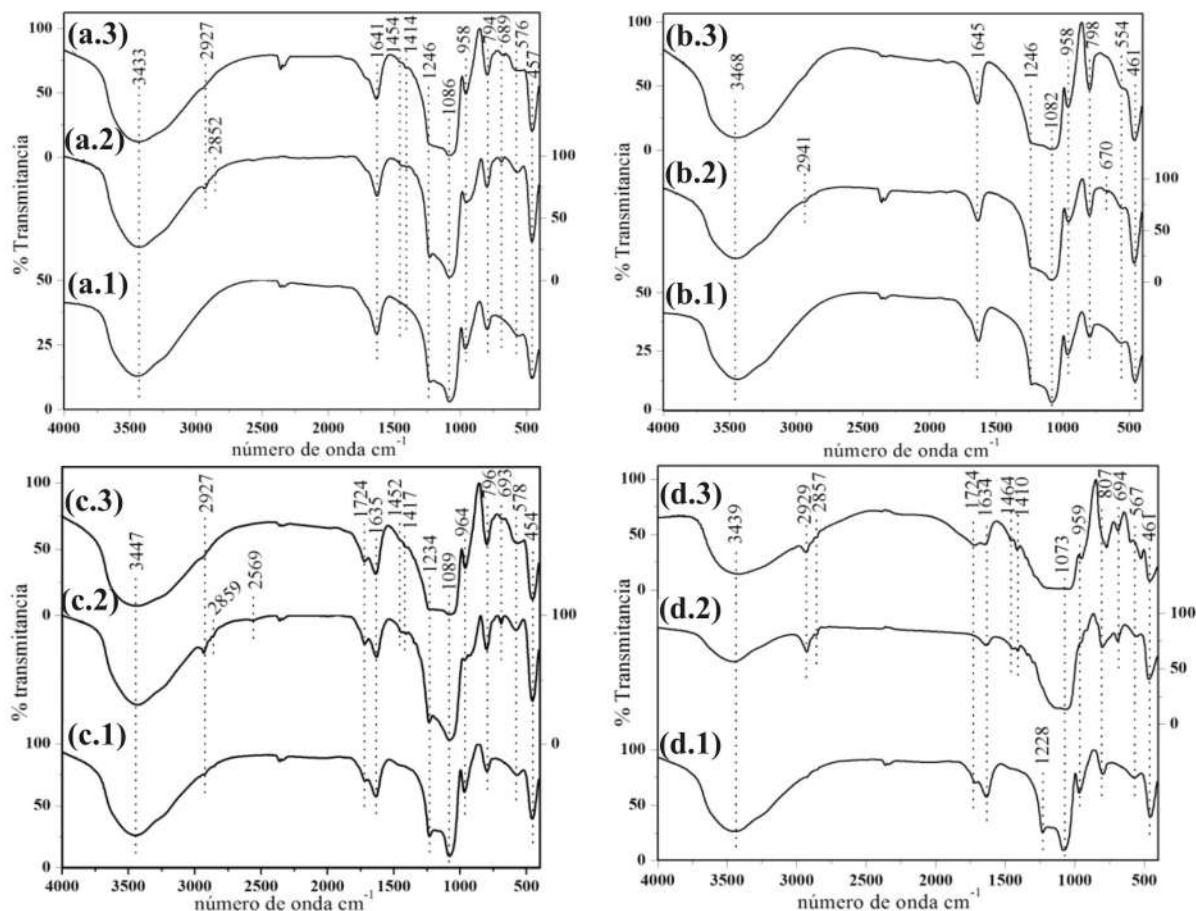


Figura 2 Espectros IR de MCM-41 y MCM-48 funcionalizados por las técnicas *grafting* y *co-condensación*. (a.1) MCM-41; (a.2) MCM-41-Gr; (a.3) MCM-41-Gr-Ox; (b.1) MCM-41; (b.2) MCM-41-Co-13%; (b.3) MCM-Co-13%-Ox; (c.1) MCM-48; (c.2) MCM-48-Gr; (c.3) MCM-48-Gr-Ox; (d.1) MCM-48 (d.2); MCM-48-Co; (d.3) MCM-48-Co-Ox

Para MCM-41 funcionalizado por la ruta *grafting* (Figura 2.a.) se encontraron bandas a 3433 y 1641 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones del grupo O-H del agua molecular fisisorbida [22]. Las bandas a 1246, 1086 y 794 cm^{-1} son típicas del enlace Si-O-Si y las bandas a 576 y 457 cm^{-1} son asignadas a vibraciones O-Si-O [23]. Las vibraciones mostradas se relacionan con la condensación de la red de sílica, por tanto son comunes a todos los materiales sintetizados. Para MCM-41 (Figura 2.a.1.) no se observaron bandas

en el intervalo de baja frecuencia (1300 a 1500 cm^{-1}), ni en el intervalo de alta frecuencia (2750 a 3000 cm^{-1}), que corresponden a vibraciones C-H, esto sugiere que los grupos etoxi del precursor TEOS fueron hidrolizados.

Para MCM-41 funcionalizado (Figura 2.a.2.), las bandas débiles a 1454 y 1414 cm^{-1} se asignan a vibraciones de los grupos metileno y las bandas a 2927 y 2852 cm^{-1} a vibraciones S-H, que desaparecen luego del proceso de oxidación del

grupo tiol [24]. Las bandas que corresponden a los estiramientos S=O del grupo acidosulfónico, se encuentran normalmente entre 1000 y 1200 cm⁻¹, las cuales no se observan, debido posiblemente a la interferencia de las vibraciones de los enlaces Si-O-Si en este intervalo. La permanencia de la banda a 958 cm⁻¹, que corresponde a la vibración de los grupos Si-OH, indica la presencia de una red de sílica altamente hidroxilada. La banda que se encuentra a 689 cm⁻¹ se ha reportado para un modo de estiramiento en los enlaces S-C [25]. Los espectros obtenidos para MCM-41-Co (Figuras 2.b.), son semejantes a los de MCM-41-Gr. En

este caso no se presentaron las bandas a 1454 y 1414 cm⁻¹, asignadas al grupo propil, esto sugiere una menor funcionalización de MCM-41-Co. De nuevo se observa la desaparición de las bandas a 2941 y 668 cm⁻¹ cuando se somete al proceso de oxidación.

En este artículo solo se muestran los termogramas obtenidos para el proceso de funcionalización de MCM-48. Para los demás termogramas, los picos principales de temperatura para la máxima velocidad de pérdida de peso se listan en la Tabla 1.

Tabla 1 Resultados TGA-DTG para las sílicas mesoestructuradas funcionalizadas

| <i>Material</i> ^a | <i>%PP</i> ^b | <i>T</i> (°C) ^c | <i>Material</i> ^a | <i>%PP</i> ^b | <i>T</i> ^c (°C) |
|------------------------------|-------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| MCM-41-Gr, RIII | 10,45 | 328,3 | SBA-15-Gr, RII | 4,08 | 331 |
| MCM-41-Gr-Ox, RIII | 7,33 | 512,9 | SBA-15-Gr-Ox, RIII | 3,66 | 499,3 |
| MCM-41-Co, RII | 4,83 | 339,3 | SBA-15-Co, RII | 30,72 | 349 |
| MCM-41-Co-Ox, RIII | 3,18 | 502,1 | SBA-15-Co-Ox, RIII | 10,81 | 484,2 |
| HMS-Gr, RII | 18,78 | 343,5 | HMS-Co, RII | 20,72 | 338 |
| HMS-Gr-Ox, RIII | 10,11 | 485,7 | HMS-Co-Ox, RIII | 7,83 | 507,4 |

^a (RII): Región II, (RIII): Región III; ^b %PP: Porcentaje de Pérdida de Peso; ^c T: Temperatura Máxima Velocidad de Pérdida de Peso.

Para analizar el fenómeno de pérdida de peso, los termogramas se dividieron en tres regiones de temperatura (Figura 3). La Región I con T < 250°C, donde la pérdida de peso se debe a la remoción de agua fisisorbida. La Región II para T entre 250 y 450°C, donde ocurre la descomposición de los grupos propiltiol [26] y la Región III para T > 450°C, donde la pérdida de peso se debe a la descomposición de los grupos acidosulfónicos [27]. Para el caso de las sílicas sin funcionalizar ésta pérdida de peso se debe la condensación de los grupos silanol vecinales, aunque a temperaturas superiores a 550°C, se condensan los silanol internos (agua enlazada) [27].

La pérdida de peso de MCM-41 en las Regiones I, II y III fueron de 26,03%, 2,08% y 8,57 %, respectivamente, con dos máximos de velocidad de pérdida de peso a 56,9°C y 548,6°C, debidos a

la desorción del agua fisisorbida y la condensación conjunta de los grupos silanol vecinales e internos. Para los demás materiales tipo MCM-41, se presentan tres picos de máxima velocidad de pérdida de peso. La tabla 1 muestra la pérdida de peso para MCM-41-Gr en la Región III, debida a la condensación de los grupos silanol y cuyo valor es similar al obtenido para su precursor MCM-41 en la misma región. Por otro lado, en la Región II MCM-41-Gr presenta una mayor pérdida de peso que MCM-41-Co, lo que indica un mayor nivel de funcionalización por la ruta *grafting*, resultado que concuerda con el obtenido por FT-IR, dada la mayor intensidad de las bandas para el enlace S-H. Resultados similares se encontraron para los materiales oxidados (MCM-41-Gr-Ox y MCM-41-Co-Ox) en la Región III. Para estos mismos materiales la pérdida de peso en la Región II es de

4,53% y 1,95%, respectivamente, indicando una oxidación incompleta. Además, la diferencia de temperatura entre los picos de máxima velocidad de pérdida de peso indica que la ruta *grafting* genera materiales más estables térmicamente.

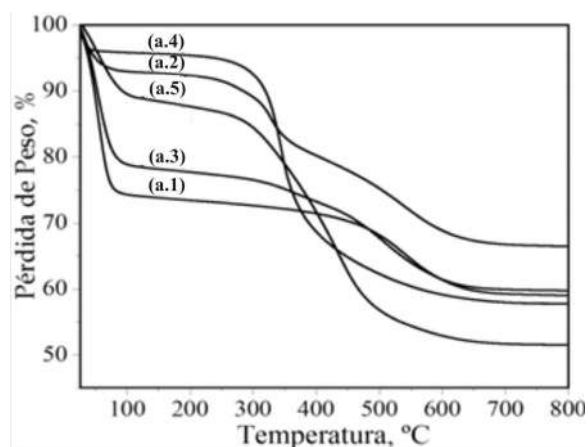


Figura 3 Análisis térmicos de los materiales MCM-48 funcionalizados y oxidados. (a.1) MCM-48; (a.2) MCM-48-Gr; (a.3) MCM-48-Gr-Ox; (a.4) MCM-48-Co; (a.5) MCM-48-Co-Ox

La figura 4 muestra las micrografías de las sílicas mesoporosas oxidadas. MCM-41 tiene una superficie porosa de textura homogénea (imagen no mostrada), mientras que MCM-41-Co-Ox (Figura 4.a.) esta conformada por placas de tamaño irregular con superficie no homogénea.

MCM-48. Es el único material con mesofase cúbica aquí analizado. Los difractogramas de los MCM-48 generalmente exhiben 8 picos, correspondientes a los índices de Miller *hkl* (211), (220), (321), (400), (420), (332), (422) y (431), donde los dos primeros son de alta intensidad.

La figura 1.c. muestra los difractogramas para la funcionalización del MCM-48 por la ruta *grafting*. MCM-48 presenta dos picos de alta intensidad con *d-spacing* de 36,0 y 30,9 Å. Valores que concuerdan con lo reportado para el d_{211} (33,0 a 39,2 Å) y d_{220} (28,6 a 31,8 Å) [4, 28-29]. La calcinación genera un aumento en el *d-spacing* a diferencia de MCM-41, como ha sido reportado por Das et-al [28], aunque el caso

contrario también ha sido publicado [29]. Para los pasos de funcionalización y oxidación no se notan cambios importantes en los d_{211} y d_{220} . El material sintetizado por *co-condensación*, presenta un patrón XRD similar a MCM-48-Gr, pero luego de la oxidación el *d-spacing* d_{211} decrece en 2,6 Å y el pico correspondiente al d_{220} reduce considerablemente su intensidad. El difractograma obtenido para el material oxidado es irregular, lo que indica una pérdida de su ordenamiento estructural y la baja estabilidad del material.

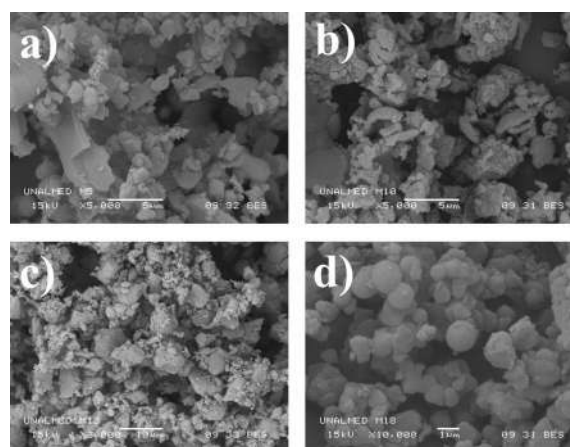


Figura 4 Micrografía SEM de los materiales funcionalizados y oxidados. (a). MCM-41-Co-Ox X5000; (b). MCM-48-Gr-Ox X5000; (c). SBA-15-Gr-Ox X2000; (d). HMS-Co-Ox X10000

Las figuras 2.c. y 2.d. muestran los espectros IR para el material MCM-48 funcionalizado por las técnicas *grafting* y *co-condensación* respectivamente. Las bandas obtenidas para MCM-48-Gr son consistentes con las descritas para el MCM-41-Gr. Aunque en este caso se nota una banda a 2569 cm^{-1} asignada a vibraciones S-H [30]. Nuevamente las bandas a 2927 y 2859 cm^{-1} desaparecen cuando el material se oxida. La banda a 964 cm^{-1} que corresponde a vibraciones Si-OH disminuye considerablemente cuando el material es funcionalizado, debido a que este proceso ocurre sobre los grupos hidroxilo libres en la superficie del soporte. Para la funcionalización por *co-condensación*, las bandas a 2929 y 2857 cm^{-1} asignadas a las vibraciones S-H y la banda a

694 cm^{-1} debida a las vibraciones S-C, persisten en la muestra oxidada, lo que indica una oxidación incompleta. Además, la mayor intensidad de las bandas correspondientes a vibraciones del enlace S-H sugiere que por la ruta de *co-condensación* se alcanza una mayor funcionalización.

Los termogramas de MCM-48, mostrados en la figura 3, son similares a los reportados para MCM-41. La técnica *grafting* genera un mayor grado funcionalización que para MCM-41, notado por el mayor porcentaje en pérdida de peso. Lo mismo ocurre por la vía de *co-condensación*, resultado que había sido sugerido mediante FTIR debido a la mayor intensidad de las bandas de los enlaces S-H. MCM-48-Co-Ox es menos estable que MCM-48-Gr-Ox dada la menor temperatura a la cual ocurre la máxima velocidad de pérdida de peso (Tabla 1).

La micrografía de MCM-48-Gr-Ox se muestra en la figura 4.b. MCM-48 presenta una superficie porosa más heterogénea que MCM-41, formada por aglomerados de distinto tamaño y de superficie irregular. Las imágenes de MCM-48-Gr-Ox muestran pocos cambios en la textura y morfología del material, las placas que lo conforman se organizan en aglomerados más pequeños, con crecimiento de finas capas irregulares sobre la superficie del material.

SBA-15. Esta mesofase tiene canales hexagonales como MCM-41, con *d-spacing* d_{100} entre 54-77 Å [31]. Los otros dos picos de baja intensidad también presentan un mayor *d-spacing*.

La figura 1.e. muestra los difractogramas para la funcionalización *grafting* del SBA-15. Este material no genera cambios importantes en el ordenamiento estructural durante este proceso, a diferencia de la funcionalización por *co-condensación*, donde la oxidación genera una reducción en el d_{100} de 6 Å, además los picos de baja intensidad desaparecen.

Los espectros IR para la funcionalización *grafting* presentan las bandas características de la sílica para todos los casos (resultados no mostrados), a diferencia de la ruta de *co-condensación* que

muestra bandas de alta intensidad a 2930 y 2854 cm^{-1} , atribuidas al enlace S-H. Esto sugiere una alta funcionalización. Además aparece una nueva banda a 1353 cm^{-1} asignada a vibraciones C-H. Hecho que también indica una mayor funcionalización por la ruta de *co-condensación*. Para el material oxidado persiste la banda a 2930 cm^{-1} , indicando una oxidación incompleta. Los termogramas al igual que los análisis FT-IR indican un menor grado de funcionalización por la ruta *grafting*. Además el SBA-15-Co-Ox tiene baja estabilidad estructural, ya que pierde los grupos funcionalizados como lixiviados durante el proceso de oxidación.

La micrografía del SBA-15-Gr-Ox se muestra en la figura 4.c. La morfología de SBA-15 es tipo fibra entrecruzada, con superficie heterogénea. El material funcionalizado tiene partículas libres sobre la superficie de las fibras, aunque luego de la oxidación se nota una menor cantidad de estas, indicando que algunos los grupos funcionalizados se retiraron durante la oxidación.

HMS. Los difractogramas mostrados en las figuras 1.g. y 1.h., presentan picos poco agudos, lo que indica un bajo ordenamiento estructural. Estos materiales no mostraron ningún pico de baja intensidad. El proceso de calcinación, en la ruta *grafting* genera una reducción en el *d-spacing* de 3,4 Å. Durante la funcionalización y la oxidación los cambios son ligeros, reduciendo la intensidad del pico, lo que indica un menor ordenamiento estructural. La extracción por vía *co-condensación*, genera una disminución del *d-spacing* de 1,3 Å. Aunque la oxidación no genera grandes cambios, en este punto el material es casi completamente amorfo.

Los espectros IR para los materiales HMS, muestran que la intensidad de las bandas a 2938, 2853 y 2557 cm^{-1} , son similares para las dos rutas de funcionalización, indicando que se logran grados similares de funcionalización. Resultado que concuerda con los porcentajes de pérdida de peso obtenidos del TGA y que han sido resumidos en la tabla 1.

Finalmente la figura 4.d. muestra la micrografía de HMS-Co-Ox. La silica mesoporosa HMS es un material conformado por agregados de partículas redondeadas de tamaño nanométrico y de textura irregular con superficie rugosa. Para el HMS funcionalizado y oxidado se ven partículas esféricas más grandes y definidas, formando menor cantidad de agregados.

Conclusiones

En este trabajo se estableció un protocolo para la síntesis de las mesofases MCM-41, MCM-48, SBA-15 y HMS, al igual que para la funcionalización y oxidación del grupo mercaptopropil por las rutas *grafting* y *co-condensación*. Estas dos rutas de funcionalización, fueron efectivas para la incorporación de los grupos mercaptopropil en las sílicas mesoporosas y los mayores grados de funcionalización se lograron por la vía de *co-condensación*, para MCM-48 y SBA-15. Estos altos grados de funcionalización generaron materiales térmica y estructuralmente menos estables que los funcionalizados por la ruta *grafting*.

Referencias

1. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pietotti, J. Rouquerol, T. Siemienieska. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure Appl Chem*. Vol. 57. 1985. pp. 603-619.
2. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato. "The preparation of alkyltriethylammonium-kaneinite complexes and their conversion to microporous materials". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. 63. 1990. pp. 988-992.
3. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism". *Nature*. Vol. 359. 1992. pp. 710-712.
4. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenkert. "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates". *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 114. 1992. pp. 10834-10843.
5. L. L. Hench, J. K. West. "The Sol-Gel Process". *Chem. Rev.* Vol. 90. 1990 pp. 33-72.
6. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka. "organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays". *Chem. Mater.* Vol. 6. 1994. pp. 1176-1191.
7. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia. "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves". *Science*. Vol. 267. 1995. pp. 865-867.
8. Y. Wei, D. Jin, T. Ding, W. H. Shih, X. Liu, S. Z. D. Cheng, Q. Fu. "A non-surfactant templating route to mesoporous silica materials". *Adv. Mater.* Vol. 10. 1998. pp. 313-316.
9. D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. "Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups". *Chem. Mater.* Vol. 12. 2000. pp. 2448-2459.
10. Y. Mori, T. J. Pinnavaia. "Optimizing Organic Functionality in Mesostructured Silica: Direct Assembly of Mercaptopropyl Groups in Wormhole Framework Structures". *Chem. Mater.* Vol. 13. 2001. pp. 2173.
11. S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann. "Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors". *Chem. Commun.* Vol. 11. 1996. pp. 1367-1368.
12. A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden. "Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-nanoscale reactors coming of age". *Adv. Mater.* Vol. 12. 2000. pp. 1403-1419.
13. Y. Wei, Q. Feng, J. Xu, H. Dong, K. Qiu, S. Jansen, R. Yin, K. Ong. "Polymethacrylate-silica hybrid nanoporous materials: a bridge between inorganic and polymeric molecular sieves". *Adv. Mater.* Vol. 12. 2000. pp. 1448-1450.
14. X. Feng, G. E. Fryxell, L. Wang, Y. A. Kim, J. Liu, K. M. Kemner. "Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports". *Science*. Vol. 276. 1997. pp. 923-926.
15. Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky. "surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials". *Chem. Mater.* Vol. 8. 1996. pp. 1147-1160.
16. J. A. Melero, R. V. Grieken, G. Morales. "Advances in the synthesis and catalytic applications of organosulfonic-functionalized mesostructured materials". *Chem. Rev.* Vol. 106. 2006. pp. 3790-3812.

17. J. A. Posada. *Aumento de la resistencia térmica de una estructura acidosulfónica para la obtención de acetato de n-butilo por destilación reactiva*. Tesis de Maestría en Ingeniería-Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. 2008. pp. 1- 174.
18. I. Díaz, F. Mohíno, J. Pérez Pariente, E. Sastre. "Synthesis of MCM-41 materials functionalised with dialkylsilane groups and their catalytic activity in the esterification of glycerol with fatty acids". *Appl. Catal., A*. Vol. 242. 2003. pp. 161-169.
19. I. Díaz, F. Mohíno, T. Blasco, E. Sastre, J. Pérez-Pariente. "Influence of the alkyl chain length of HSO₃-R-MCM-41 on the esterification of glycerol with fatty acids". *Microporous Mesoporous Mater.* Vol. 80. 2005. pp. 33- 42.
20. M. H. Lim, C. F. Branford, A. Stein. "Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur surface groups and their applications as solid acid catalysts". *Chem. Mater.* Vol. 10. 1998. pp. 467- 470.
21. I. Díaz, C. Márquez Álvarez, F. Mohíno, J. Pérez-Pariente, E. Sastre. "combined alkyl and sulfonic acid functionalization of mcm-41-type silica: Part 2. Esterification of glycerol with fatty acids". *J. Catal.* Vol. 193. 2000. pp. 295-302.
22. G. Busca. "The use of vibrational spectroscopies in studies of heterogeneous catalysis by metal oxides: an introduction". *Catal. Today*. Vol. 27. 1996. pp. 323-352.
23. H. Dung. *Organic-Inorganic hybrid mesoporous silica, materials and their application as a host matrix for protein molecules*. Drexel University. Thesis: Doctor of Philosophy. 2002. pp. 291.
24. X. Wang, S. Cheng, J. C. C. Chan, J. C. H. Chao. "Template-free synthesis of mesoporous phenylsulfonic acid functionalized silica". *Microporous Mesoporous Mater.* Vol. 96. 2006. pp. 321-330.
25. X. Wang, S. Cheng, J. C. C. Chan. "Propylsulfonic acid-functionalized mesoporous silica synthesized by in situ oxidation of thiol groups under template-free condition". *J. Phys. Chem. C*. Vol. 111. 2007. pp. 2156-2164.
26. S. Hamoudi, S. Royer, S. Kaliaguine. "Propyl- and arene-sulfonic acid functionalized periodic mesoporous organosilicas". *Microporous Mesoporous Mater.* Vol. 71. 2004. pp. 17-25.
27. I. Díaz, F. Mohíno, J. Pérez Pariente, E. Sastre. "Study by TG-MS of the oxidation of SH-MCM-41 to SO₃H-MCM-41". *Thermochim. Acta*. Vol. 413. 2004. pp. 201-207.
28. D. Das, J. F. Lee, S. Cheng. "Selective synthesis of Bisphenol-A over mesoporous MCM silica catalysts functionalized with sulfonic acid groups". *J. Catal.* Vol. 223. 2004. pp. 152-160.
29. Y. Shao, L. Wang, J. Zhang, M. Anpo. "Synthesis and characterization of high hydrothermally stable Cr-MCM-48". *Microporous Mesoporous Mater.* Vol. 109. 2008. pp. 271-277.
30. H. Ji, Y. Fan, W. Jin, C. Chen, N. Xu. "Synthesis of Si-MCM-48 membrane by solvent extraction of the surfactant template" *J. Non-Cryst. Solids*. Vol. 354. 2008. pp. 2010-2016.
31. Y. Sakamoto, I. Díaz, O. Terasaki, D. Zhao, J. Pérez Pariente, J. M. Kim, G. D. Stucky. "Three-dimensional cubic mesoporous structures of SBA-12 and related materials by electron crystallography". *J. Phys. Chem. B*. Vol. 106. 2002. pp. 3118-3123.