

Extracción con microondas de la materia orgánica presente en un gel de SiO₂ sintetizados por la vía de los atranos

Roddy Colina¹, Juan Primera², Eric Plaza³ y Lenin Huerta^{1,}*

¹Laboratorio de Nuevos Materiales, ²Laboratorio de Sistemas Desordenados, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela

³Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas. Maracaibo, Venezuela.

Recibido: 15-10-10 Aceptado: 15-07-11

Resumen

Se sintetizaron geles de sílice utilizando la vía de los atranos, y la extracción con microondas de la materia orgánica presente en estos geles se realizó tomando en cuenta la variación de los parámetros: tipo de solvente, potencia, y tiempo de exposición a la irradiación con microondas. El seguimiento de la influencia de estos parámetros se realizó por porcentaje de pérdida de masa y espectroscopía de IR. El solvente más adecuado fue el agua, observando que el porcentaje de extracción disminuía en la medida que decrecía la polaridad del solvente. Los valores óptimos fueron: potencia de 560 W y tiempo de 120 segundos, alcanzando un porcentaje de extracción de 89%. Para obtener un valor base de comparación de un sólido sin materia orgánica, el gel se calcinó y caracterizó por isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, IR y MEB. La isoterma de adsorción-desorción es de tipo IV, con un área superficial de 694 m²/g, volumen de poro de 0,86 cm³/g y diámetro promedio de poro de 4,84 nm. El porcentaje de pérdida de masa de este gel fue de 95%.

Palabras clave: atrano, extracción, gel, sílice, microondas.

Microwave extraction of organic matter present in SiO₂ gel synthesized by atrane way

Abstract

Gels were synthesized by atrane way, and the microwave extraction of organic matter in these gels was performed considering the variation of: solvent, power, and exposure time to microwave radiation. Monitoring the influence of these parameter was carried out by mass content in solids (wt %) and FTIR. Water was found the most suitable solvent for extraction of organic matter, achieving almost 89%, by using the following conditions: power: 560 W, t: 120 s. To establish comparison bases in absence of organic material, the gel was calcined and characterized by N₂ physisorption, FTIR and SEM. Type IV isotherm was found, with a surface area of 694 m²/g, pore volume of 0.86 cm³/g y average pore size of 4,84 nm. The mass loss percentage of this solid was 95%.

Key words: atrane, extraction, gel, silica, microwave.

* Autor para la correspondencia: ljhuerta@gmail.com

Introducción

El proceso sol-gel es un método atractivo de síntesis, debido a que permite controlar las propiedades finales del gel tales como: porosidad, superficie, volumen de poro y tamaño de partícula, entre otras (1), donde un gel es un sistema coloidal semirrígido con un mínimo de dos componentes, en el que ambos se extienden de forma continua a través del sistema (2). Recientemente se ha abierto una nueva ruta de síntesis, conocida como la vía de los atranos, la cual consiste en hacer reaccionar la trietanolamina (TEA) utilizada como agente acomplejante y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio para formar un complejo atrano metálico cuya fórmula empírica es Si(TEA)(TEAH₂), en este caso el silatrano (3). Esta ruta de síntesis se ha empleado hace poco en la elaboración de materiales, aprovechando la ventaja de que es una técnica sencilla y versátil, basada en el proceso sol-gel, para obtener óxidos mesoporosos (4). Por otra parte, la extracción de la materia orgánica que rodea la red de sílice en estos sólidos, sigue siendo un tema importante de investigación, debido a que el proceso influye significativamente en las propiedades del material resultante. En tal sentido, la extracción con microondas es una nueva técnica para obtener materiales de buena calidad (5). Algunas de las ventajas de esta técnica comparada con las convencionales, la extracción por reflujo por ejemplo, es el ahorro de tiempo y energía, precisión y control en el calentamiento selectivo, entre otras (6), los tiempos utilizados en la extracción asistida con microondas son significativamente cortos comparados con los empleando en técnicas convencionales, acotando que los parámetros que influyen en el proceso de extracción son: la elección del solvente, potencia, y tiempo de extracción (6, 7). La elección del disolvente más adecuado es esencial para obtener un óptimo proceso de extracción.

Entre las propiedades del disolvente que se deben considerar principalmente se

encuentran: su capacidad de absorción de microondas, su interacción con la matriz de la muestra y la solubilidad de la muestra en él (7). La potencia del magnetrón (fuente de las microondas) es un parámetro muy importante que se debe controlar, ya que si es insuficiente no se alcanzará la temperatura de extracción y si es muy superior, se produce un calentamiento violento y no homogéneo en el material (7).

Materiales y metodos

Síntesis del gel de sílice

Se mezcló 2,2 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) y 1,5 mL de trietanolamina (TEA) en una relación molar (TEA/Si=1), esta mezcla se colocó en agitación constante, se llevó a 160 °C y se mantuvo a esta temperatura por 15 min. El complejo silatrano así formado se dejó enfriar, para luego adicionarle 6 mL de HCl 0,04 N. Esta mezcla precursora del gel (pregel), se colocó en tubos de ensayos y se dejó reaccionar en una estufa a 60 °C hasta la formación completa del gel. Una vez gelificado, estos geles fueron cortados en forma de discos con un espesor de aproximadamente 0,5 cm y colocados nuevamente en la estufa a 60 °C por 24 h, para luego ser pesados.

Extracción con microondas

La irradiación con Microondas (MO) se realizó en un equipo CEM-MDS81D, que trabaja con una frecuencia de 2450 MHz, y una potencia máxima (100%) de 700 W.

Efecto del solvente

Se tomó una fracción de 150 mg del sólido sintetizado, se colocó en el recipiente reactor, se le adicionó 25 mL de agua desionizada (proporción adecuada sólido/solvente, para el estudio de extracción sin alcanzar la saturación del solvente), se cerró y se colocó en el MO por un tiempo de 20 seg y una potencia de 40%. Una vez realizada la extracción se filtró por succión, y el sólido se colocó en la estufa a 60 °C por 24 h, luego se

pesó realizando así el seguimiento por porcentaje de pérdida de masa (% *pm*) determinado según: % *pm* = $[(m_i - m_f) / m_i] \times 100$, donde *m_i* es la masa inicial del gel, y *m_f* es la masa final obtenida luego de la extracción con MO. El porcentaje de extracción (% ext) se determinó según la ecuación: % ext = (% *pm* × 100)/95, donde 95 es el % *pm* del gel calcinado (tabla 1) y representa el 100% de extracción. Este mismo procedimiento se repitió para el benzaldehído, terbutanol, metanol y acetonitrilo. Y para solventes no polares como el heptano, etilbenceno, cloroformo y acetato de etilo.

Efecto del tiempo

Usando agua como solvente, se siguió el mismo procedimiento descrito en el efecto del solvente. Pero se variaron los tiempos de exposición al MO, en 40, 80, 120 y 360 seg, en dos series de potencia 140 y 560 W.

Efecto de la potencia

Usando agua como solvente, se siguió el mismo procedimiento descrito en el efecto del solvente, pero ahora se varió la potencia de extracción a 280, 420, 560 y 700 W. Se repitió el mismo procedimiento, pero ahora con un tiempo de 40 seg.

Caracterizaciones de los sólidos

Con la finalidad de tener un gel sin materia orgánica (TEA), el sólido se calcinó a 600 °C por 10 horas en una mufla con flujo de aire a una rampa de 0,50 °C/min, obteniéndose un material base de comparación.

La isoterma de adsorción-desorción de N₂ se realizó en un equipo Micromeritics Gemini a 77 K, tratando las muestras previamente a 200 °C en un flujo de aire seco por

2 h para desgasificarlas. Se determinó el área superficial específica del gel calcinado por las ecuaciones de Brunauer, Emmet y Teller (BET) (8), el volumen de poro por las ecuaciones de Barret, Joyner y Halenda (BJH) (9), y el tamaño promedio de poro la cual fue calculada utilizando la expresión $4V/A$, donde *V* es el volumen y *A* el área superficial. El estudio por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) se realizó en un microscopio FEI Quanta 200 con un cañón de emisión de campo. La muestra no fue sometida a ningún tratamiento previo. Los espectros infrarrojos (IR) se realizaron en un equipo FTIR 8300 SHIMADZU, registrando los espectros a una resolución de 4 cm⁻¹ entre 4000 y 400 cm⁻¹, para lo cual se prepararon pastillas con 100 mg de KBr y 0,7 mg de muestra.

Resultados y discusión

Se utilizó una relación molar TEA/Si=1 para obtener sólidos con relativamente poca materia orgánica a extraer, y con una concentración de ácido y temperatura de envejecimiento adecuadas para disminuir el tiempo de gelificación, este disminuye debido a que se aceleran las reacciones de condensación de la superficie de las partículas produciendo un aumento en la rigidez y contracción de la muestra, por la liberación de moléculas de agua (10).

Características iniciales del gel de sílice

En la tabla 1 se presentan los resultados de las caracterizaciones texturales del sólido calcinado. Aquí se observa que se pierde un 95% de la masa inicial del sólido, quedando un 5% de SiO₂ (1). El área superficial específica y el volumen de poro del gel calcinado, son los típicos para este tipo de

Tabla 1

Área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro del gel calcinado a 600 °C

% de Pérdida de Masa	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro Promedio de Poro (nm)
95	694	0,86	4,84

materiales (1). Esta isoterma es característica de materiales mesoporosos debido a que el diámetro promedio de poro se encuentra en el intervalo de estos materiales. La isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para el gel calcinado se presenta en la figura 1, esta isoterma es de tipo IV característica de materiales mesoporosos con un lazo de histéresis tipo H1 (10, 11).

Se ha utilizado la espectroscopía de infrarrojo con especial interés en las bandas que corresponden a la materia orgánica. Los resultados se presentan en la figura 2, y la asignación de las bandas de los geles se resumen en la tabla 2, esta tabla describe los rangos de frecuencia y grupo funcional de acuerdo a la literatura.

Analizando la figura 2A, se observan bandas en 450, 850 y 1200 cm⁻¹ que indican la presencia de una red de siloxanos (Si-O-Si) solapadas con bandas de la materia orgánica (12-14). Como se puede observar, estas bandas sufren un cambio significativo en su forma e intensidad en la muestra calcinada (figura 2B), donde todas las bandas que corresponden a la materia orgánica desaparecen, quedando solamente las bandas que corresponden a las vibraciones Si-O-Si, y las bandas del agua absorbida, según se observa típicamente para este tipo de materiales (15).

Se realizó un análisis por MEB de este material, el cual se presenta en la figura 3. En la figura 3A se observa una superficie lisa, debido a que posiblemente los poros están tapados con la materia orgánica, mientras que en la figura 3B se observa una superficie rugosa generada por la agregación de partículas de aproximadamente 25-70 nm, dejando espacios entre ellas, los cuales forman el sistema de poros del material (16).

Efecto del solvente en la extracción

Aunque se conoce que los solventes con bajo momento dipolar no son afectados por las radiaciones MO, se realizó un barrido con varios de estos solventes, ya que la

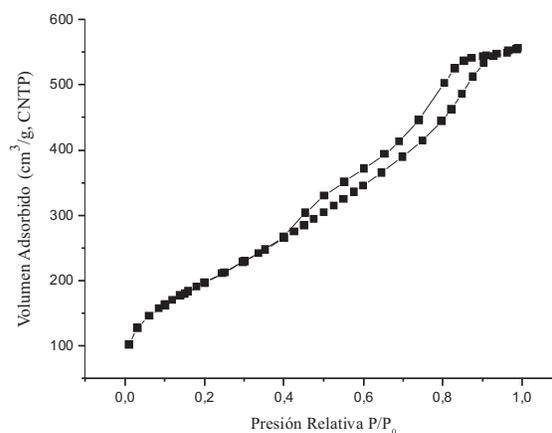


Figura 1. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para el gel calcinado.

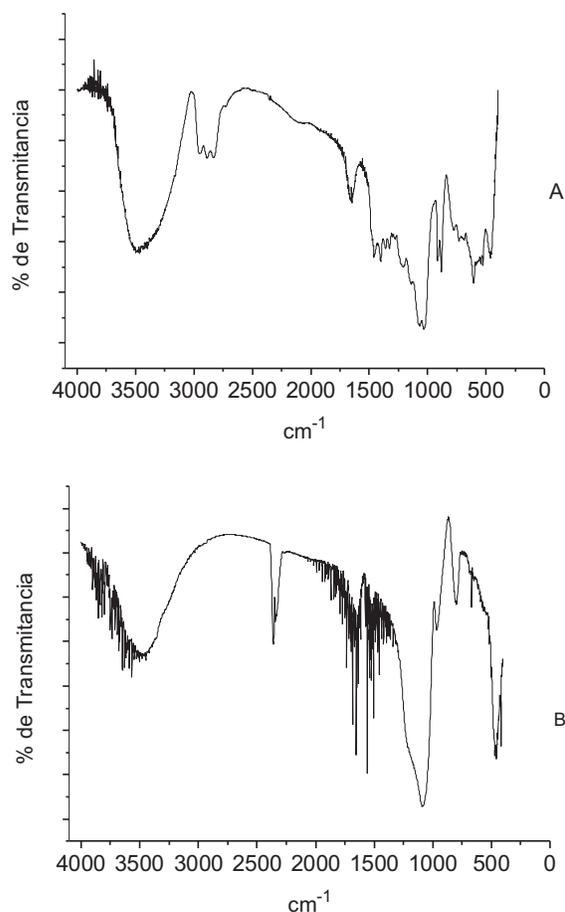


Figura 2. Espectros de IR: A) Sin Extraer y B) Calcinado.

Tabla 2
Asignación de vibraciones infrarrojas para las bandas obtenidas en las muestras de los geles

	Grupo Funcional	Frecuencia (cm ⁻¹)	Referencias
Gel sin calcinar	Si-O-Si (ν)	450	11, 12
	Si-O-Si (δ)	850	11, 12
	Si-OH (δ)	950-980	11, 12, 13, 14
	Si-O-Si (ν)	1000-1250	11, 12, 14
	C-N (δ)	1030	12, 13
	C-H (ν)	1250-1495	11, 12
	H ₂ O (δ)	1650	11, 12
	C-H (δ)	2830-3000	11, 12, 13
	<i>Sub-grupos</i>	2945-3000	17
	CH ₃ (asimétrico) CH ₂ (asimétrico)	2850-2945	17
	O-H (ν)	3300-3500	11, 12
Gel calcinado	Si-O-Si (ν)	450	11, 12
	Si-O-Si (δ)	850	11, 12
	Si-OH (δ)	950-980	11, 12, 13, 14
	Si-O-Si (ν)	1000-1250	11, 12, 14
	H ₂ O (δ)	1650	11, 12
	O-H (ν)	3300-3500	11, 12

(δ): Flexión, (ν): Tensión.

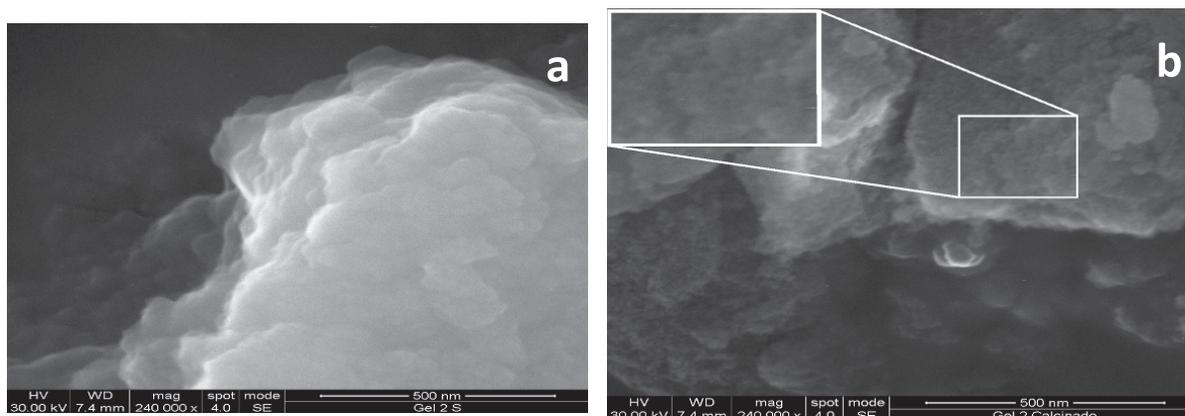


Figura 3. Micrografía MEB. A) Sin Extraer y B) Calcinado.

materia orgánica presente en el gel también presenta grupos no polares, y así poder determinar la influencia de la afinidad no polar-no polar en la extracción.

En la figura 4 se presenta el efecto del solvente, en ella se observa como los porcentajes de extracción obtenidos oscilan entre 1-17% para los solventes no polares, esto se atribuye a la débil interacción soluto-solvente y a que estos solventes no absorben la energía del MO debido a que no tienen momento dipolar. Además se observa que al utilizar agua como solvente el porcentaje de extracción es de un 71%, debido a la fuerte interacción soluto-solvente y al elevado momento dipolar que presenta haciendo que absorba la energía del MO muy intensamente.

En la figura 5, se presenta el seguimiento por espectroscopía de infrarrojo de la serie de solvente, con los espectros normalizados utilizando las bandas 450 y 850 cm⁻¹ como referencia, las cuales corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si (ν) y Si-O-Si (δ), respectivamente. Para este estudio se evalúa la evolución de las bandas entre 2830 y 3000 cm⁻¹, que corresponden a los enlaces C-H (δ) (con dos subgrupos uno entre 2945-3000 cm⁻¹ que corresponde a la tensión asimétrica del enlace C-H en el CH₃, y el otro entre 2830-2945 cm⁻¹ que corresponde a la tensión asimétrica del enlace C-H en el CH₂ (17)), la cual es un indicativo de la cantidad de materia orgánica en los sólidos, observándose que en la medida que incrementa la polaridad del solvente, esta banda va disminuyendo de intensidad, indicando una menor presencia de materia orgánica en el sólido, corroborando así la información presentada en la figura 4.

Efecto del tiempo en la extracción

Los resultados del efecto del tiempo en la extracción se presentan en la figura 6. En ella se observa como al aumentar la potencia de extracción aumenta la pendiente de la curva, y que a medida que incrementa el

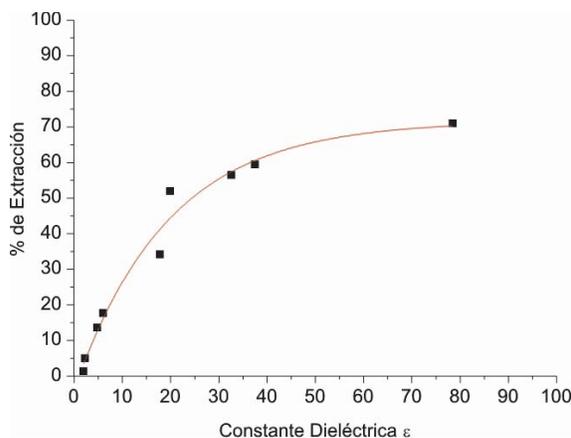


Figura 4. Efecto del Solvente. 20 segundos y 280 W.

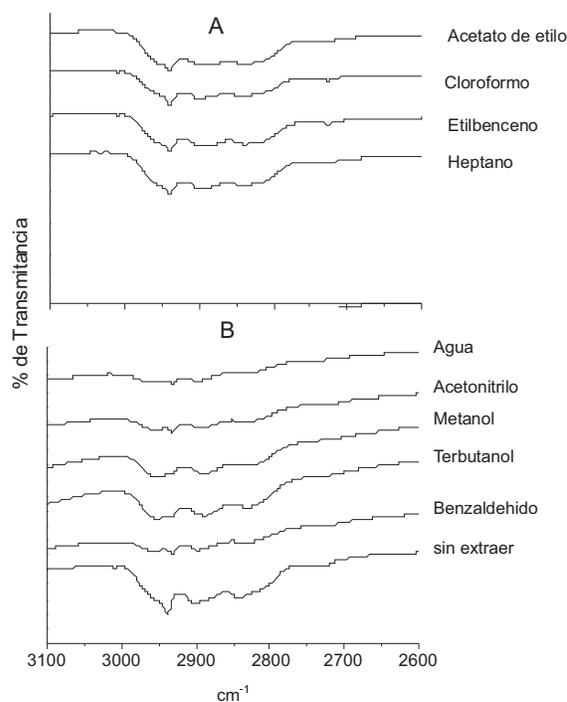


Figura 5. Efecto del Solvente por IR entre 2600-3100 cm⁻¹. A) Solventes No Polares y B) Solventes Polares. 20 segundos y 40% de potencia.

tiempo de exposición a las MO el porcentaje de extracción incrementa también. Esto se observa en ambas series obteniendo mejores resultados cuando la potencia de extracción es mayor. A pesar que en ambas series el porcentaje de extracción es superior a un 60%, es posible que la extracción no fue mayor, debido a los problemas difusionales que existen en el material. En sólidos con forma monolítica, como este caso, la materia orgánica a extraer, debe difundir a través de los poros del enrejado del SiO_2 que forman la estructura del gel, pero para ello primeramente deben salir las moléculas orgánicas más cercanas a la superficie, las cuales dejan espacios vacíos, que ahora son los poros por los que difundirán las moléculas orgánicas que se encuentran en el seno del sólido (4).

Además de este seguimiento por porcentaje de extracción, se realizó un seguimiento por espectroscopía de infrarrojo (figura no mostrada), donde se observó la misma tendencia que presenta la figura 5.

Efecto de la potencia en la extracción

Los resultados del efecto de la potencia de la radiación con MO en la extracción se presenta en la figura 7, donde se observa que se sigue una tendencia lineal, y la pendiente de la recta aumenta al aumentar el tiempo de extracción, incrementándose el porcentaje de extracción en la medida que aumenta la potencia de las radiaciones de MO incidentes. Esto se observa en ambas series, obteniendo mejores resultados a mayor tiempo de exposición a las MO.

A pesar de que en ambas series el porcentaje de extracción es superior a un 50%, no se obtiene un mayor porcentaje debido posiblemente a los problemas de difusión ya explicados.

Además de este seguimiento por porcentaje de pérdida de masa, se realizó un seguimiento por espectroscopía de infrarrojo (figura no mostrada), donde se observó la misma tendencia que presenta la figura 5.

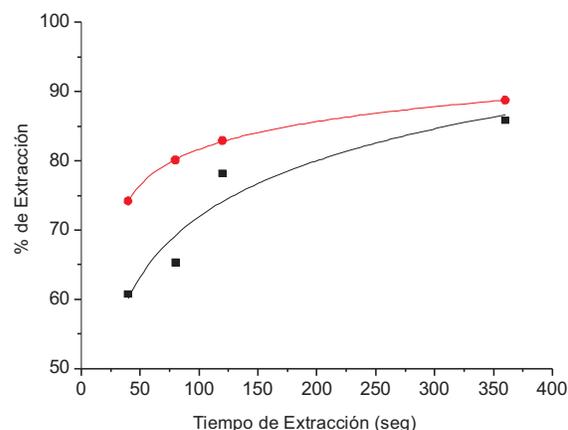


Figura 6. Efecto del tiempo de extracción en el gel. (■) 140 W, (●) 560 W y agua como solvente.

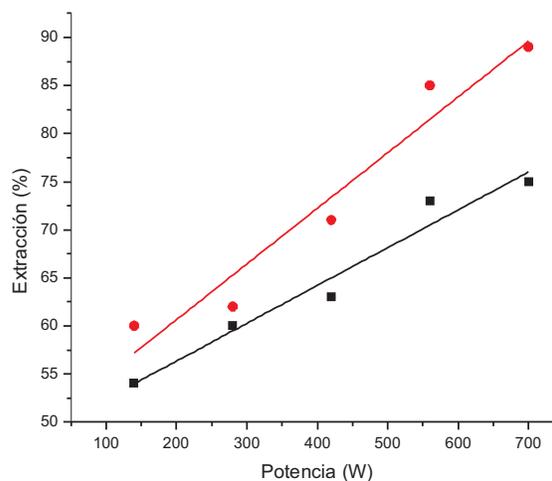


Figura 7. Efecto de la potencia de extracción en el gel. (■) 20 segundos, (●) 40 segundos de tiempo y agua como solvente.

Conclusiones

La extracción con MO fue muy eficiente en cuanto a la reducción de los tiempos de tratamiento, y se logró extraer hasta un 89% de la materia orgánica presente en el sólido. El porcentaje de extracción aumentó de manera proporcional al tiempo de exposición a las MO y la potencia de exposición. En los

tres parámetros estudiados se observó, que el porcentaje de extracción es mayor cuando se usa agua como solvente, un tiempo de 120 seg, y una potencia de 560 W.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración brindada por el INZIT, INSUC, los laboratorios del Departamento de Química FEC-LUZ: Laboratorio de instrumentación Analítica, Laboratorio de Electrónica Molecular, y Laboratorio del Petroquímica y Surfactante, y al Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Departamento de Física FEC-LUZ. Además LH agradece al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia, por el financiamiento otorgado.

Referencias bibliográficas

- BRINKER C.J., SHERER G.W. **Sol-Gel Science, Physics and Chemistry of Sol-Gel**. Editorial Academic Press. New York. 3-5. 1990.
- LEVINE I.N. **Fisicoquímica**. Editorial Mc Graw Hill. Quinta Edición. 492-493. 2002.
- EL HASKOURI J., MORALES J.M., ORTIZ D., FERNÁNDEZ L., LATORRE J., GUILLEN C., BELTRÁN A., BELTRÁN D., AMORÓS P. **Inorg Chem** 47 (18): 8267-8277. 2008.
- HUERTA L.J. Síntesis y Caracterización y Propiedades de Nuevos Materiales meso, macroporosos y con Sistemas de Poros Mixtos (Para obtener el Título de Dr. en Química). Universidad de Valencia (España). 33-43. 2004.
- SPARR, E., BJÖRKLUND, E. **J Chromatogr A**. 902 (1): 227-250. 2000.
- LUQUE DE CASTRO M.D., LUQUE GARCÍA J.L. **Aceleration and Automation of Solid Sample Treatment**. First edition, 180-208. 2002.
- WINEFORDNER J.D. **Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry**. Editorial Wiley-Intersciencie. 163-173. 2003.
- BARRETT E, JOYNER L., HALENDA P. **J Am Chem Soc** 73 (1): 373-380. 1951.
- BRUNAUER S, EMMETT P.H., TELLER E. **J Am Chem Soc** 60 (2): 309-319. 1938.
- WRIGHT J.D. **Sol-Gel Materiales Chemistry and applications**. advanced chemistry texts. Ed. Gordon and Breach Science Publishers. Liverpool. 125-128. 2001.
- WEBB P., ORR C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Editorial Micromeritics. First Edition. 55-58, 90, 91. 1997.
- RUIZ F., VILLEGAS F. **Rev Mex Física** 46 (6): 593-597. 2000.
- GONZÁLEZ H.J., PÉREZ R.J.F., RUIZ F., MARTÍNEZ J.R. **Superf Vacíos** 11: 1-16. 2000.
- MARTÍNEZ J.R., RUIZ F. **Rev Mex Física**. 48 (2):142-149. 2002.
- BISHOP J., PIETERS C., EDWARDS J. **Clays and Clay Min.** 46 (6) 702-716. 1994.
- HUERTA L., GUILLEN C., LATORRE J., BELTRÁN A., MARTÍNEZ R., MARCOS M., BELTRÁN D., AMORÓS P. **Solid State Sci** 8. 940-951. 2006.
- WADE L.G. **Química Orgánica**. Editorial Prince Hall. Quinta Edición. 1206-1207. 2004.