

Evaluation of microwave extraction of organic matter present in crushed gels synthesized by atrane way

Roddy Colina¹, Juan Primera², Fredy Ysambertt³, Eric Plaza⁴, Lenin Huerta^{1*}

¹Laboratorio de Nuevos Materiales, ²Laboratorio de Sistemas Desordenados,

³Laboratorio de Instrumentación Analítica,

Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Apartado CP 526. Maracaibo, Venezuela.

⁴Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas. Km 15 vía carretera a la Cañada, Sector Palmarejo Viejo, Maracaibo, Venezuela. * ljuerta@gmail.com

Abstract

Gels with a TEA/Si ratio of 1 (G1) were synthesized by atrane way. The microwave extraction of organic matter in these gels was performed varying type of solvent, power and exposure time to microwaves. Monitoring the influence of these parameters was realized by loss mass percentage in solids, infrared spectroscopy (IR) and thermodifferential analysis. Water was the most suitable solvent for the organic matter extraction, and a power of 80% (560 W) with 120 seconds as the optimal values for extraction, with extraction percentage of 100%. A sample gel was calcined, and characterized by adsorption-desorption isotherm of N₂ at 77 K, IR and SEM as comparison bases. The adsorption-desorption isotherm is of IV type, with a surface area of 694 m²/g, pore volume of 0,86 cm³/g y average pore diameter of 4,84 nm. The loss mass percentage of this gel was 95%.

Keywords: atrane, extraction, gel, microwave, silica.

Evaluación de la extracción con microondas de la materia orgánica presente en geles triturados sintetizados por la vía de los atranos

Resumen

Se sintetizaron geles de sílice utilizando la vía de los atranos, y se evaluó la extracción con microondas de la materia orgánica presente en estos geles, variando 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, espectroscopía infrarroja y, por análisis termodiferencial. 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 para el agua fueron: 80% de potencia (560 W) y 120 segundos, alcanzando un porcentaje de extracción de 100%. 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, microondas, sílice.

Introducción

La terminología sol-gel se utiliza para describir una amplia clase de procesos en los que una fase sólida esta formada por entrecruzamiento de una suspensión de partículas sólidas (sol) en líquido [1, 2] Un sol es una dispersión de partículas coloidales sólidas en fase líquida que son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas en movimiento Browniano [1, 3]. Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida [4, 5]. La química de este proceso está basada en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares, cuyo manejo adecuado conduce a obtener materiales con estructuras específicas [6]. Para la síntesis de geles se ha utilizado un nuevo método llamado “vía de los atranos”, que es una sencilla y versátil técnica basada en el proceso sol-gel, 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 en este caso el silatrano [7]. Por otra parte, la extracción de la materia orgánica que rodea la red de sílice, sigue siendo un tema muy importante de investigación debido a que este proceso influye significativamente en las propiedades finales del material [8, 9]. En tal sentido, la extracción con microondas es una técnica novedosa que presenta algunas ventajas con respecto a las convencionales, como lo son: el ahorro en tiempo y energía, precisión, calentamiento selectivo, entre otras [10]. Los parámetros que influyen en el proceso de extracción son: la elección del solvente, tiempo de irradiación y potencia de irradiación [11, 12]. La elección del disolvente más adecuado es importante para lograr un óptimo proceso de extracción, y entre las propiedades físicas a considerar del disolvente se encuentran: su capacidad de absorción de microondas, interacción de la matriz con la muestra y la solubilidad de la muestra en él. La potencia de irradiación es otro parámetro de importancia que se debe controlar, ya que si es insuficiente

no se alcanza la temperatura de extracción, y si es muy superior, se produce un calentamiento violento y no homogéneo en el material, afectando sus propiedades [11, 12]. En tal sentido, en este trabajo se estudia la extracción con microondas de la materia orgánica presente en geles sintetizados por la vía de los atranos.

Materiales y métodos

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), se colocó en agitación constante, se llevó a 160°C y se mantuvo a esta temperatura por 15 min, el complejo silatrano 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 durante 4 horas en una estufa a 60°C hasta la formación completa del gel. Una vez gelificado, se trituró y se colocó nuevamente en la estufa a 60°C por 24 h, para luego ser pesado.

Con la finalidad de tener un gel sin materia orgánica (TEA), el gel 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. El porcentaje de pérdida de masa reportado en la Tabla 1, para este sólido se tomó como el 100% de “extracción” (ninguna materia orgánica).

Extracción con microondas

Efecto del solvente

Se pesó 150 mg de muestra y se colocó en el reactor, se le adicionó 25 mL de agua desionizada, se cerró y se colocó en el Microondas (MO) CEM-MDS81D que trabaja con una frecuencia de 2450 MHz y una potencia máxima de 700 W, por un tiempo de 20 seg y una potencia de 40% (280 W). Este procedimiento fue repetido para los siguientes solventes: heptano, etilbenceno, clo-

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

roformo, acetato de etilo, benzaldehído, terbutanol, metanol, acetonitrilo y agua. Una vez realizada la extracción se filtró por succión, el sólido obtenido fue secado a 60°C durante 24 h, luego se pesó realizando así el seguimiento por porcentaje de pérdida de masa y se evaluó su comportamiento termogravimétrico.

Efecto del tiempo

Usando únicamente agua como solvente, se realizó un procedimiento similar al efecto del solvente, modificando los tiempos de exposición a las radiaciones microondas en 40, 80, 120 y 360 seg, en dos series de potencia 20 y 80 % (140 y 560 W, respectivamente).

Efecto de la potencia

Se modificó la potencia de extracción a las irradiaciones con microondas en 40, 60, 80 y 100 % (280, 420, 560 y 700 W respectivamente). Este procedimiento es similar al descrito en efecto del solvente, pero usando agua como solvente y un tiempo de 40 seg.

Caracterizaciones de los sólidos

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. Aplicando las ecuaciones de Brunauer, Emmet y Teller (BET) [13] se calculó el área superficial específica del gel, y por las ecuaciones de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [14] se calculó el volumen de poro. El tamaño promedio de poro fue calculado aplicando la expresión $(4V/A)$, donde V es el volumen y A el área superficial. El estudio por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se realizó en un microscopio FEI Quanta con un cañón de emisión de campo, sin ningún tratamiento previo de la muestra. Los espectros infrarrojos (IR) se realizaron en un equipo FTIR 8300 SHIMADZU, registrando la data 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. Los Análisis Termogravimétrico (ATD) se realizaron en un equipo ATD SHIMADZU DTA 50, dotado de dos termopares de alúmina, acoplado a un computador con un software TA-600W. Como referencia inerte se usó aproximadamente 1 mg α -Al₂O₃. Los ensayos se lleva-

ron a cabo en flujo de nitrógeno (20 mL/min), desde 25°C hasta 900°C a 5°C/min.

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; esta disminución de tiempo es ocasionada por la aceleración de las reacciones de condensación en la superficie de las partículas produciendo un aumento en la rigidez y contracción de la muestra, liberando moléculas de agua [4].

Caracterizaciones iniciales del gel de sílice

En la Tabla 1, se presenta el área superficial y el volumen de poro del gel calcinado a 600°C, obtenidos por los métodos BET y BJH respectivamente, en donde se corrobora que este sólido es un material mesoporoso 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 [4, 15].

Se utilizó la espectroscopía infrarroja para seguir la evolución de la materia orgánica, con especial interés en las entre 2800 y 3000 cm⁻¹. Los resultados se presentan en la Figura 2.

Analizando la Figura (2A), se observan bandas a 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. Como se puede observar, estas bandas sufren un cambio significativo en su forma e intensidad en la muestra calcinada (Figura 2B). Todas las bandas que corresponden a la materia orgánica (2800-3000 cm⁻¹) desaparecen, quedando solamente las bandas que corresponden a las vibraciones Si-O-Si, y del agua absorbida. La asignación de las bandas de los geles se resume en la Tabla 2, donde están descritos los rangos de frecuencia y grupo funcional de acuerdo a la literatura.

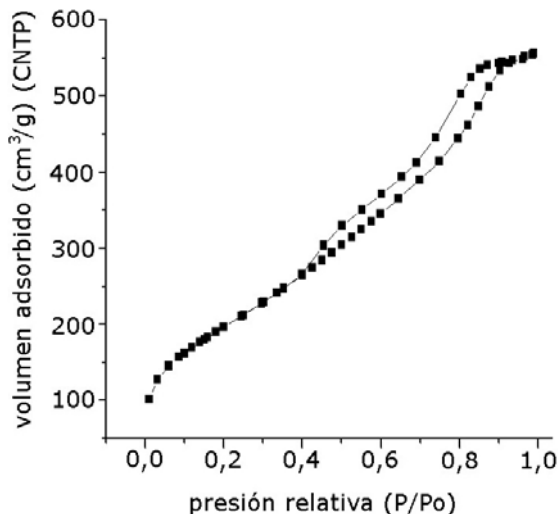


Figura 1. Isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K para el gel calcinado.

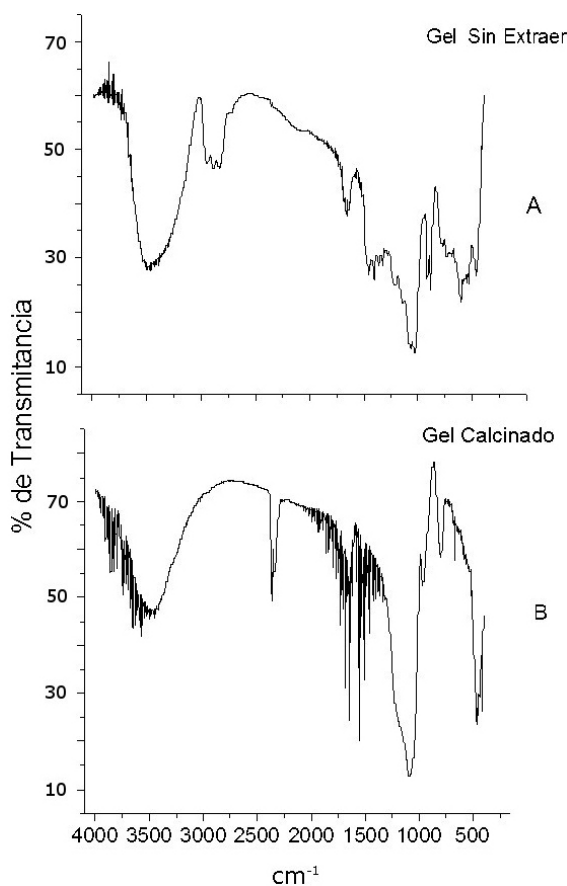


Figura 2. Espectros de IR del Gel: A) Sin Extraer y B) Calcinado.

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, posiblemente debido a que los poros están cubiertos con materia orgánica, mientras que en la Figura (3B) se observa una superficie rugosa generada por la agregación de partículas (de aproximadamente 35-85 nm) que dejan espacios entre ellas, los cuales forman el sistema de poros del material.

Extracción con microondas

Efecto del solvente

En la Figura 4, se presenta el efecto del solvente evaluando la relación entre el porcentaje de extracción vs ϵ . Se observa una tendencia definida aumentando exponencialmente en la medida que aumente la polaridad (expresada en ϵ) del solvente. El porcentaje de extracción oscila entre 17 y 24 % para los solventes de baja polaridad, atribuyéndose a que estos solventes no absorben la energía del MO por no tener momento bipolar, y a una débil interacción soluto-solvente. También se observa que la extracción con solventes polares fue eficiente, obteniéndose un porcentaje de extracción superior al 95% cuando se utilizó el agua como solvente.

En la Figura 5, se presenta el seguimiento por espectroscopía infrarroja de la serie del solvente, con los espectros normalizados utilizando las bandas 450 y 850 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si (ν) y Si-O-Si (δ). En ella se observa como la banda que se encuentra entre 2830 y 3000 cm^{-1} , asignada a los enlaces C-H (δ) de la materia orgánica, disminuye su intensidad a medida que se incrementa la polaridad del solvente, corroborando la correlación entre la constante dieléctrica y el porcentaje de extracción.

En la Figura 6, se presenta el seguimiento por ATD con la finalidad de evaluar la evolución del gel de sílice con la temperatura, lo cual conlleva a la eliminación de la TEA, con la consiguiente obtención de los sólidos mesoporosos. Los resultados para los solventes de baja polaridad se presentan en la Figura (6A), donde se puede observar un pico endotérmico que puede atribuirse a moléculas de agua adsorbida por el material o moléculas de agua débilmente conectadas a la red. Aproximadamente a 220°C se observa un pico exotérmico atribuido a la descomposición

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

	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
	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

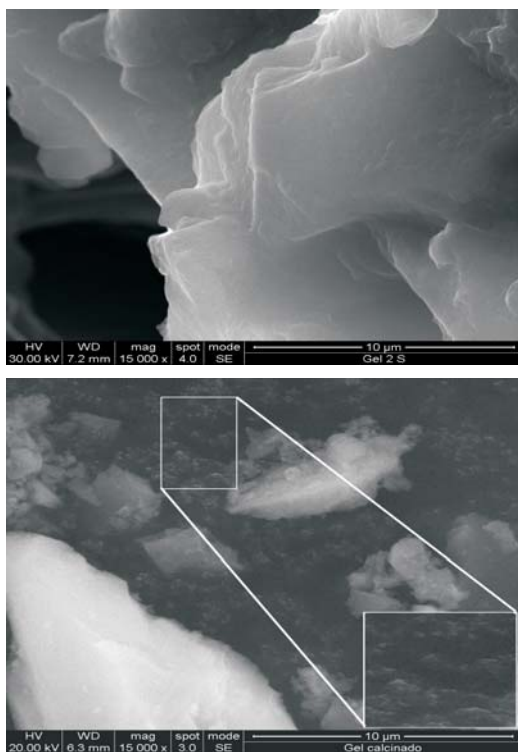


Figura 3. Microfotografía MEB.
A) gel sin calcinar y B) gel calcinado.

inicial del heptano debido a que sólo aparece al utilizar este solvente, en 400°C se observa un pico endotérmico que puede atribuirse a la ebullición inicial de la TEA y otro pico endotérmico entre 600 y 700 °C correspondiente a la pérdida de agua por condensación de los grupos silanol. Los resultados de los solventes polares se presentan en la Figura (6B), se observan de igual manera los picos anteriormente discutidos, y como era de esperarse el agua no presenta el pico endotérmico atribuido a la TEA, debido a que este fue el solvente que arrojó una pérdida casi total de la materia orgánica en el proceso de extracción con la irradiación con microondas.

Efecto del tiempo

En la Figura 7 se presenta el efecto del tiempo de extracción con microondas sobre el porcentaje de extracción, donde se observa un incremento exponencial de la extracción con el tiempo. Se observa además que al aumentar la potencia el exponente aumenta, consiguiendo una mayor extracción en menor tiempo.

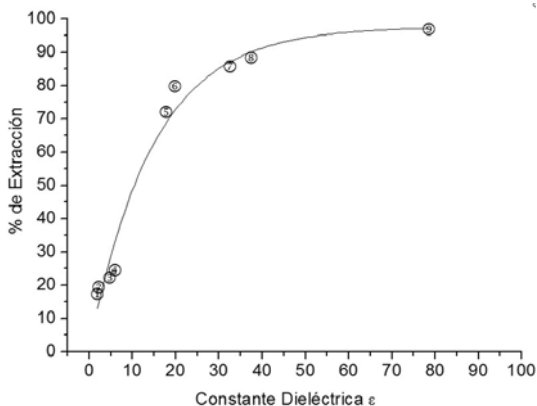


Figura 4. Efecto del Solvente. 20 segundos y 280 W de potencia. ①heptano, ②etilbenceno, ③cloroformo, ④acetato de etilo, ⑤benzaldehído, ⑥terbutanol, ⑦metanol, ⑧acetonitrilo y ⑨agua.

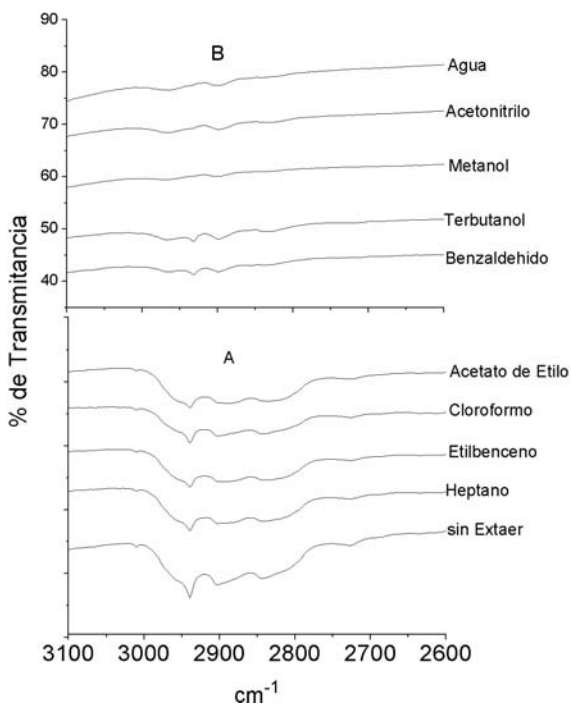


Figura 5. Efecto del Solvente. Seguimiento por IR entre 2600-3100 cm^{-1} . A) Solventes de baja Polaridad y B) Solventes Polares. 20 segundos y 280 W de potencia.

Efecto de la potencia

En la Figura 8 se presenta el efecto de la potencia de extracción sobre el porcentaje de extracción, donde se observa como a medida que se

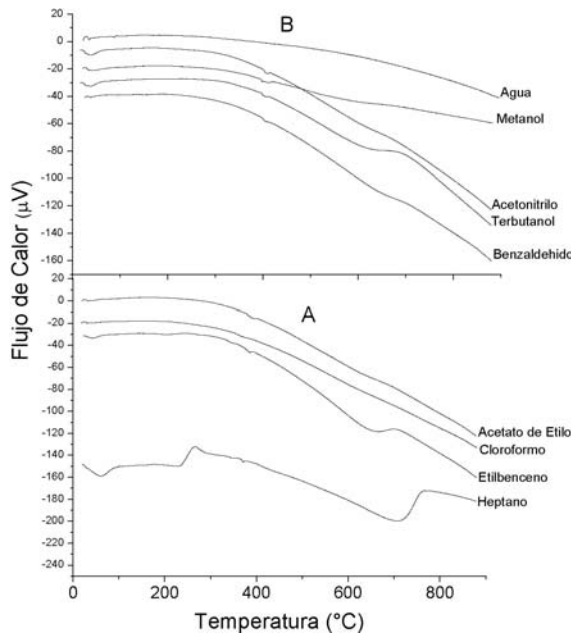


Figura 6. Curva ATD del Efecto del Solvente. 40 segundos de tiempo. Desplazadas en el eje "y".

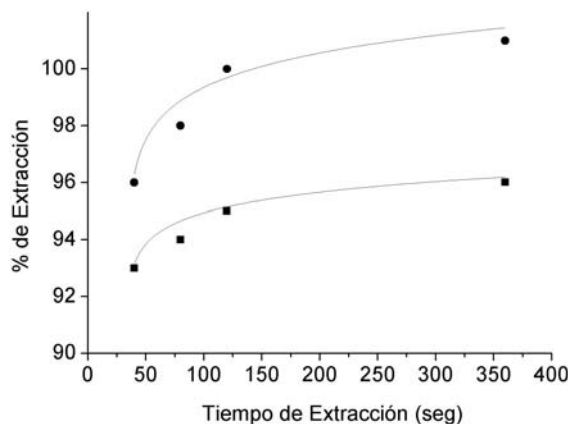


Figura 7. Efecto del tiempo de extracción. (■) 140 W de potencia, (●) 560 W de potencia. Agua como solvente.

incrementa la potencia de extracción, aumenta el porcentaje de extracción, comportamiento que siguen ambas series (20 y 40 segundos). Una mayor potencia en las MO, incrementa la cantidad de energía que se aporta al sistema, disminuyendo el tiempo necesario para alcanzar elevados porcentajes de extracción. No obstante al emplear una mayor potencia de extracción se obtienen porcentajes de extracción que oscilan entre 93 y 98%, siguiendo una tendencia lineal.

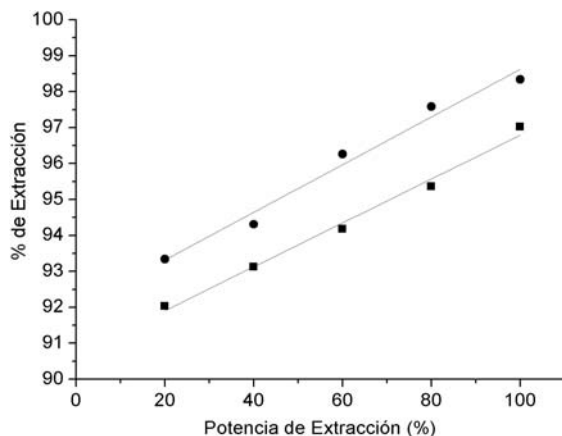


Figura 8. Efecto de la potencia de irradiación.
 (■) 20 segundos, (●) 40 segundos.
 Agua como solvente.

Conclusiones

La extracción con MO es un método muy eficiente en cuanto a la reducción de los tiempos de extracción, eliminando hasta un 100% 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 las MO. En los tres parámetros estudiados se observó, que el porcentaje de extracción es total (100%) cuando se emplea agua como solvente, un tiempo de 120 seg, y una potencia de 560 W.

Agradecimientos

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

Referencias bibliográficas

1. Brinker C.J., Sherer G.W.: "Sol-Gel Science, Physics and Chemistry of Sol-Gel", New York, 1990.
2. Hench L.L., West J.K.: "The Sol-Gel Process", Chem. Rev., Vol. 90, (1990) 33-72.
3. Stolarski M., Walendziewski J., Mieczyslaw S. y Barbara P.: "Synthesis and characteris-

tic of silica aerogels", Appl. Catal., Vol. 177, (1999) 139-148.

4. Wright J.D.: "Chemistry and Applications", New York, 2001.
5. González H.J., Pérez R.J., Ruiz F. y Martínez J.R.: "Vidrios SiO₂ Nanocompuestos preparados por Sol-Gel", Superf. Vacíos., Vol. 11, (2000) 1-16.
6. Martínez J.R., Ruiz F.: "Mapeo estructural de sílica xerogel utilizando espectroscopía infrarroja", Rev. Mex. Física, Vol. 48, No. 2 (2002) 142-149.
7. Huerta M.: "Síntesis y Caracterización y Propiedades de Nuevos Materiales meso, macroporosos y con Sistemas de Poros Mixtos", Tesis Doctoral, Univ. Valencia España, (2004) 40-42.
8. Tian, B.; Liu, X.; Yu, Ch.; Gao, F.; Luo, Q.; Xie, S.; Zhao, D.: "Microwave assisted tempalted removal of siliceous porous materials", Chem. Comm., (2002) 1186-1187.
9. Tompsett, G.; Conner, W.; Yngvesson, K.: "Microwave Synthesis of Nanoporous Materials", Chem. Phys. Chem., 7, 296-319.
10. Winefordner J.D.: "Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry", New Jersey, 2003.
11. Fini A., Breccia A.: "Chemistry by Microwaves", Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 4 (1999) 573-579.
12. Sparr E.C., Bjorklund E.: "Analytical-scale microwave-assited extraction", J. Chromatogr. A., Vol. 902, No. 1 (2000) 227-250.
13. Brunauer S., Emmett P.H. y Teller E.: "Adsorpcion of Gases in Multimolecular Layers", J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, No 2 (1938) 309-319.
14. Barret E, Joyner L.Y., y Halenda P.: "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances I. Computations from Nitrogen Isotherms" J. Am. Chem. Soc., Vol. 73, No. 1 (1951) 373-380.
15. Webb P.A, y Orr C.: "Analytical Methods in Fine Particle Techology", United States of America, 1997.

Recibido el 18 de Noviembre de 2011

En forma revisada el 25 de Febrero de 2013