

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE XEROGELES DE SÍLICE OBTENIDOS POR LA RUTA DE LOS ATRANOS

Rebeca Torres Fajardo¹, Juan Primera Ferrer^{2,3}, Lenin Huerta Morillo^{1,4*}

¹Laboratorio de Nuevos Materiales, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Av Universidad, Apdo. 526, Maracaibo, Venezuela. E-mail: rebecat89@hotmail.com

²Laboratorio de Sistemas Desordenados, Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Av Universidad, Maracaibo, 526, Venezuela

³Universidad Técnica de Manabí, Facultad de Ingeniería Agrícola, Departamento de Ciencias Agrícolas, Av Urbina, Portoviejo, 130105, Ecuador. E-mail: juan.primera2009@gmail.com

⁴Universidad Técnica de Manabí, Instituto de Ciencias Básicas, Departamento de Química. Av Urbina, Portoviejo, 130105, Ecuador. E-mail: ljuuerta@gmail.com

*Autor para la correspondencia: ljuuerta@gmail.com

Recibido: 10-04-2020 / Aceptado: 02-12-2020 / Publicación: 31-12-2020

Editor Académico: Jesús Miguel Contreras Ramírez

RESUMEN

En este trabajo se investigó la síntesis de xerogeles de sílice por la vía de los atranos, y se evaluó la influencia de la concentración del agente iniciador (HCl) y la presencia o no del surfactante (CTAB), sobre el tiempo de gelificación y las propiedades texturales de los materiales obtenidos. Las caracterizaciones se realizaron mediante: isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido y calorimetría diferencial de barrido. Los tiempos de gelificación aumentaron en la medida que se disminuyó la concentración del HCl y, en general, los xerogeles preparados presentaron una buena rigidez cuando estos se dejaron a tiempos mayores de 20 horas. La distribución de tamaño de poro (determinada mediante la técnica BJH) para los xerogeles calcinados preparados sin surfactante presentaron un sistema de poro bien definido de 16,4 nm en promedio, mientras los xerogeles calcinados preparados con surfactante no presentaron una distribución de tamaño de poro bien definida, ambos casos mostraron áreas superficiales de alrededor de 580 m²/g. Por calorimetría diferencial de barrido se observaron dos picos para la muestra de xerogel sin surfactante, uno alrededor de 80 °C debido a la evaporación del agua y el otro a 265 °C atribuido a la descomposición de la materia orgánica presente en el gel; para la muestra de xerogel con surfactante se observó un pico bien definido a 130 °C, atribuido a la pérdida del agua. Por microscopía electrónica de barrido, en los xerogeles calcinados se observaron poros con tamaños alrededor de los 15 nm.

Palabras clave: xerogel, atrano, surfactante, sílice, gelificación.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILICA XEROGEL OBTAINED BY THE ATRANE ROUTE

ABSTRACT

In this work, the synthesis of silica xerogels by the atrane way was investigated, evaluating: concentration influence of the initiating agent (HCl) and the presence or not of the surfactant (CTAB), over gelation time, and the textural properties of the obtained materials. Characterizations were carried out by nitrogen adsorption-desorption isotherms, scanning electron microscopy, and differential scanning calorimetry. Gelation times increased as the HCl concentration decreased, and, in general, xerogels prepared presented good rigidity when they were aging for times greater than 20 hours. Pore size distribution (determined by the BJH technique) for the calcined xerogels prepared without surfactant presented a well-defined pore system of 16.4 nm on average, while the calcined xerogels prepared with surfactant did not present a well-defined pore size distribution, both cases showed surface areas of around 580 m²/g. In differential scanning calorimetry, two peaks were observed for the xerogel sample without surfactant, one around 80 °C due to water evaporation, and the other one at 265 °C attributed to the decomposition of organic matter present in the gel; for the surfactant xerogel sample, a well-defined peak was observed at 130 °C, attributed to the loss of water. By scanning electron microscopy, pores with sizes around 15 nm in calcined xerogels were observed.

Keywords: xerogel, atrane, surfactant, silica, gelation.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO XEROGEL DE SÍLICA OBTIDO PELA ROTA DOS ATRANOS

RESUMO

Neste trabalho, a síntese de xerogéis de sílica via atranos foi investigada, avaliando: a influência da concentração do agente iniciador (HCl) e da presença ou não do surfactante (CTAB), no tempo de gelificação e nas propriedades texturais dos materiais obtidos. As caracterizações foram realizadas por meio de: isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e calorimetria diferencial de varredura. Os tempos de gelificação aumentaram com a diminuição da concentração de HCl e, em geral, os xerogéis preparados apresentaram boa rigidez quando deixados por tempos maiores que 20 horas. A distribuição do tamanho dos poros (determinada pela técnica BJH) para os xerogéis calcinados preparados sem surfactante apresentou um sistema de poros bem definido de 16,4 nm em média, enquanto os xerogéis calcinados preparados com surfactante não apresentaram distribuição do tamanho dos poros bem definidos, ambos os casos apresentaram áreas de superfície em torno de 580 m²/g. Por calorimetria diferencial de varredura, foram observados dois picos para a amostra de xerogel sem surfactante, um em torno de 80 °C devido à evaporação da água e outro a 265 °C atribuído à decomposição da matéria orgânica presente no gel; para a amostra de xerogel surfactante, um pico bem definido foi observado a 130 °C, atribuído à perda de água. Por microscopia eletrônica de varredura, poros com tamanhos em torno de 15 nm foram observados nos xerogéis calcinados.

Palavras chave: xerogel, atrano, surfactante, sílica, gelificação.

Citación sugerida: Torres, R., Primera, J., Huerta, L. (2020). Síntesis y caracterización de Xerogeles de sílice obtenidos por la ruta de los Atranos. *Revista Bases de la Ciencia*, 5(3), 37-54. DOI: 10.33936/rev_bas_de_la_ciencia.v%vi%i.2355
Recuperado de: <https://revistas.utm.edu.ec/index.php/Basedelaciencia/article/view/2355>

1. INTRODUCCIÓN

El método de sol-gel proporciona la posibilidad de controlar las propiedades físicas del material sintetizado, tales como porosidad, superficie, tamaño de las partículas, entre otros, mediante la elección de las condiciones de síntesis. Este método es utilizado para realizar reacciones basadas en materiales de sílice, el cual consiste en la hidrólisis y policondensación de un alcóxido de silicio tal como el silicato de tetraetilo (que abreviaremos en este trabajo como TEOS) o en general derivados del tipo R-Si (OR') donde R es el grupo orgánico (Belton et al., 2012; Bryans et al., 2000; Iller, 1979; Lev et al., 1997). La estructura porosa de la matriz del gel, formada por los agregados de sílice que ocluye el disolvente y cualquier resto orgánico de la síntesis, puede adaptarse a diferentes formas adecuándola en condiciones experimentales. La forma en la que se elimina el disolvente (y restos de materia orgánica) para lograr obtener un sólido poroso, dicta el tipo de material que se obtiene, para geles hidrófilos, si el disolvente es eliminado por calentamiento a presión atmosférica, las fuerzas capilares en el líquido, y el vapor, producen el encogimiento y resquebrajamiento de modo que la estructura original se pierde y se obtiene un xerogel (Belton et al., 2012; Bhagat et al., 2008; Soleimani Dorcheh y Abbasi, 2008). Por otra parte, cuando el disolvente se elimina por encima de sus parámetros de temperatura y presión en el punto crítico (en geles hidrófilos) se evita este colapso, conservando casi intacta la estructura de la matriz de sílice en el gel original, obteniendo sólidos con alta superficie y volúmenes de poros, denominados aerogeles, ya que están constituidos principalmente por espacios vacíos (Ortiz de Zárate et al., 2008; Soleimani Dorcheh y Abbasi, 2008).

La conocida ruta de síntesis, denominada como la vía de los atranos, consiste en hacer reaccionar la 2,2',2"-Nitrilotrietanol (que abreviaremos en este trabajo como TEA) utilizada como agente acomplejante y el silicato de tetraetilo (TEOS) como fuente de silicio para formar un complejo atrano metálico, en este caso silatrano. Esta es una versátil metodología de síntesis, en la que al emplear la TEA se facilita la formación de una gran variedad de complejos metálicos (**Figura 1**) que permiten la formación de óxidos capaces de auto-organizarse junto a las moléculas del surfactante para generar una estructura mesoporosa, aunque esté por debajo de la concentración micelar crítica (CMC), de hecho, esta metodología trabaja en concentraciones menores que la CMC del surfactante (Cabrera et al., 2000; Ortiz de Zárate et al., 2008; El Haskouri et al., 2001; El Haskouri et al., 2002; Garrido et al., 2018; Huerta et al., 2005).

Por otra parte, la gran porosidad que presentan los xerogeles y aerogeles, los hacen de gran interés, debido a la gran cantidad de aplicaciones que se les pueden dar, tales como: catalizadores, absorbentes de contaminantes, sensores y biosensores, electrodos de baterías, entre muchas otras aplicaciones (Bailón-García et al., 2020; Canal-Rodríguez et al., 2020; Hou et al., 2020; Jae et al., 2008; Li et al.,

2019; Poulos et al., 2015; Segovia-Sandoval et al., 2020; Tian et al., 2018; Wang et al., 2019; Wang et al., 2020), aplicaciones que dependen en gran medida del método de síntesis con el cual se obtienen.

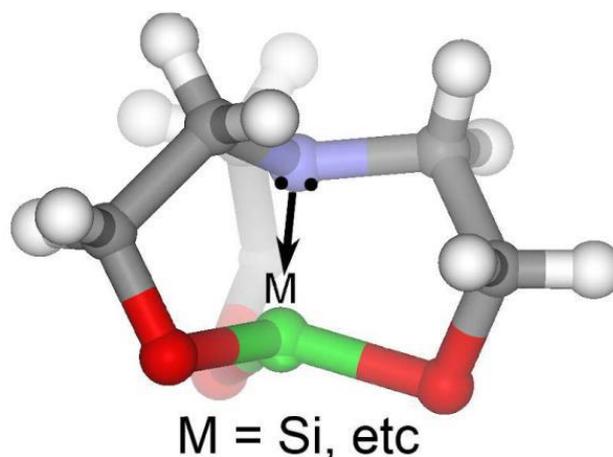


Figura 1. Representación del complejo de metal atrano (adaptado de Garrido et al., 2018)

En tal sentido, en el presente trabajo se evalúa la vía de los atranos como posible ruta de preparación de xerogeles, analizando la influencia de la cantidad de agente gelificante, y la presencia o no de surfactante, sobre el tiempo de gelificación y las propiedades texturales de los materiales obtenido.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Reactivos y materiales

Los reactivos utilizados fueron: silicato de tetraetilo (abreviado como TEOS) 98% marca Sigma-Aldrich, 2,2',2''-Nitrilotrietanol (abreviado como TEA) grado reactivo marca Reproquímica, ácido clorhídrico (HCl) 37% m/m marca Fisher), bromuro de *N,N,N*-trimetil,1-hexadecan-amino (abreviado como CTAB), agua desionizada, y el material de vidrio necesario para llevar a cabo los experimentos. Los equipos utilizados fueron: Micromeritics ASAP 2010 para la realización de las isotermas, Microscopio Electrónico de Barrido FEI Quanta 200 F para realizar las microfotografías, Rheometric Scientific para la calorimetría diferencial de barrido.

2.2. Síntesis del xerogel, efecto del factor de dilución (relación molar Si:HCl constante)

Como agentes precursores se utilizaron el TEOS junto a la TEA, y en base a los resultados previos presentados por Cabrera et al. (2000), ambos fueron combinados en proporción molar de 2:7. El mezclado de los mismos se realizó bajo agitación constante, y se calentó hasta 160 °C por 15 min. Seguidamente, se dejó que la mezcla alcanzase la temperatura ambiente y luego se adicionó HCl a diferentes concentraciones y volúmenes (**Tabla 1**) manteniendo la relación Si:HCl constante, y de

esta forma poder evaluar el efecto de la dilución sobre los tiempos de gelificación. Finalmente, la mezcla se dejó en reposo a 25 °C con la finalidad de que se completase la formación del xerogel, midiendo el tiempo de gelificación. Las medidas de pH en todas las síntesis se realizaron con papel pH, sólo para tener un valor de referencia.

Tabla 1. Síntesis para evaluar el efecto del factor de dilución (relación molar Si:HCl constante)

Muestra	Vol. HCl (mL)	Conc. HCl (M)	Cant. HCl (mmol)	mmol TEOS	Si:HCl (molar)
M(1)	0,70	0,17	0,12	11,30	94
M(2)	1,50	0,08	0,12	11,30	94
M(3)	3,00	0,04	0,12	11,30	94
M(4)	6,00	0,02	0,12	11,30	94
M(5)	12,00	0,01	0,12	11,30	94

2.3. Síntesis del xerogel, efecto de la variación de la relación molar Si:HCl

Para evaluar el efecto del cambio de las relación molar Si:HCl sobre el tiempo de gelificación, el procedimiento experimental seguido fue el mismo que el descrito en el apartado anterior, adicionando en este caso 6,00 mL de HCl a diferentes concentraciones según se muestra en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Síntesis para evaluar el efecto de la variación de la relación molar Si : HCl

Muestra	Vol. HCl (mL)	Conc. HCl (M)	Cant. HCl (mmol)	Cant. TEOS (mmol)	Si : HCl (molar)
M(6)	6,00	0,50	3,00	11,30	4
M(7)	6,00	0,34	2,04	11,30	6
M(8)	6,00	0,17	1,02	11,30	11
M(9)	6,00	0,08	0,48	11,30	24
M(10)	6,00	0,04	0,24	11,30	47
M(11)	6,00	0,02	0,12	11,30	94

2.4. Síntesis del xerogel, efecto de la variación de la relación Si:CTAB, y de Si:HCl.

Se realizaron cuatro series de síntesis (A, B, C, y D), cada serie a una relación molar Si:CTAB de 2:0,00625; 2:0,0125; 2:0,025; 2:0,1; que corresponde a de 0,035; 0,071; 0,141; y 0,565 milimoles de CTAB respectivamente (CMC de 0,92 a 1,0 mM en agua). Dentro de cada serie se agregó HCl a diferentes concentraciones para variar la relación molar Si:HCl, de la misma manera que se presentó en la **Tabla 2** para las muestras M(8) a M(11), más las muestras “Serie”(V) que se agregó 0,06 mmoles de HCl. Los experimentos se llevaron a cabo mediante el procedimiento similar al descrito en el apartado 2.2, pero con la diferencia de que luego de mantener la temperatura a 160 °C por 15 min, se bajó a 80°C y se le adicionó el surfactante (CTAB), en las cantidades ya mencionadas, para mantener las anteriores relaciones molares. Todo esto se resume en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Efecto de la variación de la relación Si:CTAB, y de la relación molar Si:HCl.

Muestra	Vol. HCl (mL)	Cant. HCl (mmoles)	Conc. HCl (M)
A. 2Si: 0,00625CTAB (0,035 mmol)			
(I)	6,00	1,02	0,17
(II)	6,00	0,48	0,08
(III)	6,00	0,24	0,04
(IV)	6,00	0,12	0,02
(V)	6,00	0,06	0,01
B. 2Si: 0,0125CTAB (0,071 mmol)			
(I)	6,00	1,02	0,17
(II)	6,00	0,48	0,08
(III)	6,00	0,24	0,04
(IV)	6,00	0,12	0,02
(V)	6,00	0,06	0,01
C. 2Si:0,025CTAB (0,141 mmol)			
(I)	6,00	1,02	0,17
(II)	6,00	0,48	0,08
(III)	6,00	0,24	0,04
(IV)	6,00	0,12	0,02
(V)	6,00	0,06	0,01
D. 2Si: 0,1CTAB (0,565 mmol)			
(I)	6,00	1,02	0,17
(II)	6,00	0,48	0,08
(III)	6,00	0,24	0,04
(IV)	6,00	0,12	0,02
(V)	6,00	0,06	0,01

2.5. Isotermas de Adsorción - Desorción de nitrógeno. Distribución de Tamaño de Poro

Las muestras fueron previamente calcinadas a 700 °C por 5 horas, alcanzando esta temperatura a una rampa de 10 °C/min. Los datos de masa inicial y final, fueron utilizados para determinar el porcentaje de pérdida de masa. Las isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno se realizaron a 77 K. Para realizar la isoterma, la muestra, previamente calcinada, fue tratada a 100 °C en vacío hasta alcanzar una presión residual de 0,4 atm. Se calculó la Distribución de Tamaño de Poro (DTP) en la rama de la adsorción y los volúmenes de poro utilizando el método BJH (Barrett et al., 1951). El área superficial específica de los sólidos se determinó aplicando las ecuaciones BET (Brunauer et al., 1938) en el rango donde son lineales (entre 0,05 y 0,2 p/p).

Microscopía Electrónica de Barrido

Para el estudio por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se trabajó a 30 kV y un spot de 2,5. Las muestras se observaron sin ningún tratamiento previo.

2.6. Calorimetría Diferencial de Barrido

Para el estudio por Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), la muestra no fue sometida a ningún tratamiento previo, se colocaron 30 mg en una cápsula de aluminio abierta, y fue evaluada entre 35-

400 °C a una rampa de 10 °C/min, a presión atmosférica, con un flujo continuo de nitrógeno de 100 mL/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ortiz de Zárate et al. (2008) trabajaron en la síntesis de xerogeles a través de la ruta de los atranos, utilizando como agente de hidrólisis sólo agua, sin embargo, en este trabajo se utilizaron soluciones diluidas de HCl para acelerar los tiempos de gelificación, y se evaluaron en detalle los tiempos de gelificación y la influencia de las concentraciones de HCl.

3.1. Efecto del factor de dilución (relación molar Si:HCl constante)

La influencia del cambio del factor de dilución sobre el tiempo de gelificación, se presenta en la **Figura 2**, donde se puede observar que al aumentar el volumen añadido (mayor dilución), el tiempo de gelificación aumenta, y, se observa, además, que la opacidad disminuye con el incremento de la dilución. Debido al exceso de TEA en el medio de reacción, en estas síntesis, sin ningún ajuste, el pH fue de 10. En base a estos resultados, fue escogida la solución 0,02 M de HCl para continuar analizando el efecto de los otros parámetros sobre las características de los xerogeles sintetizados.

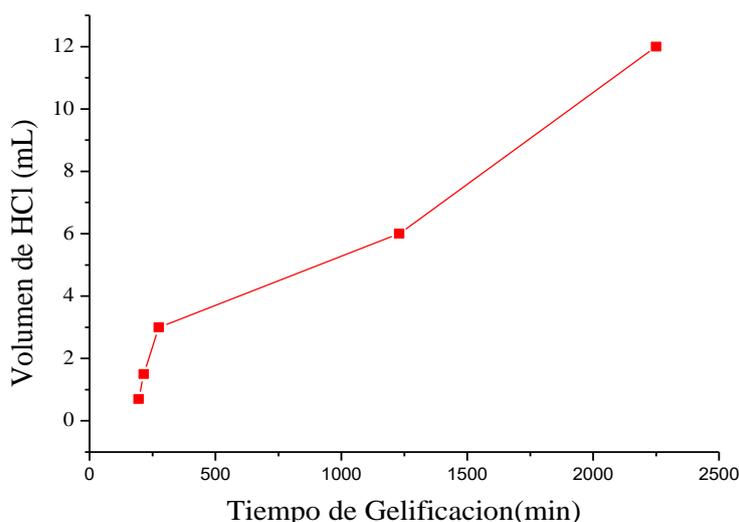


Figura 2. Efecto del factor de dilución (relación molar Si:HCl constante)

3.2. Efecto de la variación de la relación molar Si:HCl

El efecto del cambio en la relación molar sobre el tiempo de gelificación se presenta en la **Figura 3**, donde se puede observar, que al aumentar la cantidad de HCl agregado a la reacción (disminuir la relación molar Si:HCl), los tiempos para que se forme el gel disminuyen. El pH fue de 10 para los experimentos de las muestras M(6) y M(7), y para los experimentos de las muestras M(8) a M(11) el

pH fue de 11, cuyo cambio respecto a los otros experimentos, podrá ser objeto de futuras investigaciones.

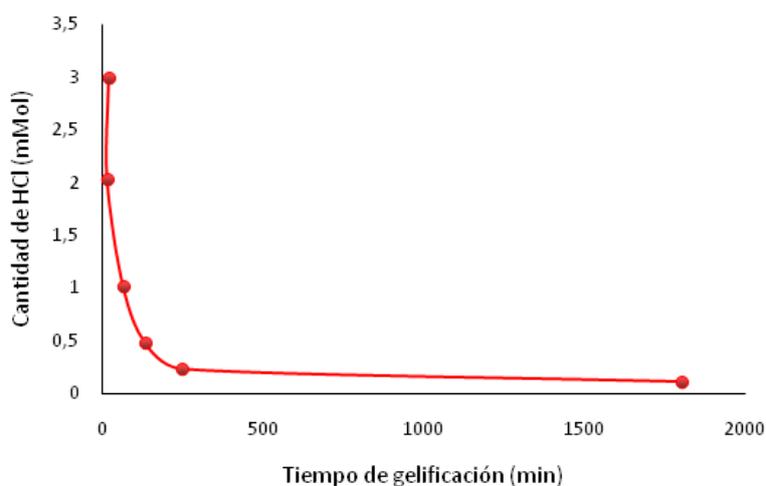


Figura 3. Tiempo de gelificación de los xerogeles de sílice a diferentes concentraciones de HCl.

En la **Figura 4** se presenta una fotografía, donde se puede observar el aumento de la opacidad de los geles, en la medida que se aumenta la cantidad de HCl agregado al medio de síntesis.

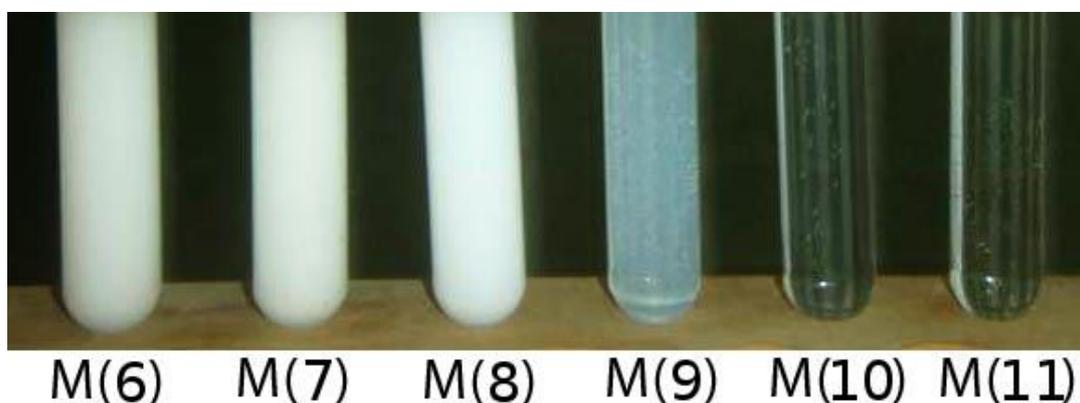


Figura 4. Muestras obtenidas en la síntesis de xerogeles de sílice a diferentes relaciones Si:HCl, a saber: M(6)= 4; M(7)= 6; M(8)= 11; M(9)= 24; M(10)= 47; M(11)=94.

Con las evidencias dadas por los experimentos donde se varía la dilución y la cantidad de HCl, se puede inferir que el incremento en la velocidad de gelificación, iniciada por el HCl, conduce a un incremento en el tamaño de la partícula que forma la red del gel, ya que los xerogeles obtenidos a menores tiempos de gelificación presentan una mayor opacidad.

El HCl actúa como iniciador de la reacción, pero al llevarse a cabo ésta en medio básico, quedan favorecidas las reacciones de redisolución de los núcleos de crecimiento formados, lo cual favorece

el crecimiento de las partículas antes que la condensación inter-partícula que conduciría a la formación de la estructura tridimensional de gel (Belton et al., 2012; Iler, 1979).

3.3. Efecto de la variación de la relación Si:CTAB, y de la relación molar Si:HCl

La influencia de las cantidades de CTAB, y HCl a Si constante sobre los tiempos de gelificación, se presenta en la **Figura 5**. En líneas generales, al igual que en los experimentos anteriores, al aumentar la cantidad de HCl adicionado al sistema (menor relación molar Si:HCl) los tiempos de gelificación disminuyen. Un comportamiento similar se observa con la adición de CTAB donde, al aumentar la cantidad de éste, el tiempo de gelificación disminuye, consiguiendo los mayores tiempos de gelificación en el punto de las menores concentraciones de HCl y CTAB. Teniendo en cuenta que cuando hay gelificación, las partículas se unen en agregados un poco más grandes (clusters), que luego se unirán para formar el gel (Brinker y Scherer, 1990). Queda en evidencia que el CTAB y el HCl juegan un papel acelerador del crecimiento de las partículas que se van formando, y favoreciendo la agregación de estas para que la red pueda crecer.

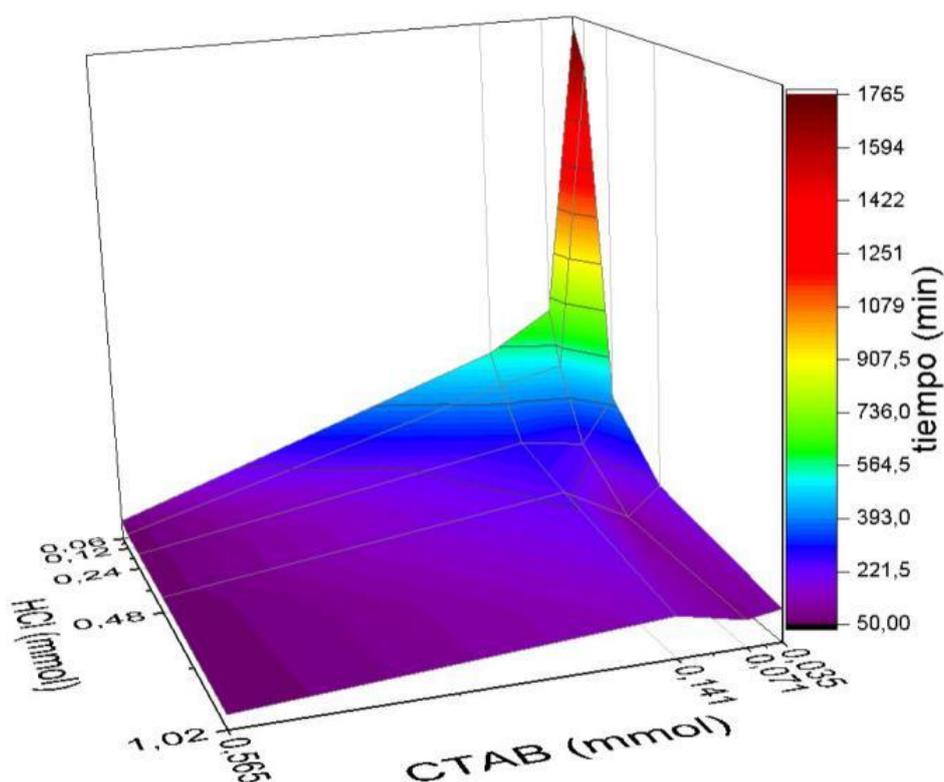


Figura 5. Efecto de la variación de las cantidades de CTAB, y HCl a Si constante.

La **Figura 6** presenta las fotografías de los materiales obtenidos en las cuatro series de síntesis (A, B, C, y D), donde se puede ver el grado de opacidad de cada uno. Aquí se observa, que una mayor cantidad de CTAB en el sistema, conlleva a geles más opacos, consiguiéndose geles transparentes sólo en las muestras A(III), A(IV), y A(V). Esto indica que la presencia del surfactante favorece el

crecimiento de los núcleos ya formados, con el consecuente aumento del tamaño de la partícula que forma el gel (Iller, 1979).

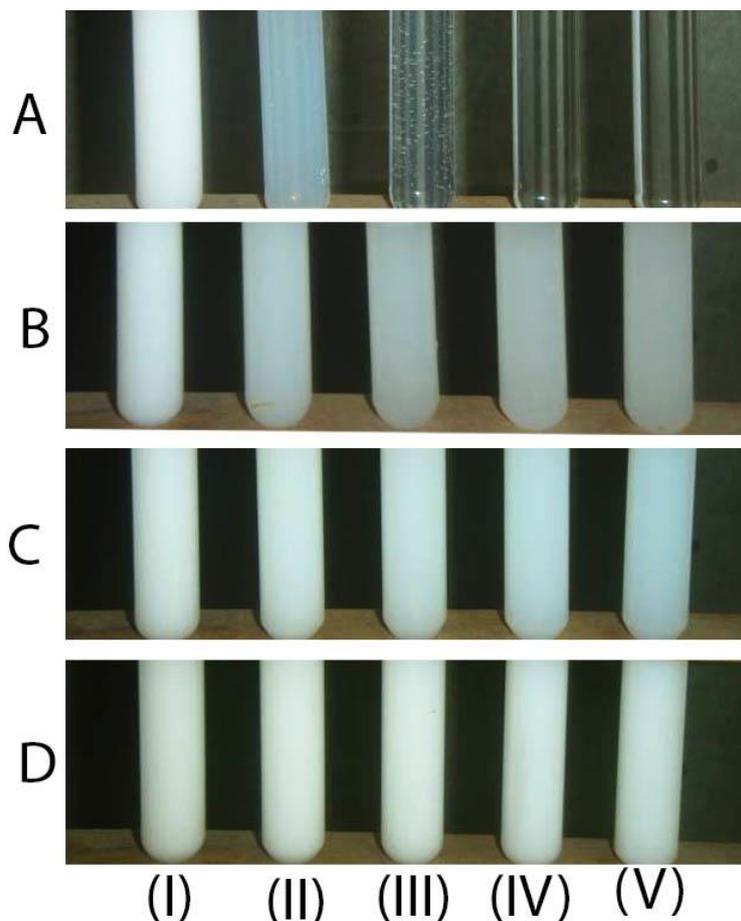


Figura 6. Muestras obtenidas en la síntesis de xerogeles de sílice a diferentes cantidades de CTAB y de HCl a Si constante, a saber: A=0,035; B=0,071; C=0,141; D=0,565 mmol de CTAB; y (I)=1,02; (II)=0,48; (III)=0,24; (IV)=0,12; (V)=0,06 mmol de HCl.

3.4. Isotermas de Adsorción - Desorción de Nitrógeno. Distribución de Tamaño de Poro para Xerogeles de Sílice sin Surfactante.

Para el análisis se tomó el sólido obtenido en la síntesis A(IV), debido a que se formó un gel bastante firme, transparente, y en un tiempo de gelificación de 1625 min, considerándose ésta, por lo antes mencionado, la mejor muestra. Este material se calcinó según se describió en la metodología. Los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 7**, donde se observa la gráfica de la isoterma obtenida para el xerogel de sílice sin surfactante. Por medio de las isotermas de adsorción-desorción (**Figura 7**) se obtiene información relacionada con el material, y de ahí las propiedades texturales del gel poroso. La forma del ciclo de histéresis entre las ramas de adsorción y desorción (la cual se debe a las características de los poros) presentes en las isotermas es producto de la condensación capilar (Sing, 1985).

Se pudo observar que la isoterma obtenida es de tipo IV, la cual es característica de los materiales mesoporosos. Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis tipo H1 según la IUPAC (las curvas de adsorción y desorción difieren) (Sing, 1985).

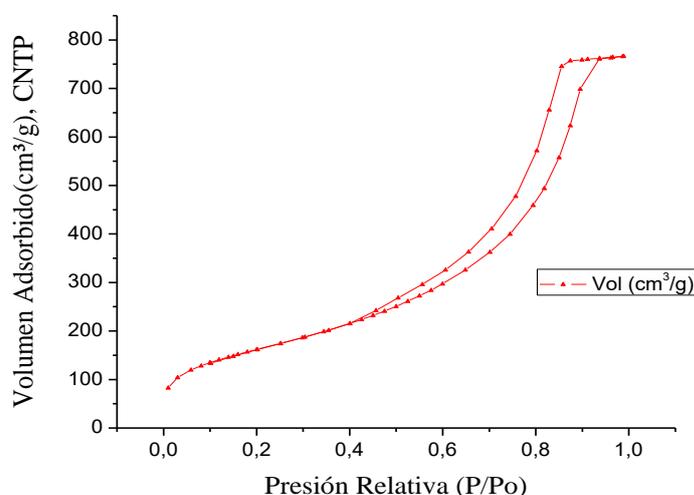


Figura 7. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K para el xerogel de sílice sin surfactante.

En la **Tabla 4** se pueden observar las características texturales del xerogel de sílice sin surfactante, donde, debido a la calcinación, se observó una pérdida de masa de un 96 %. Según los resultados presentados en la **Tabla 4**, la distribución del tamaño de poro del xerogel de sílice sintetizado indica que es un sólido mesoporoso, característica propia de estos materiales (Ortiz de Zárate et al., 2008).

Tabla 4. Características texturales del xerogel de sílice sin surfactante.

Muestra	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro equivalente de poro (nm)	Área del poro (m ² /g)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	% Pérdida de Masa*
10	1,2	8,1	570	5,00	0,20	96

*Respecto al sólido tal cual se sintetizó.

A partir de los datos obtenidos en la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K, se determinó la distribución de tamaño de poro (DTP) mediante el método BJH (Barrett et al., 1951). Dicho resultado se presenta en la **Figura 8**. Se pudo observar que para el xerogel de sílice sintetizado sin surfactante por el método de la vía de los atranos presenta una DTP similar a los xerogeles sintetizados mediante otros procedimientos, con un sistema de poros bien definido alrededor de 16,4 nm, lo cual indica que estos xerogeles se encuentra estables y con una estructura bien organizada dentro de la región del mesoporo (Ortiz de Zárate et al., 2008, Soleimani et al., 2008, Bryans et al., 2000).

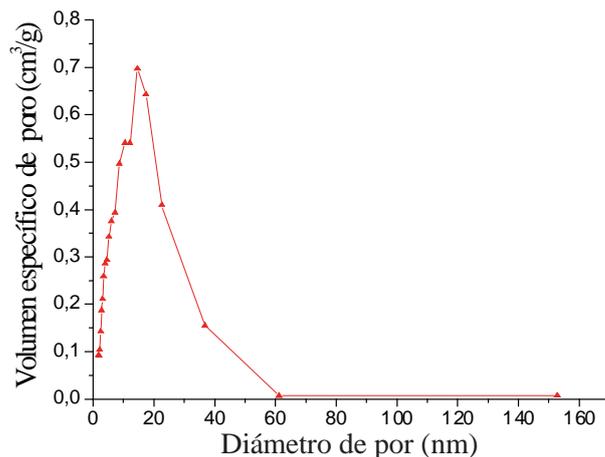


Figura 8. Distribución del tamaño de poro para el xerogel de sílice sin surfactante.

3.5. Isotermas de Adsorción–Desorción de Nitrógeno. Distribución de Tamaño de Poro para xerogeles de sílice con surfactante (CTAB)

Los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 9**, la cual ilustra la gráfica de la isoterma obtenida para el xerogel de sílice con surfactante.

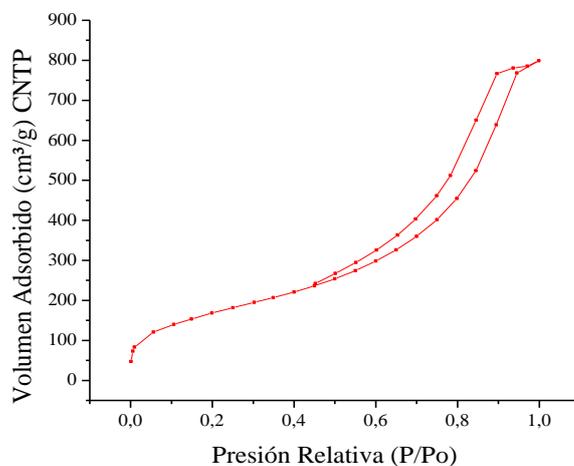


Figura 9. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K para el xerogel de sílice con CTAB

La isoterma analizada es de tipo IV que corresponde a los materiales mesoporosos. La fisorción de la isoterma muestra una histéresis de tipo H1 según la IUPAC, atribuida a los poros cilíndricos abierto de este material y la condensación capilar (Sing, 1985).

En la **Tabla 5** se pueden observar las características texturales del xerogel de sílice con surfactante, donde se observa una pérdida de masa de un 97 % debido a la calcinación de la muestra. A partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K, y mediante el método BJH (Barrett et al., 1951), se pudo

realizar la distribución de tamaño de poro (DPT) en el xerogel sintetizado, lo cual se presenta en la **Figura 10**. Se obtuvo una DTP muy amplia, sin ningún rango de poros bien definido en el intervalo reportado, pero cuyo volumen se incrementa en la medida que aumenta el diámetro de poro. Resultados similares fueron reportados por Bhagat et al. (2008) para aerogeles, consiguiendo isothermas y DTP muy parecidas a las que presentamos en esta investigación, pero con un área de 783 m²/g, y un volumen de poro de 1,78 cm³/g (aproximadamente un 50% mayor).

Tabla 5. Características texturales del xerogel de sílice con surfactante.

Muestra	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro equivalente de poro (nm)	Área del poro (m ² /g)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	% Pérdida de Masa*
A4	1,24	8,25	599	5,0	0,15	97

*Respecto al sólido tal cual se sintetizó.

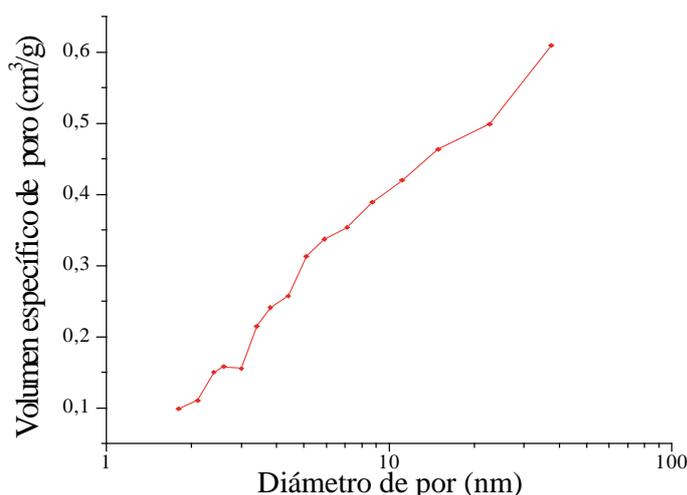


Figura 10. Distribución del tamaño de poro para el xerogel de sílice con CTAB

3.6. Microscopía Electrónica de Barrido

En las **Figuras 11 y 12** se pueden observar las microfotografías electrónicas de los xerogeles obtenidos a temperatura ambiente sin surfactante, calcinados y sin calcinar. Se ve claramente que para los xerogeles sin calcinar (**Figura 11**) los sistemas de poros no son observables debido a que estos se encuentran tapados por la materia orgánica allí presente. Al calcinarlo, la superficie del material se torna rugosa, generada por la agregación de partículas (de aproximadamente 20 nm) que dejan espacios entre ellas, los cuales forman el sistema de poros del material, lo cual pudo corroborarse con los datos obtenidos en la isoterma y distribución de tamaño de poro. Resultados similares fueron obtenidos por Ortiz de Zárate et al. (2008).

Por otro lado, en las **Figuras 13 y 14** se presentan las microfotografías electrónicas del xerogel obtenido con surfactante para la muestra sin calcinar, y calcinada, respectivamente. Claramente, al comparar con el xerogel sin surfactante (**Figura 11**), se observa que el material con surfactante presenta agregados más globulares, mientras que en el material sin surfactante las superficies son más lisas, menos irregulares. Analizando las microfotografías del xerogel con surfactante, calcinada y sin calcinar, se observa que el proceso de calcinado genera poros, producto de los intersticios que quedan entre las partículas de sílice al eliminar la materia orgánica, tanto la proveniente del medio de síntesis (TEA, y alcohol producido), como por el CTAB. También se evidencian partículas más pequeñas que en la síntesis sin CTAB, de aproximadamente 5 nm, y un promedio de tamaño de poro de aproximadamente 14 nm, lo cual coincide aproximadamente con los datos obtenidos en la isoterma y distribución de tamaño de poro de la muestra de xerogel calcinado.

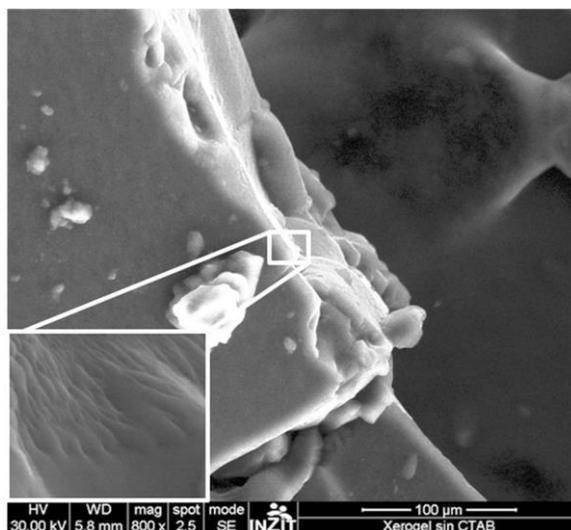


Figura 11. Microfotografía electrónica obtenida por MEB para el xerogel de sílice sin surfactante sin calcinar.

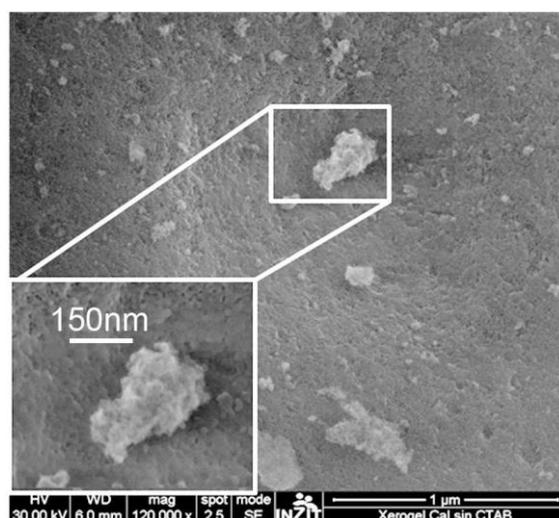


Figura 12. Microfotografía electrónica obtenida por MEB para el xerogel de sílice sin surfactante calcinado.

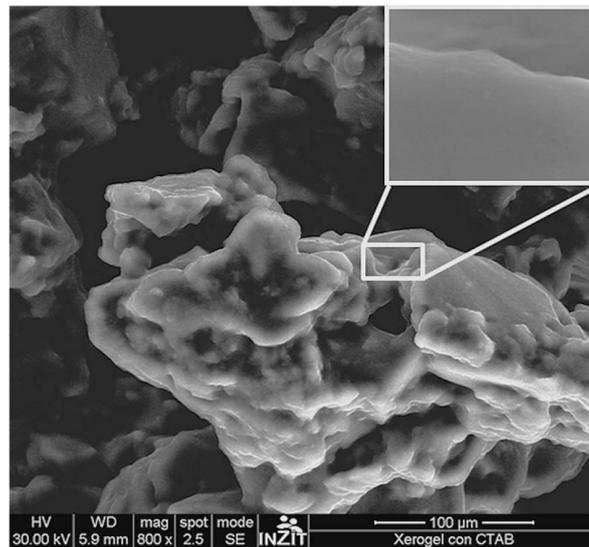


Figura 13. Microfotografía electrónica obtenida por MEB para el xerogel de sílice con surfactante (CTAB) sin calcinar

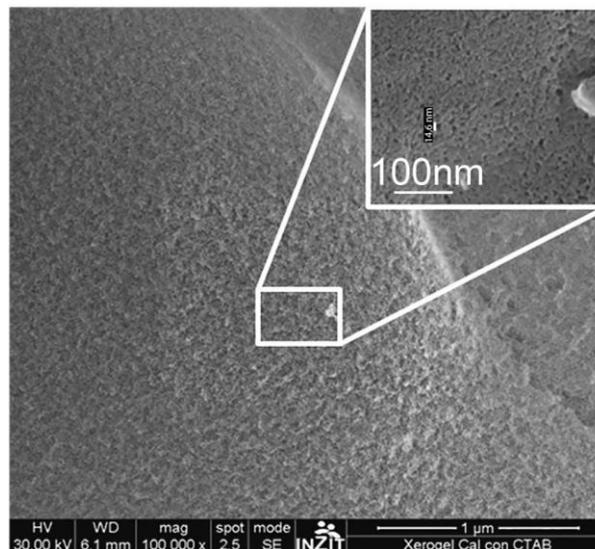


Figura 14. Microfotografía electrónica obtenida por MEB para el xerogel de sílice con surfactante (CTAB) calcinado.

3.7. Calorimetría Diferencial de Barrido

Con el fin de detectar los cambios térmicos de este material, se tomaron muestras de xerogeles gelificados a temperatura ambiente sin surfactante y con surfactante, para estudiarlos por CDB. En la **Figura 15**, se presentan los termogramas CDB para ambos xerogeles, y en los mismos se muestran los cambios térmicos en función de la temperatura, en el intervalo de temperatura comprendido entre 35°C y 400°C.

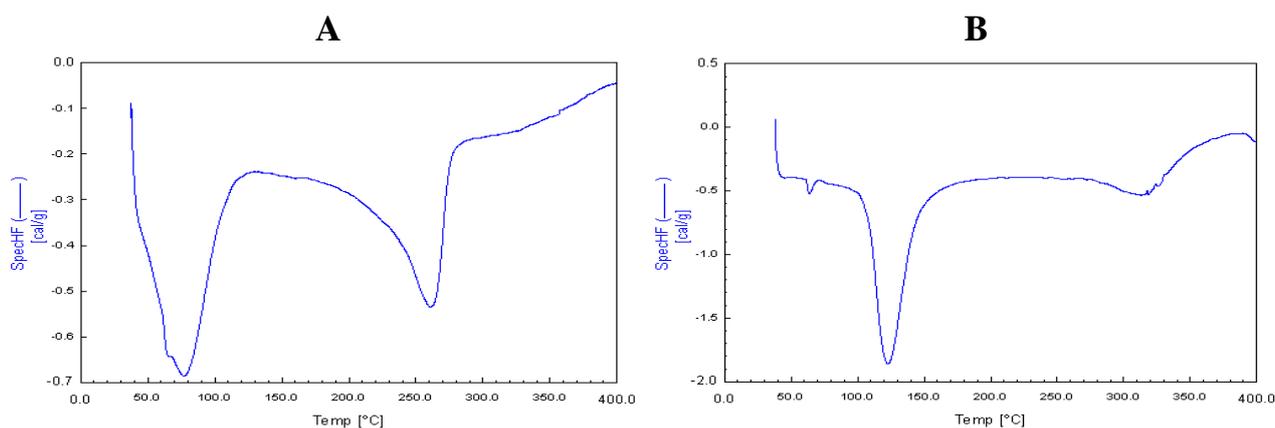


Figura 15. Termogramas CDB para el xerogel de sílice **A**: sin surfactante, y **B**: con surfactante.

En ambos termogramas se observan dos picos que indican transiciones exotérmicas, a temperaturas diferentes. En el xerogel sin surfactante (**Figura 15A**), a 80°C y 265°C aproximadamente; mientras que en el xerogel con surfactante a 130°C y 320°C (**Figura 15B**). La transición a temperatura más baja puede atribuirse, en el caso del xerogel sin surfactante, a la evaporación del agua presente en el mesoporo del gel; y en el caso del xerogel con surfactante podría atribuirse a la pérdida de agua y del surfactante utilizado. Por otro lado, las transiciones observadas a temperaturas más altas puede ser debida a la descomposición de la materia orgánica que está en los geles. Un comportamiento similar fue observado por Karout y Pierre (2007), en el análisis de sus xerogeles sintetizados, y atribuyen este comportamiento de pérdida a los grupos hidroxilos.

4. CONCLUSIONES

Se demostró la viabilidad de la ruta de los atranos para obtener xerogeles estables de sílice iniciadas por ácido, obteniendo una visión general de éste método de síntesis en función de la presencia y concentración del agente iniciador (HCl), y del surfactante. El incremento de la cantidad de HCl agregado al sistema disminuye el tiempo de gelificación y produce geles opacos, aunque en cantidades óptimas acelera la reacción de gelificación y conservando la transparencia del material obtenido. La presencia de surfactante, junto con la de HCl, disminuyen los tiempos de gelificación, pero a expensas de obtener un material más opaco.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto de Superficie y Catálisis (INSUC) de la Universidad del Zulia, a la Fundación Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) Venezuela, al Laboratorio de Polímeros, del Departamento de Química de la Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad

del Zulia. Maracaibo-Venezuela. La presente investigación fue parcialmente soportada por el proyecto PYT1295-CONV2018-FIA0017 financiado por la Universidad Técnica de Manabí.

6. REFERENCIAS

- Bailón-García, E., Drwal, E., Grzybek, T., Henriques, C., & Ribeiro, M. F. (2020). Catalysts based on carbon xerogels with high catalytic activity for the reduction of NO_x at low temperatures. *Catalysis Today*, 356, 301-311. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.004>
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Belton, D. J., Deschaume, O., & Perry, C. C. (2012). An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances. *The FEBS Journal*, 279(10), 1710–1720. <https://doi.org/10.1111/j.1742-4658.2012.08531.x>
- Bhagat, S. D., Park, K.-T., Kim, Y.-H., Kim, J.-S., & Han, J.-H. (2008). A continuous production process for silica aerogel powders based on sodium silicate by fluidized bed drying of wet-gel slurry. *Solid State Sciences*, 10(9), 1113–1116. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.016>
- Brinker, C., & Scherer, G. (1990). *Sol Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Bryans, T. R., Brawner, V. L., & Quitevis, E. L. (2000). Microstructure and Porosity of Silica Xerogel Monoliths Prepared by the Fast Sol-Gel Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 17(3), 211–217. <https://doi.org/10.1023/A:1008711921746>
- Cabrera, S., El Haskouri, J., Guillem, C., Latorre, J., Beltrán-Porter, A., Beltrán-Porter, D., Marcos, M. D., & Amorós, P. (2000). Generalised syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route. *Solid State Sciences*, 2(4), 405–420. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(00\)00152-7](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)00152-7)
- Canal-Rodríguez, M., Rey-Raap, N., Menéndez, J. Á., Montes-Morán, M. A., Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., & Arenillas, A. (2020). Effect of porous structure on doping and the catalytic performance of carbon xerogels towards the oxygen reduction reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 293, 109811. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109811>
- El Haskouri, J., Cabrera, S., Caldés, M., Alamo, J., Beltrán-Porter, A., Marcos, M. D., Amorós, P., & Beltrán-Porter, D. (2001). Ordered mesoporous materials: Composition and topology control through chemistry. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(8), 1157-1163. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00114-3)
- El Haskouri, J., de Zárate, D. O., Guillem, C., Latorre, J., Caldés, M., Beltrán, A., Beltrán, D., Descalzo, A. B., Rodríguez-López, G., Martínez-Mañez, R., Marcos, M. D., & Amorós, P. (2002). Silica-based powders and monoliths with bimodal pore systems. *Chemical Communications*, (4), 330-331. <https://doi.org/10.1039/b110883b>
- Garrido, M. D., García-Llacer, C., El Haskouri, J., Marcos, M. D., Sánchez-Royo, J. F., Beltrán, A., & Amorós, P. (2018). Atrane complexes chemistry as a tool for obtaining trimodal UVM-7-like porous silica. *Journal of Coordination Chemistry*, 71(6), 776-785. <https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1442002>
- Hou, N., Wang, R., Wang, F., Bai, J., Zhou, J., Zhang, L., Hu, J., Liu, S., & Jiao, T. (2020). Fabrication of Hydrogels via Host-Guest Polymers as Highly Efficient Organic Dye Adsorbents for Wastewater Treatment. *ACS Omega*, 5(10), 5470-5479. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00076>
- Huerta, L., Guillem, C., Latorre, J., Beltrán, A., Beltrán, D., & Amorós, P. (2005). Silica-based macrocellular foam monoliths with hierarchical trimodal pore systems. *Solid State Sciences*, 7(4), 405–414. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.11.004>
- Iller K. R. (1979). *The chemistry of silica solubility. Polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry* (Wiley-Vch Verlag GmbH (ed.); 1st ed.).
- Jae, H. S., Privett, B. J., Kita, J. M., Wightman, R. M., & Schoenfish, M. H. (2008). Fluorinated xerogel-derived microelectrodes for amperometric nitric oxide sensing. *Analytical Chemistry*, 80(18), 6850–6859. <https://doi.org/10.1021/ac800185x>
- Karout, A., & Pierre, A. C. (2007). Silica xerogels and aerogels synthesized with ionic liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(30-31), 2900-2909. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.024>

- Lev, O., Wu, Z., Bharathi, S., Glezer, V., Modestov, A., Gun, J., Rabinovich, L., & Sampath, S. (1997). Sol–Gel Materials in Electrochemistry. *Chemistry of Materials*, 9(11), 2354–2375. <https://doi.org/10.1021/cm970367b>
- Li, X., Shi, H., Zhang, L., Chen, J., & Lü, P. (2020). Novel synthesis of SiO_x/C composite as high-capacity lithium-ion battery anode from silica-carbon binary xerogel. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.11.003>
- Ortiz de Zárate, D., Fernández, L., Beltrán, A., Guillem, C., Latorre, J., Beltrán, D., & Amorós, P. (2008). Expanding the atrane route: Generalized surfactant-free synthesis of mesoporous nanoparticulated xerogels. *Solid State Sciences*, 10(5), 587-601. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.10.014>
- Poulos, N. G., Hall, J. R., & Leopold, M. C. (2015). Functional layer-by-layer design of xerogel-based first-generation amperometric glucose biosensors. *Langmuir*, 31(4), 1547–1555. <https://doi.org/10.1021/la504358t>
- Segovia-Sandoval, S. J., Pastrana-Martínez, L. M., Ocampo-Pérez, R., Morales-Torres, S., Berber-Mendoza, M. S., & Carrasco-Marín, F. (2020). Synthesis and characterization of carbon xerogel/graphene hybrids as adsorbents for metronidazole pharmaceutical removal: Effect of operating parameters. *Separation and Purification Technology*, 237, 116341. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116341>
- Sing, K. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619. doi: <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Soleimani Dorcheh, A., & Abbasi, M. H. (2008). Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, 199(1), 10–26. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060>
- Tian, B., Tang, W., Su, C., & Li, Y. (2018). Reticular V₂O₅·0.6H₂O Xerogel as Cathode for Rechargeable Potassium Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(1), 642–650. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15407>
- Wang, R., Ng, D. H. L., & Liu, S. (2019). Recovery of nickel ions from wastewater by precipitation approach using silica xerogel. *Journal of Hazardous Materials*, 380, 120826. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120826>
- Wang, S., Xu, Y., Miao, J., Liu, M., Ren, B., Zhang, L., & Liu, Z. (2020). Facile synthesis of microporous carbon xerogels for highly selective CO₂ adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 253, 120023. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120023>