



**Universitat de les  
Illes Balears**

Facultat de Ciències

**Memòria del Treball de Fi de Grau**

**Síntesi i caracterització de materials porosos  
basats en sílice i carboni per a la retenció i  
preconcentració de contaminants ambientals**

Andreu Vaquer Vadell

**Grau de Química**

Any acadèmic 2016-17

DNI de l'alumne: 41571102M

Treball tutelat per Montserrat Rodríguez Delgado  
Departament de Química

S'autoritza la Universitat a incloure aquest treball en el Repositori Institucional per a la seva consulta en accés obert i difusió en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació	Autor		Tutor	
	Sí	No	Sí	No
	X		X	

Paraules clau del treball:

SBA-15, zeolita, carboni porós ordenat, rèplica, templant inorgànic, parabens



## ÍNDEX

<b>1. INTRODUCCIÓ</b> .....	1
1.1. <b>Carbonis porosos ordenats</b> .....	1
1.2. <b>Carbonis porosos ordenats rèplica de materials de sílice mesoporosa</b> .....	2
1.3. <b>Carbonis porosos ordenats rèplica de zeolites</b> .....	3
1.4. <b>Antecedents</b> .....	3
1.5. <b>Objectius</b> .....	5
<b>2. TÈCNiques EXPERIMENTALS</b> .....	5
2.1. <b>Difracció de raigs X</b> .....	5
2.2. <b>Microscòpia electrònica</b> .....	5
2.3. <b>Termogravimetria</b> .....	6
2.4. <b>Extracció en fase sòlida i HPLC</b> .....	6
<b>3. RESULTATS I DISCUSSIÓ</b> .....	7
3.1. <b>Rèplica de carboni de la sílice mesoporosa SBA-15</b> .....	7
3.1.1. Síntesi de SBA-15 .....	7
3.1.2. Síntesi de la rèplica de carboni de SBA-15 .....	7
3.1.3. Caracterització cristal·logràfica .....	8
3.1.4. Caracterització morfològica .....	9
3.1.5. Caracterització termogravimètrica .....	11
3.2. <b>Rèplica de carboni de la zeolita microporosa Na-Y</b> .....	12
3.2.1. Preparació de Na-Y .....	12
3.2.2. Síntesi de la rèplica de carboni de Na-Y .....	12
3.2.3. Caracterització cristal·logràfica .....	12
3.2.4. Caracterització morfològica .....	13
3.2.5. Caracterització termogravimètrica .....	14
3.3. <b>Aplicació per a la retenció i preconcentració de parabens</b> .....	15
<b>4. CONCLUSIONS</b> .....	16
<b>5. BIBLIOGRAFIA</b> .....	16

# 1. INTRODUCCIÓ

## 1.1. Carbonis porosos ordenats

Els carbonis porosos són extensament usats en l'àmbit industrial com a adsorbents ja que presenten valors alts de superfície específica i de volum de por i una superfície molt hidrofòbica que és, a més, fàcilment modificable; tenen bona estabilitat tèrmica i mecànica; i la inèrcia química és una de les seves característiques destacables. D'aquesta manera, els carbonis porosos s'empren en diferents aplicacions com poden ser separació de gasos, retenció selectiva de contaminants en mescles de gasos; suports en catàlisi, purificació d'aigües, columnes de cromatografia, etc.

El mètode de síntesi de carbonis porosos més estès implica una piròlisi d'un precursor orgànic (per exemple, carbó o algun material orgànic com clovelles), seguit d'una activació física del material resultant, amb vapor d'aigua o  $\text{CO}_2$ , o bé la carbonització d'un material precursor impregnat prèviament amb un agent activant, com pot ser  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o  $\text{KOH}$ , que ens condueix a una activació química. Encara que aquesta metodologia ens proporciona carbonis amb una alta superfície específica i bones propietats d'adsorció, té dos grans inconvenients. En primer lloc, a causa de la naturalesa no homogènia i desordenada dels materials de partida, el resultat és un carboni que presenta una xarxa de porus molt desordenada i irregular, a més d'una extensa distribució de la mida del porus. En segon lloc, el carboni obtingut presentarà una sèrie d'impureses, com sofre, metalls, etc., característiques del precursor emprat.<sup>1</sup>

El rendiment d'un adsorbent ve determinat per la seva superfície específica, la distribució de la mida del por i les seves propietats de la superfície; aquestes dues darreres propietats són difícilment controlables en carbonis porosos comercials. Per millorar el rendiment d'un carboni porós i controlar millor les seves propietats, és desitjable la creació d'una xarxa porosa regular, amb pors de mida i forma controlada i amb disposició regular.<sup>1,2</sup> Per aconseguir aquest propòsit, una via proposada per a preparar carbonis porosos ordenats és emprar un sòlid inorgànic porós periòdic com a templant, com, per exemple, sílices mesoporoses, zeolites o argiles.<sup>3</sup>

En general, la producció d'un carboni porós ordenat rèplica d'un templant inorgànic porós consisteix en cinc passes:

- 1) Síntesi del templant inorgànic.
- 2) Impregnació del templant amb la font de carboni com, per exemple, alcohol furfurílic, sucrosa o acrilonitril.
- 3) Polimerització del precursor.
- 4) Carbonització del material orgànic.
- 5) Retirada del templant inorgànic.

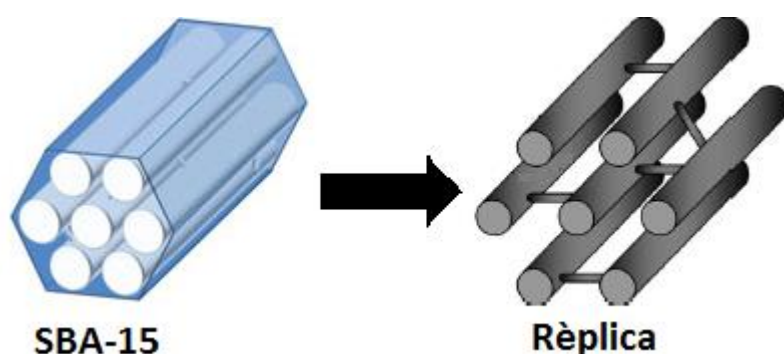
Diferents mètodes són usats per cada passa, com, per exemple, impregnació en fase líquida i en fase gas, carbonització a diferents temperatures i lixiviació amb diferents agents, com poden ser  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  o  $\text{NaOH}$ .<sup>2,3</sup>

## 1.2. Carbonis porosos ordenats rèplica de materials de sílice mesoporosa

Una bona manera de preparar carbonis mesoporosos amb mesoporus uniformes, elevada superfície específica i gran volum de porus consisteix en emprant sílices mesoporoses periòdiques com a templants, permetent, així, l'obtenció de carbonis mesoporosos com a rèpliques inverses. Depenent de la sílice mesoporosa usada, s'obtingran carbonis amb diferents estructures i mides de por. A la *figura 1* es mostra un esquema de l'obtenció d'un carboni rèplica emprant una sílice com a templant.<sup>3</sup>

Les sílices mesoporoses periòdiques són sòlids que contenen grans canals amb obertures de porus regulars; la singularitat d'aquests materials prové de la naturalesa amorfa de la sílice que els forma, com també de la presència de mesoporus uniformes, amb un diàmetre de porus en el rang entre 2 i 10 nm; per això també se les pot designar com a sílices nanoporoses periòdiques. Així mateix, és remarcable la seva gran superfície específica, que oscil·la entre 500 i 1000 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Els grups de sílices mesoporoses ordenades més representatius són els grups M41S<sup>4,5</sup> i SBA,<sup>3,6</sup> en els quals es distingeixen diversos tipus estructurals depenent de l'ordenació que presenta el seu sistema de canals. En concret, la sílice SBA-15 presenta una disposició de canals que respon a una xarxa hexagonal corresponent al grup espacial *p6mm*, presenta una distribució de mida del por entre 5 i 9 nm i una superfície específica alta, amb valors entre 1000 i 1500 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>; a més, presenta una certa microporositat, que uneix els diferents canals mesoporosos hexagonals (*figura 1*);<sup>7</sup> Altrament, la seva reactivitat superficial fa que sigui un material fàcilment modificable i funcionalitzable.<sup>8</sup>

Els sòlids mesoporosos periòdics normalment se sintetitzen emprant agents tensioactius, o surfactants, que funcionen com a directores de l'estructura. El diàmetre dels porus que presenta el sòlid obtingut depèn de la mida i la forma de les micelles que forma el surfactant. En el cas de la sílice SBA-15, el surfactant usat per dur a terme la seva síntesi és un copolímer sintètic de tres blocs EO<sub>20</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>20</sub>, Poli(etilenglicol)-bloc-poli(propilenglicol)-bloc-poli(etilenglicol), que es coneix amb el nom comercial de Pluronic P123.<sup>9</sup> Aquest surfactant és el responsable de la microporositat que presenta la sílice SBA-15.<sup>7</sup>



*Figura 1: Representació del sistema de canals hexagonals de la sílice SBA-15 i de la rèplica obtinguda a partir d'ella (figura adaptada de: [http://www.metal-organic-frameworks.eu/adsorbentien\\_engl.shtml#meso\\_silica](http://www.metal-organic-frameworks.eu/adsorbentien_engl.shtml#meso_silica)).*

### 1.3. Carbonis porosos ordenats rèplica de zeolites

Les zeolites són aluminosilcats cristal·lins que presenten una estructura microporosa ordenada; la mida dels seus canals va de 0.3 a 1 nm, depenent del tipus de zeolita. A causa de la seva estructura porosa periòdica, les zeolites també poden ser usades per la producció de materials de carboni porosos ordenats. Són interessants pel procés de formació de rèpliques de carboni ja que les dimensions de les seves cavitats i canals són molt similars a les de les molècules orgàniques usades com a font de carboni. Si el nanoespai en la zeolita és omplert amb carboni, i posteriorment la xarxa cristal·lina de la zeolita és eliminada, es pot assumir que es formarà un carboni porós amb una estructura que reflectirà la porositat del templat de partida.

La zeolita Y és un aluminosilcat cristal·lí amb estructura tipus faujasita (FAU); cristal·litza en el sistema cúbic, més concretament en el grup espacial  $Fd-3m$  i presenta un sistema porós tridimensional. Aquesta estructura presenta una densitat baixa i un volum intern, buit, proper al 50% del total. Els anells del sistema de canals tridimensionals presenten un diàmetre de 7.4 Å en la direcció [111].<sup>10</sup> En la *figura 2* es mostra la cel·la unitat de la faujasita i la representació del sistema de canals que presenta.

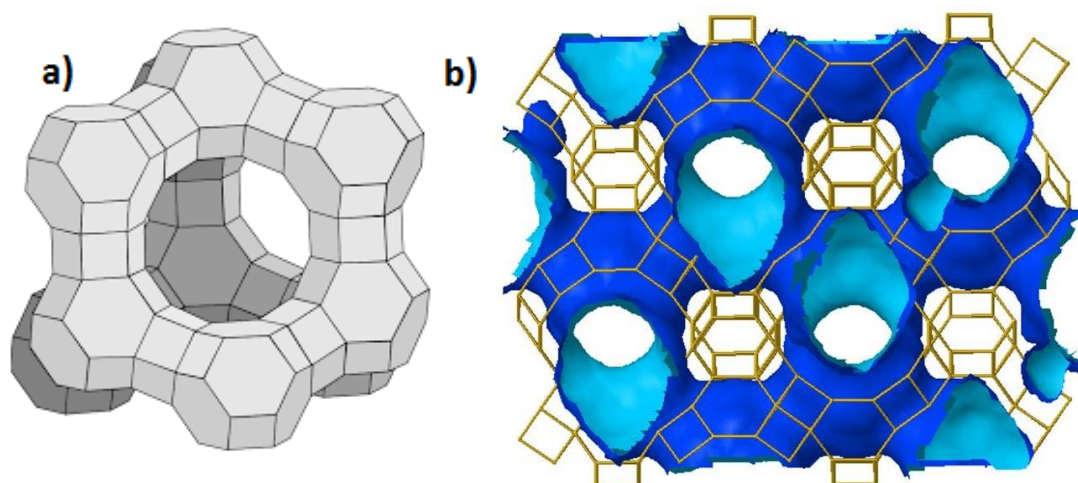


Figura 2: a) Representació de la xarxa estructural FAU. b) Distribució dels canals de l'estructura FAU. En blau clar es representa la superfície interior i en blau obscur, l'exterior (figura adaptada de: <http://www.iza-structure.org/databases/>).

### 1.4. Antecedents

En aquest treball es proposa la síntesi i caracterització de materials porosos dirigits al desenvolupament d'adsorbents eficients per aconseguir la retenció i preconcentració de contaminants ambientals com, per exemple, parabens. Els parabens són una família d'èsters sintètics de l'àcid p-hidroxibenzoic molt usats com a conservants de productes cosmètics i sanitaris. Recentment, s'han considerat els possibles efectes que poden tenir com a contaminants emergents a causa dels trastorns endocrins que poden provocar; això ha duit a la regulació de la presència de parabens en productes comercials. Aquest fet està provocant el desenvolupament de mètodes sensibles per

tal de determinar aquests composts en productes de cosmètica i sanitaris, en mostres mediambientals i en éssers vius, per exemple, en musclos. Pel que fa al tractament de mostres reals per la determinació de parabens, és necessari un tractament previ d'extracció; per dur-lo a terme, l'extracció en fase sòlida és una bona opció a l'extracció en fase líquida amb dissolvents orgànics. Els materials que s'estudiaran per l'extracció en fase sòlida de parabens seran materials porosos periòdics basats en sílice i en carbó.

En relació als carbonis amb una estructura porosa ordenada, la seva obtenció s'ha aconseguit en temps recents, gràcies als avanços en la síntesi de bons templants amb una xarxa porosa periòdica.<sup>4,5</sup> Això és particularment cert pels carbonis mesoporosos ordenats, que han sofert un desenvolupament constant des que es van documentar al 1999.<sup>4</sup> Per contraposició, la síntesi de carbonis microporosos usant templants microporosos com zeolites, ha estat una feina més complicada,<sup>11</sup> a causa de la dificultat per infiltrar de manera uniforme el precursor dins el templant i la formació d'una xarxa de carboni mecànicament robusta dins del restringit espai del templant microporós.

Des del desenvolupament dels materials M41S, dut a terme al 1992 pels investigadors de Mobil Oil<sup>5,12</sup> diferents materials inorgànics que presenten mesoporositat han estat sintetitzats. Ryoo et al.<sup>4,13</sup> va dur a terme la primera síntesi d'un carboni amb mesoporositat periòdica, el CMK-1, emprant la sílice MCM-48 com a templant, una sílice amb estructura mesoporosa cúbica tridimensional. També s'ha obtingut un carboni rèplica de la sílice MCM-48, anomenat CMK-4, amb una estructura cúbica diferent del carboni CMK-1.<sup>14</sup> Tot i això, una de les sílices més emprades com a templant ha estat la SBA-15, ja que presenta una síntesi senzilla i reproduïble i un sistema de canals hexagonals regular molt ben ordenat.<sup>15-17</sup> A partir de la sílice SBA-15 s'han obtingut dos tipus diferents de carbonis rèplica, depenent del mètode de síntesi emprat: CMK-3 i CMK-5. El carboni CMK-3 presenta una estructura hexagonal ordenada de nanovaretes de carboni, mentre que el CMK-5 és una estructura hexagonal 2D de nanotubs.<sup>15,18</sup> Encara que s'hagin centrat grans esforços en l'obtenció de rèpliques de carboni de la MCM-48 i la SBA-15, també s'han utilitzat altres sílices ordenades o desordenades<sup>6,19,20</sup> com a templants, com, per exemple, SBA-7, SBA-1 i HMS.

Pel que fa a l'obtenció de carbonis porosos ordenats rèplica de zeolites, la primera que es va usar i amb la qual s'ha treballat més és la zeolita Y.<sup>11</sup> En un principi es varen obtenir rèpliques amb una mesoporositat considerable, cosa que s'ha disminuït considerablement amb l'optimització de les condicions de síntesi.<sup>21,22</sup> Així mateix, s'han intentat obtenir carbonis microporosos emprant altres zeolites com a templants, com la zeolita  $\beta$  o la zeolita L, però els resultats obtinguts no han estat del tot satisfactoris.<sup>23</sup>

## 1.5. Objectius

Els objectius proposats en aquest treball són els següents:

1. Síntesi de sílice mesoporosa tipus SBA-15 que presenti dimensions i porositat uniforme; i funcionalització d'aquest material amb grups orgànics amina.
2. Síntesi d'un carboni porós ordenat rèplica de la mostra de sílice mesoporosa SBA-15; i activació física d'aquest amb CO<sub>2</sub>.
3. Síntesi d'un carboni porós ordenat rèplica d'una mostra comercial de zeolita Y.
4. Caracterització estructural, morfològica i termogravimètrica de totes les mostres obtingudes.
5. Estudi de la capacitat d'extracció de parabens dels sòlids porosos preparats.

## 2. TÈCNiques EXPERIMENTALS

### 2.1. Difracció de raigs X

L'anàlisi cristal·logràfic de les mostres obtingudes es va dur a terme utilitzant la tècnica de difracció de raigs X en la modalitat de pols microcristal·lí.<sup>24</sup> En sòlids ordenats, el fenomen de difracció segueix la llei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

on  $n$  és un nombre enter,  $\lambda$  és la longitud d'ona de la radiació incident,  $d$  és l'espai entre dos plans,  $\theta$  és l'angle d'incidència i  $(hkl)$  són els índex de Miller de la línia de difracció considerada. Amb el difractograma obtingut es pot determinar l'angle de cada un dels màxims de difracció i, amb ells, calcular els espaiats interplanars, utilitzant la llei de Bragg, ja que la longitud d'ona incident és coneguda. Una vegada que es coneixen els espaiats, es poden assignar els índex de Miller a les diferents reflexions i així, determinar la simetria corresponent del sòlid obtingut.

El patró de difracció de raigs X és característic de cada tipus estructural, cosa que ens pot ser molt útil per la caracterització de materials porosos. D'aquesta manera podem, en primer lloc, identificar el sòlid per comparació dels difractogrames obtinguts amb els corresponents a la bibliografia; en segon lloc, calcular els paràmetres de xarxa del nostre sòlid; i, en tercer lloc, determinar el grau d'ordre i puresa del nostre sòlid. El difractòmetre usat és un Bruker D8 ADVANCE i està ubicat als serveis científicotècnics de la UIB.

### 2.2. Microscòpia electrònica

La caracterització morfològica de les mostres es va dur a terme mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM). La microscòpia electrònica és una tècnica que permet conèixer la mida dels cristalls, la seva morfologia i l'hàbit cristal·lí dels sòlids dispersats en estudi. En la microscòpia electrònica de rastreig és possible enfocar a la vegada zones més o manco elevades de la mostra, d'aquesta manera ens pot proporcionar imatges amb una gran profunditat de camp; així, aquest tipus de microscòpia ens proporciona una sensació de relleu en les imatges perquè la visió no



es limita a un sol pla de la mostra. Amb aquesta tècnica es poden aconseguir imatges tridimensionals de gran qualitat si la mida de les partícules del sòlid és major de 0.1  $\mu\text{m}$ . Per una mida menor és necessari usar la microscòpia electrònica de transmissió que ofereix una imatge bidimensional del sòlid.

El microscopi usat és el model HITACHI S-3400N que es troba als serveis científicotècnics de la UIB. Per tal d'evitar problemes causats per l'acumulació de càrrega elèctrica, es van recobrir les mostres amb una capa fina d'or d'uns 20 nm per vaporització.

### **2.3. Termogravimetria**

La termogravimetria és una tècnica d'anàlisi que enregistra les variacions de massa d'un sòlid en funció de la temperatura. De les diverses modalitats que presenta, la més estesa és la termogravimetria dinàmica, en què es registra de manera contínua la massa de la mostra mentre es va augmentant la temperatura, normalment de forma lineal. El termograma resultant de la representació de la variació de la massa enfront de la temperatura ens dona informació sobre l'estabilitat tèrmica de la mostra i la composició inicial i final.

La termogravimetria s'ha realitzat amb un instrument TA Instruments – SDT 2960, amb analitzador simultani DSC-TGA. Les mostres estudiades es van sotmetre a una rampa de temperatura de 25°C fins a 800°C a una velocitat de 5°C·min<sup>-1</sup> amb una corrent reductora de N<sub>2</sub>.

### **2.4. Extracció en fase sòlida i HPLC**

La cromatografia líquida d'alta eficàcia (HPLC)<sup>25</sup> és una tècnica de separació molt versàtil i adaptable a una gran quantitat de mostres que permet realitzar deteccions qualitatives i quantitatives de composts termolàbils i no volàtils. En HPLC la mostra es dissol en un dissolvent determinat, anomenat fase mòbil, i es fa passar a través d'una columna cromatogràfica, o fase estacionària. La columna cromatogràfica pot estar constituïda per una gran varietat de materials; l'elecció d'aquest està condicionada per les característiques dels analits i de la fase mòbil, ja que la resolució de la separació depèn de les interaccions que es donen entre la fase estacionària, la fase mòbil i els analits.

El temps d'interacció dels analits amb la columna variarà segons l'espècie que es tracti, de manera que els analits de la mescla sortiran de forma separada, en funció del temps de retenció característic de cada component. El pas de l'eluat per un detector permet l'obtenció d'un cromatograma, representant les variacions en la senyal analítica causada pel pas dels analits en funció del temps. A partir del cromatograma es pot procedir a la identificació qualitativa i quantitativa dels diferents components presents a la mostra.

Aquesta és la tècnica que s'ha emprat per avaluar l'eficàcia d'extracció de parabens dels sòlids preparats.

### 3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

#### 3.1. Rèplica de carboni de la sílice mesoporosa SBA-15

##### 3.1.1. Síntesi de SBA-15

###### a) SBA-15

La sílice SBA-15 es va sintetitzar seguint el mètode descrit per Zhao et al.<sup>9</sup> emprant el surfactant Pluronic P123 com a agent director de l'estructura. Es va preparar una dissolució de 61.5 mL d'aigua i 4.5 mL d'àcid clorhídric 37% a 40°C, i es va afegir 1.8 g de Pluronic sota agitació. Quan la dissolució fou homogènia, es van afegir 4 mL de tetraetil ortosilicat (TEOS, 98%, Aldrich) com a font de sílice. La mescla es deixà agitant 24 h a 40°C. Passat aquest temps, es transvasà a un autoclau i es deixà a 100°C a l'estufa durant 48 h. El producte obtingut es filtrà, es rentà primer amb aigua destil·lada i després amb etanol i es deixà assecar en un dessecador.

Per eliminar el surfactant, primer es va termolitzar el sòlid 3.5 h a 550°C en corrent de nitrogen i, a continuació, es calcinà 5 h a 550°C (amb una velocitat d'escalfament de 2°C·min<sup>-1</sup>).

###### b) Funcionalització de SBA-15 amb grups amina

La funcionalització de la superfície de la mostra SBA-15 amb grups amina, es va dur a terme mitjançant una reacció de sililació dels seus grups silanol, d'acord amb la referència,<sup>26</sup> amb l'alcoxilà 3-aminopropiltrimetoxilà (APTMS, 97%) mitjançant el procediment següent. Inicialment es deshidratà 1g de la mostra durant 2 h a 80°C amb un flux de nitrogen. Una vegada passat aquest temps, s'afegiren al sòlid 40 mL de toluè (99.5%, Aldrich) i 0.70 mL de APTMS (5 mmol APTMS/ g SiO<sub>2</sub>) i es va refluir la mescla durant 24 h de forma suau i en atmosfera de nitrogen. El producte resultant es filtrà i es rentà amb una mescla de dietilèter i diclorometà (1:1) i es deixà assecar en un dessecador.

##### 3.1.2. Síntesi de la rèplica de carboni de SBA-15

###### a) Rèplica de carboni de SBA-15

El carboni porós rèplica de SBA-15 se sintetitzà amb el mètode descrit per Armandi et al.,<sup>27</sup> basat en una adaptació del procediment descrit per Jun et al.<sup>15</sup> El procés de síntesi de la rèplica de carboni passa per una doble impregnació amb una font de carboni, en el nostre cas, sucrosa. Inicialment es va preparar una dissolució àcida de sucrosa: en 5 g d'aigua es van dissoldre 1.25 g de sucrosa i 0.14 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%. Es va impregnar 1 g de la mostra SBA-15 calcinada amb la mescla i es va deixar a l'estufa a 30°C fins que no va quedar aigua sobrant. Es va pujar la temperatura fins a 100°C a 1 °C·min<sup>-1</sup> i es va mantenir contant durant 12 h i, a continuació, es va augmentar la temperatura fins a 160°C (velocitat d'escalfament d'1°C·min<sup>-1</sup>) i es va deixar 6 h a 160 °C. Durant aquest tractament, la mostra inicialment blanca va tornar negra. Aquest material compost que conté sucrosa parcialment polimeritzada i carbonitzada, es va sotmetre a una segona impregnació amb una dissolució de sucrosa més diluïda (5 g d'aigua, 0.8 g de sucrosa i 0.09 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%), seguint un procediment anàleg

al prèviament descrit. El procés de carbonització es va completar mitjançant una piròlisi a 800°C durant 4 h, amb una velocitat d'escalfament de 2°C·min<sup>-1</sup>.

L'últim pas és la hidròlisi de la sílice SBA-15 de partida; per fer-ho, es va tractar el sòlid amb una dissolució aquosa de HF al 5%. La mostra obtinguda s'anomenarà C800.

### b) Activació física de la rèplica de carboni de SBA-15

Una vegada obtinguda la mostra de carboni mesoporós C800, es pot dur a terme una etapa d'activació física, que es va fer sotmetent la mostra a alta temperatura amb una corrent de CO<sub>2</sub>, seguint el procediment descrit a la bibliografia.<sup>28,29</sup> El sòlid es va encalentic primer en corrent de nitrogen a 800°C amb una velocitat d'escalfament de 4°C·min<sup>-1</sup>; fet això, el flux de gas es canvià a CO<sub>2</sub> i després d'1 h a 800°C en CO<sub>2</sub>, la mostra es va refredar fins a temperatura ambient sota corrent de nitrogen.

### 3.1.3. Caracterització cristal·logràfica

L'anàlisi cristal·logràfic es va dur a terme mitjançant difracció de raigs X, en la modalitat de pols microcristal·lí. Les mesures es van dur a terme en les següents condicions experimentals: interval angular 2θ de 0.2 – 4°, mida de pas de 0.02°, 5 canals, temps de residència per pas de 50 s per canal .

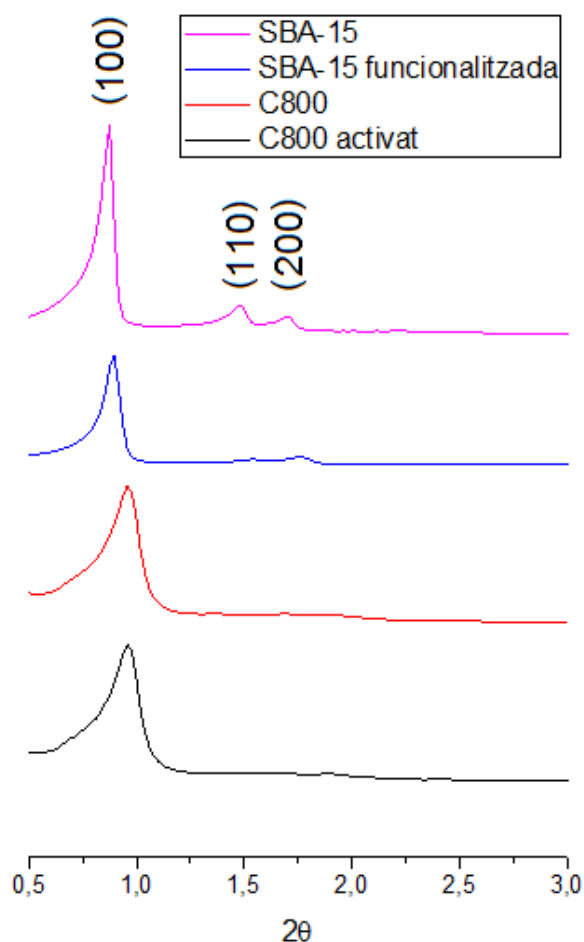


Figura 3: Diffractogrames de raigs X de les mostres SBA-15 (fucsia), SBA-15 funcionalitzada (blau), C800 (vermell) i C800 activat (negre).

A la *figura 3* es poden veure els difractograms corresponents a les mostres SBA-15, SBA-15 funcionalitzada, C800, i C800 activada. En el difractograma de la mostra SBA-15 es poden observar tres pics, que corresponen a les reflexions (100), (110) i (200), típiques del grup espacial 2D hexagonal  $p6mm$  d'una estructura tipus SBA-15.<sup>7</sup> El paràmetre de cel·la unitat corresponent,  $a$ , que és la distància entre els centres de dos porus contigus, calculat a partir de la reflexió (100), segons la relació  $a = 2 \cdot (3^{-1/2}) \cdot d_{100}$  és de 116 Å.

El difractograma de la mostra funcionalitzada presenta les 3 línies de difracció, però amb una intensitat menor. Canvis similars s'han descrit en la bibliografia<sup>30</sup> com a resultat de la funcionalització de la sílice mesoporosa amb molècules orgàniques voluminoses. Diversos factors hi poden contribuir, com, per exemple, una hidròlisi parcial dels ponts siloxà de l'esquelet del sòlid mesoporós durant el tractament de síntesi, així com una influència de la part orgànica en la dispersió del feix de raigs X.

El difractograma de la rèplica de carboni C800 presenta la línia de difracció (100), però no apareixen els pics de difracció d'ordre major (110) i (200), la qual cosa suggereix que s'ha obtingut un material mesoporós amb estructura hexagonal, però que les partícules de carboni presenten un ordre baix a llarg abast. Respecte al difractograma de la mostra SBA-15, s'observa un desplaçament de la reflexió (100) cap a valors de  $2\theta$  majors, d'acord amb la bibliografia.<sup>15,31</sup> El corresponent paràmetre de xarxa disminueix a 106 Å, la qual cosa suggereix la formació d'una estructura més petita respecte al templant de sílice SBA-15. Això es pot relacionar amb una disminució estructural de la xarxa de sílice durant el procés de carbonització. En el difractograma del carboni C800 activat s'observa que el pic (100) es manté, la qual cosa indica que es conserva l'ordre estructural hexagonal.

Els difractograms de raigs X tant del material de sílice SBA-15 com del material de carboni C800 no van mostrar pics a angles  $2\theta > 10^\circ$ , la qual cosa indica que ambdues xarxes presenten desordre atòmic. S'ha de remarcar que, per manca de temps, no s'ha determinat la superfície específica i la porositat de les mostres obtingudes. No obstant això, s'ha de destacar que per mostres preparades seguint un procediment anàleg al descrit prèviament,<sup>32</sup> s'han trobat valors de superfície específica de 770 i 1000  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  per les mostres SBA-15 i C800, respectivament; mentre que, el diàmetre de porus descrit és de 7.0 nm per la sílice SBA-15 i de 3.0 nm per la rèplica de carboni C800.

#### 3.1.4. Caracterització morfològica

A la *figura 4* es mostren les micrografies electròniques obtingudes en la modalitat de rastreig, corresponents a les mostres de sílice SBA-15 (a, b), SBA-15 funcionalitzada (c, d), i els carbonis rèplica C800 (e, f) i C800 activat (g, h). La *figura 4a* ens mostra una estructura amb forma tubular, corresponent a la sílice SBA-15; aquesta estructura és característica quan s'usa TEOS com a font de sílice.<sup>9</sup> A la *figura 4c*, corresponent a la sílice SBA-15 funcionalitzada, també es pot observar l'estructura en forma de tubs, però amb una llargària i nombre de tubs menor, segurament a causa del tractament que ha sofert en el procés de funcionalització. Les *figures 4e i 4g* mostren l'estructura del carboni rèplica C800 i C800 activat, respectivament, en què es pot observar la mateixa morfologia tubular de la SBA-15 que ha fet de templant. Les micrografies més detallades que es mostren a les *figures 4b* (SBA-15), *4d* (SBA-15

funcionalitzada), *4f* (C800) i *4h* (C800 activat) mostren la secció hexagonal d'algunes partícules.

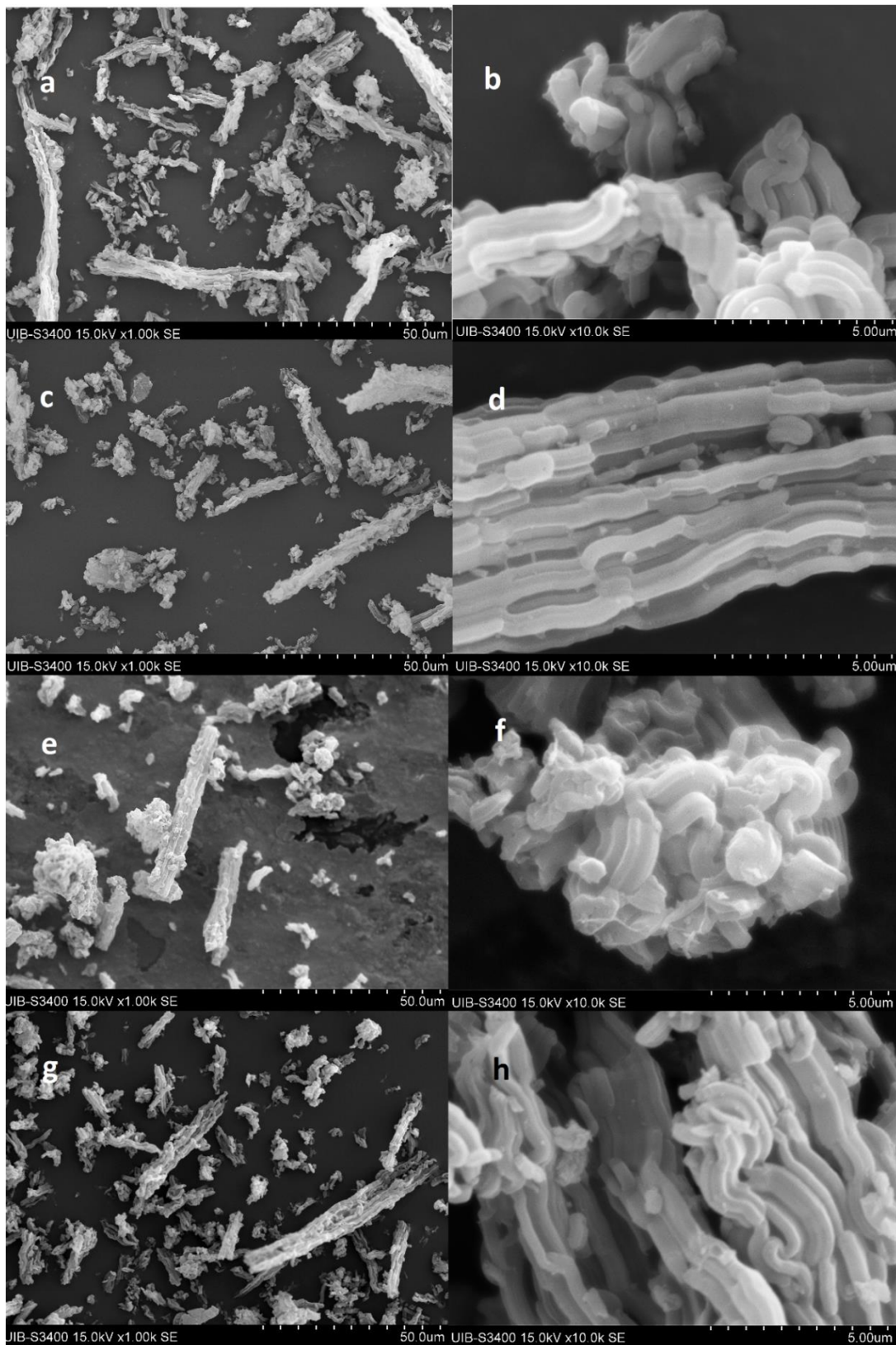


Figura 4: Micrografies generals (esquerra) i detallades (dreta) de les mostres SBA-15 (a, b), SBA-15 funcionalitzada (c, d), C800 (e, f) i C800 activat (g, h).

### 3.1.5. Caracterització termogravimètrica

A la *figura 5* es representen els termogrames corresponents a les mostres de sílice SBA-15 i SBA-15 funcionalitzada. Si analitzem primer el termograma de la sílice SBA-15, podem observar una disminució de massa d'un 2% abans de 100 °C que es pot atribuir a la pèrdua d'aigua fisisorbida, posteriorment s'aprecia un lleuger descens de massa per damunt de 550°C que és causat, probablement, per la deshidroxilació (parcial) de la sílice. Pel que fa a la sílice SBA-15 funcionalitzada, en el termograma es pot observar una pèrdua contínua de massa en tot l'interval de temperatura; aquest descens no es produeix de manera regular i en el termograma s'observen zones amb diferent pendent. La pèrdua total de massa és del 19%. En concret, la disminució de la massa que s'observa en l'interval de temperatura de 150 a 400°C és causada per la descomposició del grup orgànic corresponent, en contraposició amb la corba termogravimètrica de la mostra SBA-15, que no presenta aquesta pèrdua de massa.

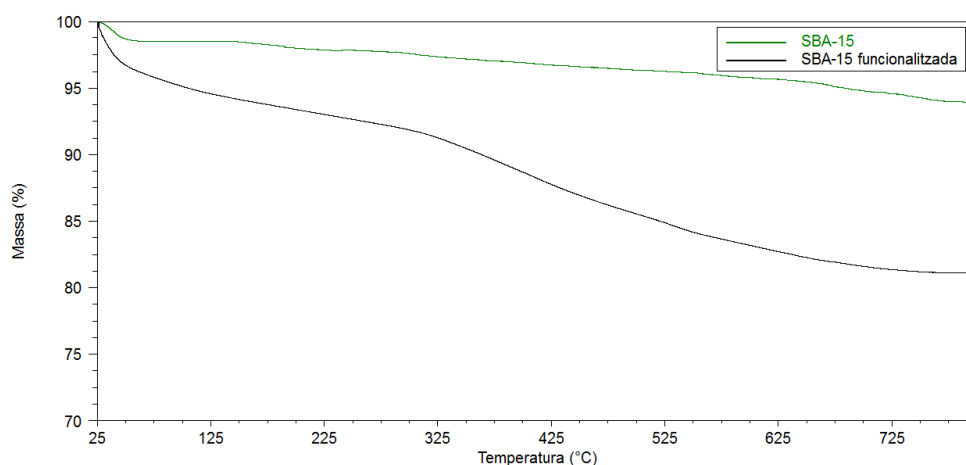


Figura 5: Termogrames de les mostres de sílice SBA-15 (verd) i SBA-15 funcionalitzada (negre).

A la *figura 6* es presenten els termogrames de les mostres de carboni rèplica C800 i C800 activat. En ambdós termogrames es pot observar una pèrdua de massa inicial que acaba a uns 200°C, que correspon a la pèrdua d'aigua fisisorbida; després d'aquesta disminució inicial de massa, es manté constant fins a arribar a 500 °C.

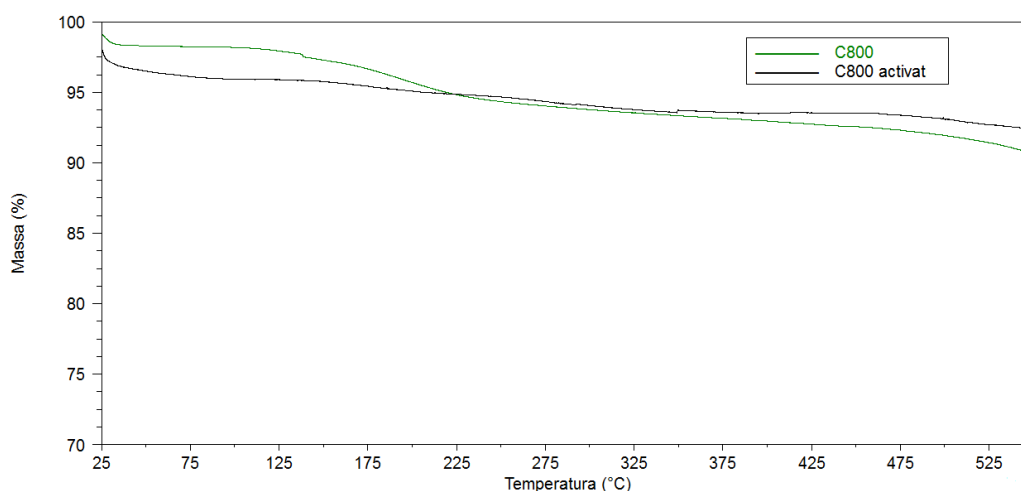


Figura 6: Termogrames de les mostres de carboni rèplica C800 (verd) i C800 activat (negre).

## 3.2. Rèplica de carboni de la zeolita microporosa Na-Y

### 3.2.1. Preparació de Na-Y

La zeolita emprada va ser la zeolita NH<sub>4</sub>-Y comercial, de la casa Zeolyst amb una relació Si/Al de 2.6. A partir de la forma amònica es va preparar la forma sòdica mitjançant intercanvi iònic amb nitrat de sodi. Es va col·locar la mostra en una placa filtrant i es va passar una dissolució 0.5 M de nitrat de sodi de forma contínua durant una setmana. Posteriorment es va rentar la mostra amb aigua destil·lada i es va assecar a un dessecador. Per comprovar que el canvi de l'io NH<sub>4</sub><sup>+</sup> per Na<sup>+</sup> havia estat total, es va usar l'espectroscòpia IR.

### 3.2.2. Síntesi de la rèplica de carboni de Na-Y

La síntesi de la rèplica de la zeolita Y es va dur a terme en dues passes, segons el mètode descrit per Armandi et al.,<sup>32</sup> basat en una adaptació del procediment descrit per Ma et al.<sup>33</sup>

#### 1. Impregnació amb alcohol furfurílic.

Per dur a terme la impregnació, 1 g de la zeolita Na-Y prèviament secada a 200°C, es va mesclar amb alcohol furfurílic (98%, Fluka) i es va deixar agitant durant 24 h. Una vegada passat aquest temps, es va filtrar el sòlid resultant, es va rentar amb mesitilè i es va deixar a l'estufa a 80°C durant tota la nit, per tal d'activar la polimerització de l'alcohol furfurílic.

#### 2. Deposició química de propilè en fase vapor.

El material compost primer es va enllestir en corrent de nitrogen fins a 800°C amb una velocitat d'escalfament de 2°C·min<sup>-1</sup>; es va canviar el flux de gas a una mescla de propilè al 2% en nitrogen i després de 2 h a 800°C de deposició, la mostra es va refredar fins a arribar a temperatura ambient sota una corrent de nitrogen.

Finalment, per l'eliminació de la zeolita es va tractar el sòlid amb una dissolució aquosa de HF al 10% a temperatura ambient, seguida d'una dissolució de HCl al 37% a 60°C.

### 3.2.3. Caracterització cristal·logràfica

La caracterització cristal·logràfica es va dur a terme mitjançant difracció de raigs X, en la modalitat de pols microcristal·lí. Les mesures es van dur a terme en les següents condicions experimentals: interval angular  $2\theta$  de 3 a 50°, mida de pas de 0.02°, 191 canals, temps de residència del pas de 0.55 s per canal. En la *figura 7* es presenta el difractograma corresponent a la zeolita Y en la forma sòdica; aquest difractograma demostra que la cristal·linitat de la mostra és elevada, ja que els pics són estrets i intensos. A més, no apareixen pics assignables a altres tipus estructurals distintes de l'estructura tipus FAU,<sup>21</sup> per la qual cosa es descarta la coexistència de distintes fases cristal·lines.

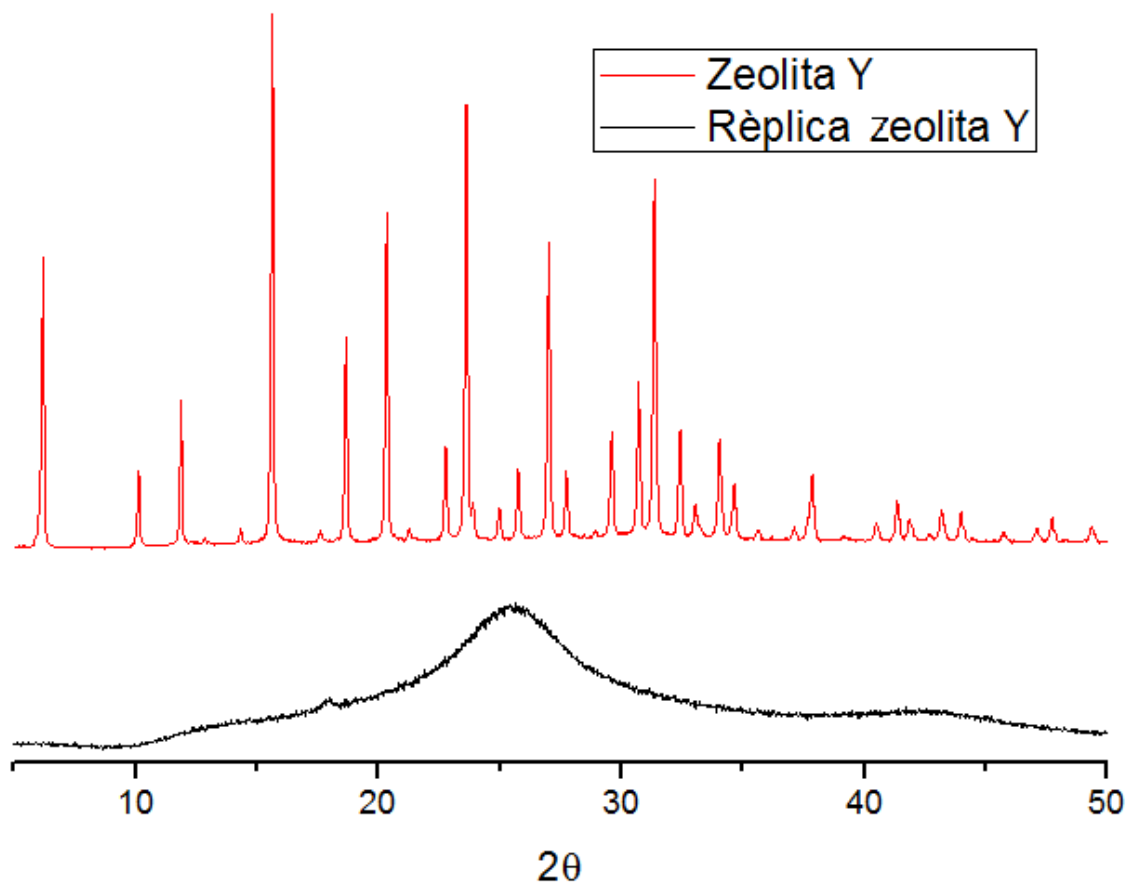


Figura 7: Difractogrames de raigs X corresponents a la zeolita Y (vermell) i a la rèplica de carboni de la zeolita Y (negre).

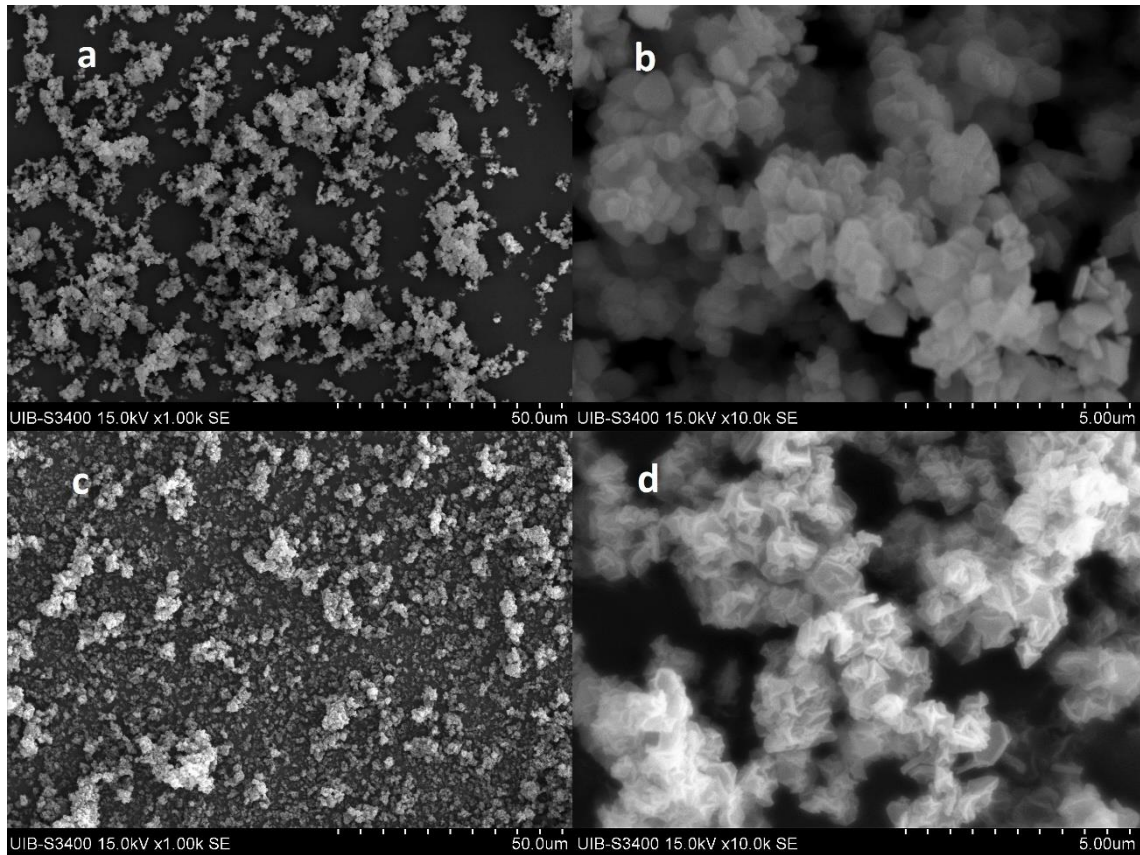
En la *figura 7* també es presenta el difractograma de la rèplica de carboni de la zeolita Na-Y, en què s'observa l'existència d'una fase amorfa, ja que no apareix cap dels pics presents en el difractograma de la zeolita, per la qual cosa l'ordre estructural s'ha perdut completament. El pic ample que s'observa centrat a  $25.4^\circ$  és causat, d'acord amb la bibliografia,<sup>21,33</sup> per l'apilament de capes de grafè. Aquesta reflexió pot ser causada per la presència de franges de grafit formades en la superfície externa de les partícules de zeolita; probablement, la síntesi en dues etapes (impregnació i deposició química en fase vapor) condueix a la deposició de carboni, no només dins els canals de la zeolita, sinó també en la superfície externa. S'ha de remarcar que, per falta de temps, no s'ha determinat la superfície específica i la porositat de les mostres obtingudes; això no obstant, per rèpliques de carboni sintetitzades seguint el procediment descrit prèviament,<sup>32</sup> les isoterms d'adsorció-desorció de nitrogen a 77 K que s'obtenen són les característiques de materials microporosos i s'ha descrit un valor de superfície específica de  $2300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , juntament amb un volum dels microporus de  $0.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

#### 3.2.4. Caracterització morfològica

A la *figura 8* podem veure les micrografies electròniques obtingudes en la modalitat de rastreig, corresponents a la mostra de zeolita Na-Y (a, b) i al carboni rèplica obtingut d'ella (c, d). En les micrografies es pot observar que la zeolita està formada per partícules amb forma regular i que la rèplica de carboni també mostra una elevada



regularitat morfològica, amb partícules que tenen una forma i dimensions pròximes a les de la zeolita de partida.



*Figura 8: Micrografies generals (esquerra) i detallades (dreta) de les mostres zeolita Y (a i b) i rèplica de carboni de la zeolita Y (c i d).*

### 3.2.5. Caracterització termogravimètrica

A la *figura 9* es representen els termogrames corresponents a les mostres de zeolita Y i de la rèplica de la zeolita Y. Si analitzem primer el termograma de la zeolita Y, observem una disminució de massa d'un 20% fins a 175°C que es pot assignar a la pèrdua d'aigua fisisorbida i a la deshidroxilació parcial de l'aluminosilicat; i, després d'aquesta disminució inicial de massa, es manté constant fins a arribar a 500°C. Pel que fa a la rèplica de carboni de la zeolita Y, s'observa una pèrdua de massa d'un 5% abans de 100°C que es pot atribuir a la pèrdua d'aigua fisisorbida.

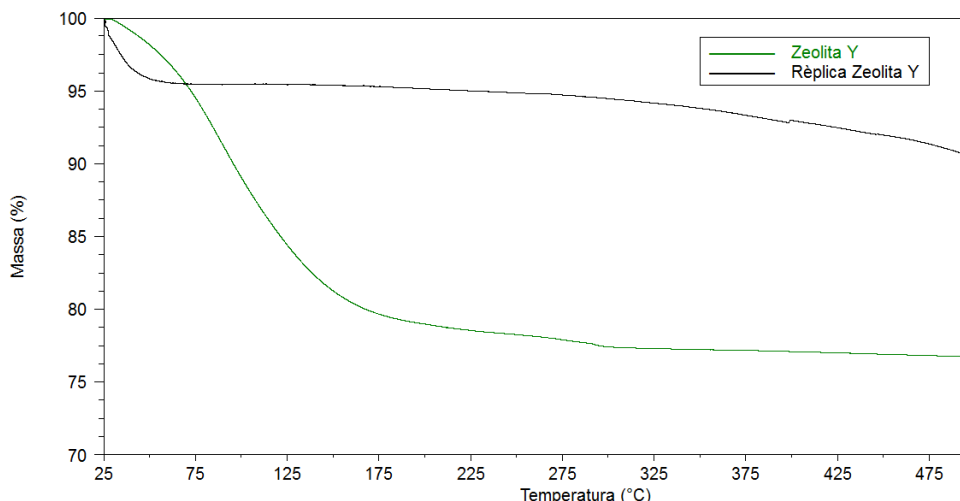


Figura 9: Termogrames de les mostres Zeolita Y (verd) i carboni rèplica de la Zeolita Y (negre).

### 3.3. Aplicació per a la retenció i preconcentració de parabens

Amb l'objectiu de comprovar la validesa per a l'extracció de parabens dels materials preparats es va preparar una dissolució aquosa de 1 ppm (mg/L) de concentració en els següents parabens: metil-parabè (MP), etil-parabè (EP), propil-parabè (PP), fenil-parabè (PheP) i butil-parabè (BP). Es va fer passar 1 mL d'aquesta dissolució a través de les columnes en què s'havien empaquetat els següents materials porosos sintetitzats: la sílice SBA-15, la sílice SBA-15 funcionalitzada i el carboni porós rèplica C800. Seguidament, els contaminants extrets, es van eluir amb dues elucions consecutives de 0.5 mL de metanol a través de la columna. Les dissolucions resultants de l'elució van ser injectades al sistema d'HPLC equipat amb una bomba Jasco PU-4180 amb un injector automàtic Jasco AS-4050, un detector UV-Visible (Photo Diode Array Detector) Jasco MD-4017 i una columna Phenomenex Kinetex C18 de 150 x 3 mm. La separació es va dur a terme aplicant un fluxe de  $0.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  i amb una fase mòbil d'acetonitril/aigua en gradient, començant amb una concentració 10% d'acetonitril i acabant amb una fase mòbil 100% d'acetonitril. A la *Taula 1*, es poden veure els resultats de l'elució de cada un dels parabens analitzats amb els sòlids porosos estudiats.

*Taula 1: Presentació del percentatge d'elució dels compostos MP, EP, PP, PheP i BP en les mostres de sílice SBA-15 i SBA-15 funcionalitzada i en la rèplica de carboni C800.*

<b>Mitjana % elució</b>					
	<b>MP</b>	<b>EP</b>	<b>PP</b>	<b>PheP</b>	<b>BP</b>
<b>SBA-15</b>	103.1	87.0	89.4	89.4	90.3
<b>SBA-15 funcionalitzada</b>	25.2	22.4	23.1	32.1	29.5
<b>C800</b>	0	0	0	0	0

En primer lloc tenim la sílice SBA-15 que presenta uns valors d'elució dels parabens sobre un 90%. Això indica que és un bon candidat per l'extracció en fase sòlida de parabens, ja que té un alt percentatge de retenció, i també d'elució.

Pel que fa a la sílice SBA-15 funcionalitzada, observem que els valors d'elució són molt menors, per la qual cosa podem concloure que la funcionalització amb grups amina no és una bona opció per millorar la retenció dels parabens.

Per últim, tenim la mostra de carboni C800 que ha donat un percentatge d'elució del 0% en tots els parabens de la mescla. Això pot ser causat pel fet que l'extracció és completa, però queda retingut de forma molt intensa.

#### 4. CONCLUSIONS

De l'exposició i discussió de resultats experimentals presents en aquesta memòria es poden treure les conclusions següents:

1. S'ha sintetitzat sílice mesoporosa tipus SBA-15, pura i funcionalitzada amb grups amina, seguint els procediments descrits en la bibliografia.
2. S'han obtingut carbonis porosos rèplica de dos templants inorgànics: la sílice mesoporosa SBA-15 obtinguda i una zeolita microporosa Y comercial. Així mateix, la rèplica de carboni de SBA-15 es va sotmetre a una activació física amb CO<sub>2</sub>.
3. Per a la caracterització dels materials porosos es van utilitzar tècniques de difracció de raigs X, microscòpia electrònica i termogravimetria.
4. Per tal de determinar el potencial d'aquests sòlids porosos com a sistemes d'extracció de contaminants, es va estudiar la capacitat de retenció i d'elució de diversos parabens en les mostres obtingudes. La sílice mesoporosa SBA-15 va resultar ser el sòlid més eficaç per la retenció i preconcentració dels mateixos.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

- 1 White, Robin J. *Porous Carbons from Sustainable Precursors* Royal Society of Chemistry. 2015. Chap. 1.
- 2 Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T. "Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials." *Adv. Mater.* 2006. 18, 2073–2094.
- 3 Sakintuna, B.; Yuda Y. "Templated Porous Carbons: A Review Article." *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. 44, 2893–2902.

- 4 Ryoo, R.; Joo, S.J. "Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural." *J. Phys. Chem. B* 1999. 103, 7743–7746.
- 5 Beck, J. S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates." *J. Am. Chem. Soc.* 1992. 114, 10834–10843.
- 6 Li, H.; Sakamoto, Y.; Li, Y.; Terasaki, O.; Thommes, M.; Che, S. "Synthesis of carbon replicas of SBA-1 and SBA-7 mesoporous silicas." *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006. 95, 193–199.
- 7 Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C.H.; Ryoo, R. "Characterization of the porous structure of SBA-15." *Chem. Mater.* 2000. 12, 1961–1968.
- 8 Brühwiler, D. "Postsynthetic functionalization of mesoporous silica." *Nanoscale* 2010. 2, 887–892.
- 9 Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G. D. "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores." *Science* 1998. 279, 548–552.
- 10 Baerlocher, C.; McCusker, L.; Olson, D. *Atlas of zeolite framework types*, 2007, 147.
- 11 Kyotani, T.; Nagai, T.; Inoue, S.; Tomita, A. "Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels." *Chem. Mater.* 1997. 9, 609–615.
- 12 Tanev, P.T.; Pinnavaia, T.J. "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves." *Science* 1995. 267, 865–867.
- 13 Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ryoo, R.; Joo, S.H. "Characterization of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized Using MCM-48 Silicas as Templates." *J. Phys. Chem. B* 2000. 104, 7960–7968.
- 14 Kaneda, M.; Tsubakiyama, T.; Carlsson, A.; Sakamoto, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; Joo, S.H.; Ryoo, R. "Structural study of mesoporous MCM-48 and carbon networks synthesized in the spaces of MCM-48 by electron crystallography." *J. Phys. Chem. B* 2002. 106, 1256–1266.
- 15 Jun, S.; Joo, S.H.; Ryoo, R.; Kruk, M. "Synthesis of New Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure." *J. Am. Chem. Soc.* 2000. 11, 10712–10713.
- 16 Kruk, M.; Jaroniec, M.; Kim, T.W.; Ryoo, R. "Synthesis and characterization of hexagonally ordered carbon nanpipes." *Chem. Mater.* 2003. 15, 2815–2823.
- 17 Lu, A.H.; Li, W.C.; Schmidt, W.; Kiefer, W.; Schüth, F. "Easy synthesis of an ordered mesoporous carbon with a hexagonally packed tubular structure." *Carbon* 2004. 42, 2939–2948.

- 18 Fuertes, A.B. "Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials." *Micropor. Mesopor. Mater.* 2004. 67, 273–281.
- 19 Sevilla, M.; Alvarez, S.; Fuertes, A.B., "Synthesis and characterisation of mesoporous carbons of large textural porosity and tunable pore size by templating mesostructured HMS silica materials." *Micropor. Mesopor. Mater.* 2004. 74, 49–58.
- 20 Lee, J.; Yoon, S.; Oh, S.M.; Shin, C.H.; Hyeon, T. "Development of a new mesoporous carbon using an HMS aluminosilicate template." *Adv. Mater.* 2000. 12, 359–362.
- 21 Ma, Z.; Kyotani, T.; Tomita, A. "Preparation of a high surface area microporous carbon having the structural regularity of Y zeolite." *Chem. Commun.* 2000. 23, 2365–2366.
- 22 Ma, Z.; Kyotani, T.; Liu, Z. "Carbon with a Three-Dimensional Nano-Array Structure: Synthesis and Its Molecular Structure." *Chem. Mater.* 2001. 13, 4413–4415.
- 23 Kyotani, T.; Ma, Z.; Tomita, A. "Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites." *Carbon* 2003. 41, 1451–1459.
- 24 Klug, H. P.; Alexander, L. E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.* Wiley. 1974.
- 25 Skoog, D.A.; James, F.; Crouch, S.R. *Principles of instrumental analysis.* Philadelphia: Harcourt Brace College. 1998. Cap. 28, 725-726
- 26 Ritter, H.; Bru, D. "Accessibility of Amino Groups in Postsynthetically Modified Mesoporous Silica." *J. Phys. Chem. C* 2009. 123, 10667–10674.
- 27 Armandi, M.; Bonelli, B.; Karaindrou, E.I.; Areán, C.O.; Garrone, E. "Role of microporosity in hydrogen adsorption on templated nanoporous carbons." *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. 112, 411–418.
- 28 Armandi, M.; Bonelli, B.; Karaindrou, E.I.; Areán, C.O.; Garrone, E. "Post-synthesis modifications of SBA-15 carbon replicas: Improving hydrogen storage by increasing microporous volume." *Catal. Today* 2008. 138, 244–248.
- 29 Wu, F.C.; Tseng, R.L. "Preparation of highly porous carbon from fir wood by KOH etching and CO<sub>2</sub> gasification for adsorption of dyes and phenols from water." *J. Colloid Interface Sci.* 2006. 294, 21–30.
- 30 Song, S.W.; Hidajat, K.; Kawi, S. "Funcionalized SBA-15 Materials as Carriers for Controlled Drug Delivery: Influence of Surface Properties on Matrix–Drug Interactions." *Langmuir* 2005. 21, 9568–9575.
- 31 Lee, J.S.; Joo, S.H.; Ryoo, R. "Synthesis of mesoporous silicas of controlled pore wall thickness and their replication to ordered nanoporous carbons with various pore diameters." *J. Am. Chem. Soc.* 2002. 124, 1156–1157.

- 32 Armandi, M.; Bonelli, B.; Bottero, I.; Areán, C.O.; Garrone, E. "Synthesis and characterization of ordered porous carbons with potential applications as hydrogen storage media." *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007. 103, 150–157.
- 33 Ma, Z.; Kyotani, T.; Tomita, A. "Synthesis methods for preparing microporous carbons with a structural regularity of zeolite Y." *Carbon* 2002. 40, 2367–2374.