

Síntesis y caracterización de sólidos mesoporosos tipo Al-UVM-7 con sistema bimodal de poros

Leonard Alberto Molero Barboza¹, Alexander Moronta², Eduardo González²,
Pedro Amorós³ y Lenin José Huerta Morillo^{1,*}

¹Laboratorio de Nuevos Materiales, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias.

²Instituto de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería.

Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

³Instituto de Ciencia de los Materiales, Universidad de Valencia. Valencia, España.

Recibido: 30-09-10 Aceptado: 29-09-11

Resumen

En este trabajo se sintetizaron sólidos mesoporosos con dos sistemas de poros (UVM-7) utilizando la vía de los atranos. La incorporación de aluminio como heteroelemento se realizó directamente en el gel de síntesis, en relaciones Si/Al de 5, 10, 25 y 50. Los sólidos fueron caracterizados a través de Difracción de Rayos X (DRX), Energía Dispersiva de rayos X (EDX), isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K y distribución de tamaño de poro. Las cantidades de aluminio incorporado en los sólidos fueron muy similares a los valores de partida. Los sólidos presentaron patrones de difracción típicos de materiales mesoporosos, con ordenamiento pseudo hexagonal, áreas superficiales específicas entre 432 y 967 m²/g y distribución bimodal de tamaño de poro, alrededor de 26 Å para el mesoporo, y alrededor de 700 Å para el macroporo.

Palabras clave: atranos, mesoporosos, bimodal, impregnación, UVM-7.

Synthesis and characterization of mesoporous solids type Al-UVM-7 with bimodal pore system

Abstract

In this work mesoporous solid were synthesized with two pore system (UVM-7) using the atrane's way. The aluminum incorporation as heteroelement was carried out by incorporation in the synthesis gel, in relation Si/Al of 5, 10, 25 and 50. The solids were characterized by using X Rays Diffraction (XRD), Energy Dispersive of X rays (EDX), isotherm of adsorption-desorption of nitrogen at 77 K and pore size distribution. The quantities of aluminum incorporated in the solids were very similar to that of the starting gel. The solids presented diffraction patterns typical of mesoporous material, with pseudo-hexagonal order, specific surface areas between 432 and 967 m²/g and bimodal pore size distribution, around 26 Å for the mesopore, and around 700 Å for the macropore.

Keywords: atranes, mesoporous, bimodal, impregnation, UVM-7.

* Autor para la correspondencia: ljhuerta@gmail.com

Introducción

Desde el descubrimiento en 1992 por los científicos de la Mobil Corporation de una nueva familia de tamices moleculares de sílice mesoporosa denominadas M41S (1), se abrió un nuevo campo de investigaciones en ciencias de los materiales. Las sílices mesoporosas ordenadas (SMO), representan un amplio rango de estructuras con diversas simetrías, tamaño de poro, tipo de poro y conectividad de poro. Actualmente la preparación de estos materiales pueden ser controlado debido a la alta estabilidad de la sílice bajo numerosas condiciones, y se puede conseguir una organización mesoscópica, que depende del uso de surfactantes o plantillas como agentes directores de estructura. Estos materiales poseen un alto potencial en muchas aplicaciones particularmente en el campo de catálisis soportada, procesos de separación, entre otros (1).

Utilizando el mismo principio del surfactante como plantilla, los científicos de la Mobil lograron sintetizar grupos de materiales con diferentes arreglos estructurales, los cuales son el MCM-48, con arreglo cúbico tridimensional; el MCM-50, con un arreglo laminar y el MCM-41 con un arreglo hexagonal. El MCM-41 es el integrante más estudiado de esta familia, debido a que presenta una mayor estabilidad térmica y posee un arreglo con canales de tamaño uniforme con diámetro en el rango de 1,5-10 nm (10-100 ?) dependiendo de la plantilla utilizada. Típicamente el MCM-41 posee un área superficial de 700 m²/g y volumen de poro de 0,7 cm³/g (2-6)

De estos sólidos, el MCM-41 puede ser sintetizado por la vía de los atranos, que es una sencilla y versátil técnica para obtener óxidos mesoporosos, la cual implica la formación de intermediarios mesoestructurados con composición química orgánica-inorgánica, la cual precipita de una solución acuosa. La contribución química de utilizar un complejo atrano como precursor, es la de

poder controlar mejor el proceso de hidrólisis-condensación de los heteroelementos incorporados. Esta síntesis es un sistema simplificado que emplea un complejo atrano, una fuente de silicio, agua y bromuro de cetiltrimetilamonio como surfactante (7, 8).

Por la vía de los atranos se pueden obtener materiales muy parecidos al MCM-41, denominados UVM-7, pero con un ordenamiento pseudo-hexagonal de poros, y, lo más destacado de este material y que lo diferencia fundamentalmente de la MCM-41, un sistema bimodal de poros, que puede ser meso-mesoporo grande, o meso-macroporo. La UVM-7 presenta áreas superficiales de unos 1100 m²/g, volúmenes de poro alrededor 2 cm³/g, y está constituido por partícula del orden de los 25 nm, lo cual le aporta una gran accesibilidad a los centros activos que se puedan incorporar al material (9).

Existen diversos métodos de incorporación de heteroelementos en la estructura de la sílice mesoporosa, como lo son la vía sol-gel, los procesos hidrotermales, intercambio de plantillas catiónicas y por métodos de impregnación. Los sólidos obtenidos por estos métodos poseen altas áreas superficiales por ejemplo el Al-MCM-41, entre 610 y 1100 m²/g, estos métodos exceptuando el proceso hidrotermal permiten la incorporación de grandes cantidades de heteroelementos. Para el MCM-41 la incorporación de aluminio en su estructura aumenta su acidez, subsecuentemente le proporciona una alta efectividad catalítica en el craqueo y deshidratación, lo que se espera es que ocurra igualmente para el UVM-7, pero con las ventajas de un sistema bimodal de poro, en cuanto a que se disminuyen los problemas de difusión y taponamientos de los poros.

En base a esto se realizó la síntesis de materiales mesoporosos bimodales denominados UVM-7, con aluminio incorporado, evaluando las propiedades texturales de los sólidos obtenidos

Materiales y métodos

Síntesis del UVM-7

Para la síntesis se utilizó el método de los atranos descrito por El Haskouri y col. (8) en el cual la mezcla de síntesis de partida posee una relación molar de 2 Si: 7 TEA: 0,52 CTAB: 180 H₂O, donde TEA es la trietanolamina, y CTAB bromuro de cetiltrimetilamonio es el Se partió de una mezcla de silatranos que consistió en 118 mL de TEA y 55 mL de tetraetilortosilicato como fuente de silicio. Se calentó en una plancha hasta 160 °C y luego se disminuyó la temperatura hasta 120 °C. A esta temperatura se agregó 23,7 g de CTAB, se agitó por 30 min, se disminuyó la temperatura hasta 80 °C y se agregaron 405 mL de agua desionizada, luego se dejó reaccionar por 2 h con agitación constante. El sólido fue recuperado por filtración al vacío y se secó a 120 °C por 12 h. La materia orgánica (surfactante) se eliminó por calcinado llevando la muestra a una temperatura de 540 °C por 6 h, alcanzando esta temperatura a 1 °C/min.

Síntesis del Al-UVM-7 por la vía de los atranos

Se utilizó el mismo método de síntesis que para el UVM-7 (solo silicio), pero se cambiaron las cantidades de Si y Al en el gel de síntesis para conseguir relaciones molares Si/Al de 5, 10, 25 y 50. Las relaciones molares en el gel de síntesis fueron 2 M: 7 TEA: 0,52 CTAB: 180 H₂O, donde M es la suma de los moles de Si y Al. Se utilizó el AlCl₃·6H₂O como fuente de Al.

Caracterización de los sólidos sintetizados

Los patrones de Difracción de Rayos X (DRX) se registraron entre 0,65 a 10° de 2 θ , con un paso de 0,02° (2 θ) y tiempos de adquisición de 3 s/paso, utilizando un equipo Seifert 3000TT con una fuente de radiación de CuK α . Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ se realizaron en un equipo Micromeritics Gemini a 77 K, tratando las mues-

tras previamente a 200 °C en un flujo de aire seco por 2 h para desgasificarlas. Se calculó la Distribución de Tamaño de Poro (DTP) utilizando el método de Barret, Joyner y Haulenda (BJH) (10), el área superficial específica de los sólidos se determinó aplicando las ecuaciones de Brunauer, Emmet y Teller (BET) (11), los volúmenes de poro se determinaron por el método BJH. La microscopia electrónica de transmisión (MET), se realizó en un equipo Philips TM10 trabajando a 100 kV. La muestra se preparó suspendiéndola en dodecano y sumergiendo el portamuestra (rejilla de cobre recubierta con una película de carbono) en dicha suspensión, para luego dejar que se evapore el solvente por 16 horas. Las medidas de composición química elemental se realizaron en un espectrómetro de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), Shimadzu EDX-700HS, con lámpara de Radio. Los sólidos se colocan en un portamuestra para su medición.

Resultados y discusión

Seguimiento estructural

Los patrones de DRX se realizaron con la finalidad de observar la evolución del orden estructural en esta serie de materiales, los cuales se presentan en la figura 1. Para el sólido UVM-7 solo silicio se observa un pico intenso a 2,08° (2 θ), que corresponde al espacio interplanar $d_{(100)}$ de 4,2 nm, y un hombro en aproximadamente 4° (2 θ), lo cual es un patrón típico de una estructura hexagonal desordenada, o pseudo hexagonal. La posición e intensidad del pico $d_{(100)}$ nos indica la pérdida del ordenamiento hexagonal característico de este tipo de sólidos, comparando estos con los difractogramas del MCM-41 presentado por Beck y col. (1) el cual muestra un pico $d_{(100)}$ intenso ubicado aproximadamente en 2,4° (2 θ), que corresponde a un espacio interplanar de 3,7 nm.

La pérdida del orden estructural de los materiales bimodales se observa además por el ensanchamiento del pico $d_{(100)}$, otro indicio de esto es el solapamiento de los pi-

cos de difracción $d_{(110)}$ y $d_{(200)}$ que también se debe a la pérdida del orden estructural por eliminación del surfactante por el método de extracción o calcinación. Cuando se incorpora Al al sólido se observa que el pico intenso que aparece a ángulos bajos va disminuyendo en intensidad a medida que va aumentando la cantidad de aluminio, esto puede ser debido a que el aluminio presente distorsiona el poro (12). Para la relación Si/Al= 50 se observa un hombro pertenecientes a los planos $d_{(110)}$ y $d_{(200)}$, el cual va desapareciendo en la medida que se incrementa la cantidad de aluminio incorporado. También se observa que para las relaciones Si/Al= 5 y 10 el pico perteneciente al plano de difracción $d_{(100)}$ se desplaza a ángulos mayores, lo que indica una contracción del poro cuando el material tiene alta cantidad de aluminio.

Propiedades texturales

Para el estudio de las propiedades texturales de los sólidos sintetizados se realizaron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, lo cual se presenta en la figura 2. La isoterma del material UVM-7 calcinado es del tipo IV (13), con dos inflexiones bien definidas, la primera inflexión con presiones relativas entre $0,3 < P/P_0 < 0,4$, y la segunda entre $0,8 < P/P_0 < 0,98$, que corresponden al sistema mesoporoso y macroporoso respectivamente. Este tipo de material presenta un ciclo de histéresis del tipo H1 (12) por encima de $P/P_0 = 0,8$. La serie de materiales Al-UVM-7 muestran características similares a las que se presentan en el UVM-7 sólo silicio. Se observan los dos saltos característicos, el primero a presiones relativas $0,2 < P/P_0 < 0,4$ asignado al sistema mesoporoso y el segundo entre $0,9 < P/P_0 < 1,0$ asignado al sistema macroporoso. Se observa además como a medida que aumenta la cantidad de aluminio los saltos de presiones se hacen menos pronunciados, hasta casi desaparecer a Si/Al = 5, lo cual indica la pérdida de los sistemas de poros. Las áreas superficiales también disminuyen en la medida que se incorpora Al, desde

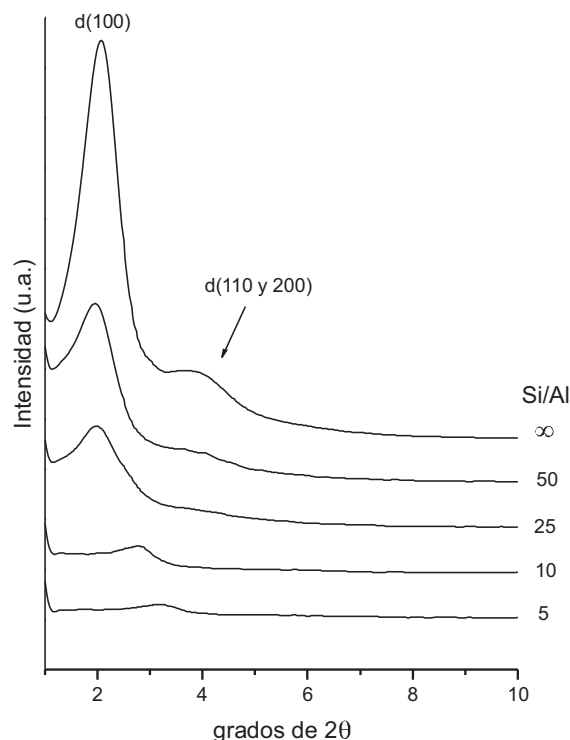


Figura 1. Patrones de DRX.

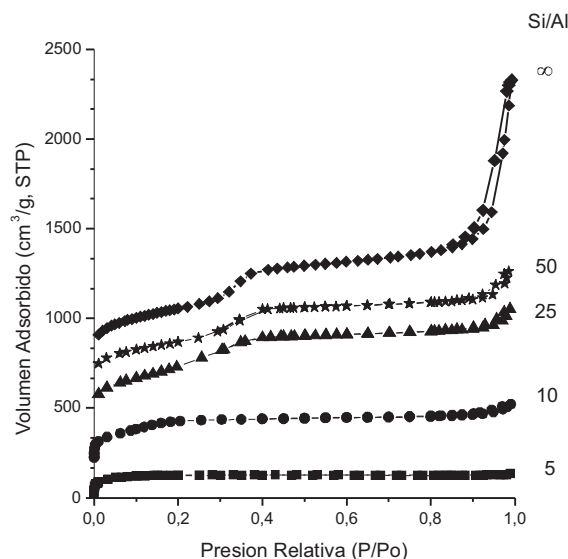


Figura 2. Isooterma de adsorción-desorción de N_2 a 77K.

1230 m²/g en Si/Al = 50 hasta 432 m²/g en Si/Al = 5. Cabe destacar para el sólido Si/Al = 5, que aunque no presenta orden estructural, y ningún sistema de meso o macroporos, conserva una elevada área superficial, la cual puede ser debida al área que aporta las nanopartículas que constituyen este material.

La Distribución de Tamaño de Poro (DTP) de estos materiales se presentan en la figura 3, donde se puede observar el carácter bimodal del sólido UVM-7 (dos sistemas de poros), encontrando diámetros del mesoporo en el orden de 29 Å y del macroporo de 732 Å. Este sólido posee un volumen de poro de 0,9626 cm³/g. También se observa en esta figura, que los sólidos Al-UVM-7 conservan el carácter bimodal, encontrando así diámetros de poro en el rango de 17-27 Å para el mesoporo a diferentes relaciones Si/Al y de 1100-1200 Å para el macroporo, valor que varía en ese rango dependiendo de la relación Si/Al. El sistema de los macroporos es menos evidente, ya que el pico se encuentra muy cerca del límite del análisis y sólo se observa la subida del pico pero no cuando baja. Se observa además, la contracción del poro en la medida que se incrementa la cantidad de aluminio incorporado al material.

En las figuras 4 y 5 se observa como los volúmenes de poro disminuyen a medida que se aumenta la cantidad de aluminio incorporado en el material, sin embargo tomando en cuenta la curva de volumen mesoporoso y macroporoso se observa que para el macroporoso la disminución del volumen es mas pronunciada que la curva para el mesoporo, donde las variaciones del volumen son menores. Con respecto al área superficial ocurre el mismo fenómeno que para los volúmenes, a excepción del sólido Si/Al= 25 que posee la mayor área superficial (~1200 m²/g). Para esta serie de materiales con Al incorporado las áreas superficiales van desde 432 m²/g hasta 1230 m²/g, en la medida que se incrementa la cantidad de aluminio incorporado al material. Es de

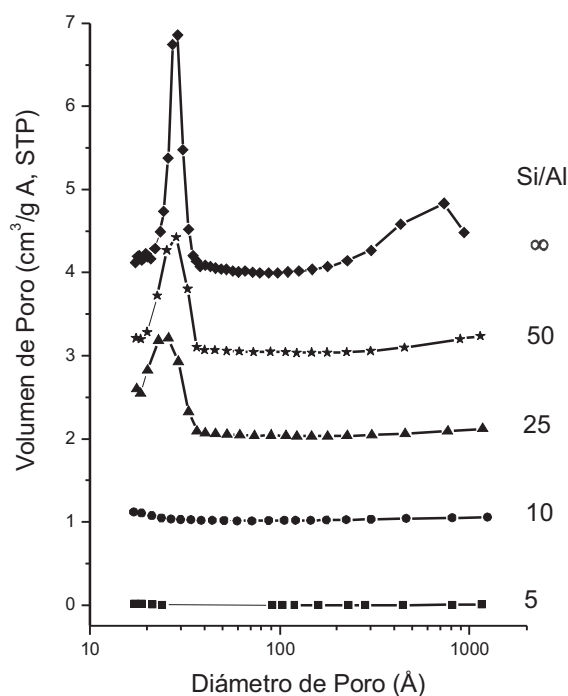


Figura 3. Distribución de tamaño de poro por BJH.

notar que aunque el área disminuye a la tercera parte el material con Si/Al= 5 aún conserva un área superficial bastante alta y comparable a lo obtenido por Ye Zhang y col. (14) quien realizó la incorporación a través del método sol-gel, utilizando CTAB como surfactante, tetraetilortosilicato como fuente de silicio y nitrato de aluminio nonahidratado como fuente de aluminio a una relación Si/Al= 8 y obtuvo un área superficial de 573 m²/g.

En la tabla 1 se resumen algunas características de los materiales sintetizados, donde se observan sus altas áreas superficiales específicas y volúmenes de poro.

Seguimiento morfológico

Se realizó un estudio por MET, consiguiendo una caracterización morfológica de los materiales. La arquitectura característica del sólido UVM-7 se observa en la figura 6a, donde muestra la clara diferencia, naturaleza y dimensión de los dos sistemas de

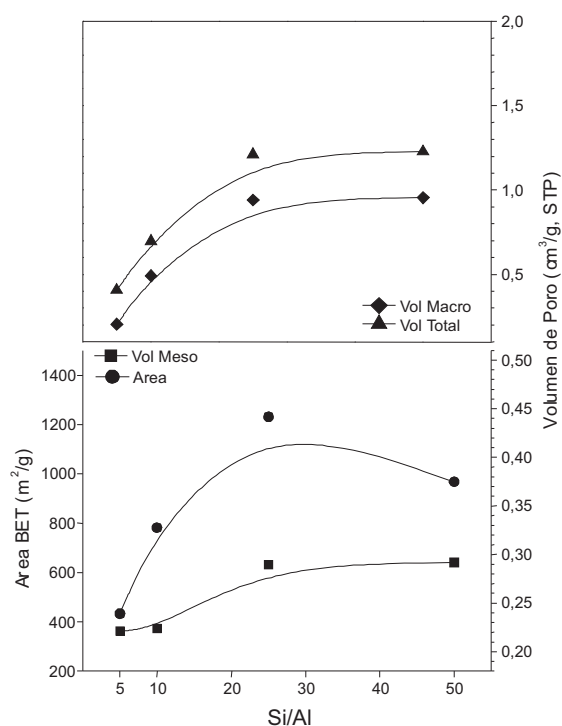


Figura 4. Variación de los volúmenes de poro y el área BET.

poros. En esta imagen se observa que este tipo de materiales está formado por nanopartículas pseudo esféricas de aproximadamente 25 nm de diámetro que se agrupan entre sí dejando espacios abiertos que forman el sistema de macroporos, donde el tamaño de los macroporos es determinado por la forma en que estas nanopartículas se agrupan. Los mesoporos se observan como

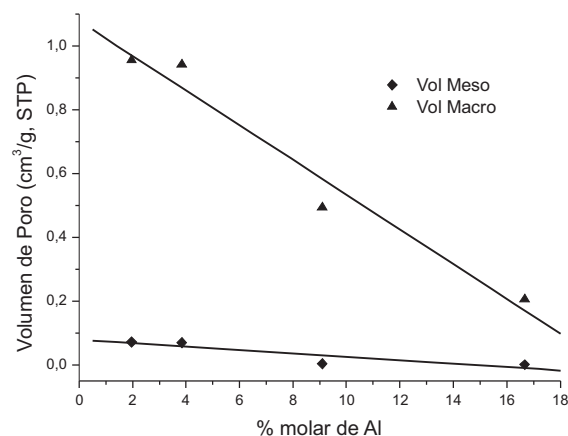


Figura 5. Variación del volumen de poro con respecto al porcentaje molar de aluminio.

pequeños puntos blancos en las nanopartículas que se ordenan de manera pseudo hexagonal. En la figura 6b y 6c se observa el cambio de morfología inducido por la variación de aluminio en los sólidos. Para los sólidos con aluminio incorporado en síntesis los tamaños de partícula de 33 nm (Si/Al= 50, figura 6b) hasta tamaños de partícula de 177 nm (Si/Al= 5, figura 6c), con una diferencia hasta de 144 nm, a través de este método de síntesis se observa claramente la influencia del heteroelemento en el tamaño de la partícula.

Composición química elemental

Los resultados del análisis elemental se presentan en la tabla 2. Se observa que

Tabla 1

Características generales de los sólidos con aluminio incorporado a través de la vía de los atranos

Si/Al	$d_{(100)}$ (nm)	a_0 (nm)	Área BET (m ² /g)	Meso (Å)	Macro (Å)	Vol Tot (cm ³ /g)	Vol Meso (cm ³ /g)	Vol Macro (cm ³ /g)
∞	5,60	6,50	1052	29	600	1,08	0,65	0,43
50	4,50	5,19	967	28	1140	1,02	0,57	0,45
25	4,43	5,11	1230	25	1174	1,01	0,55	0,45
10	3,18	3,67	781	17	1245	0,49	0,02	0,47
5	2,82	3,25	432	17	1160	0,20	0,001	0,20

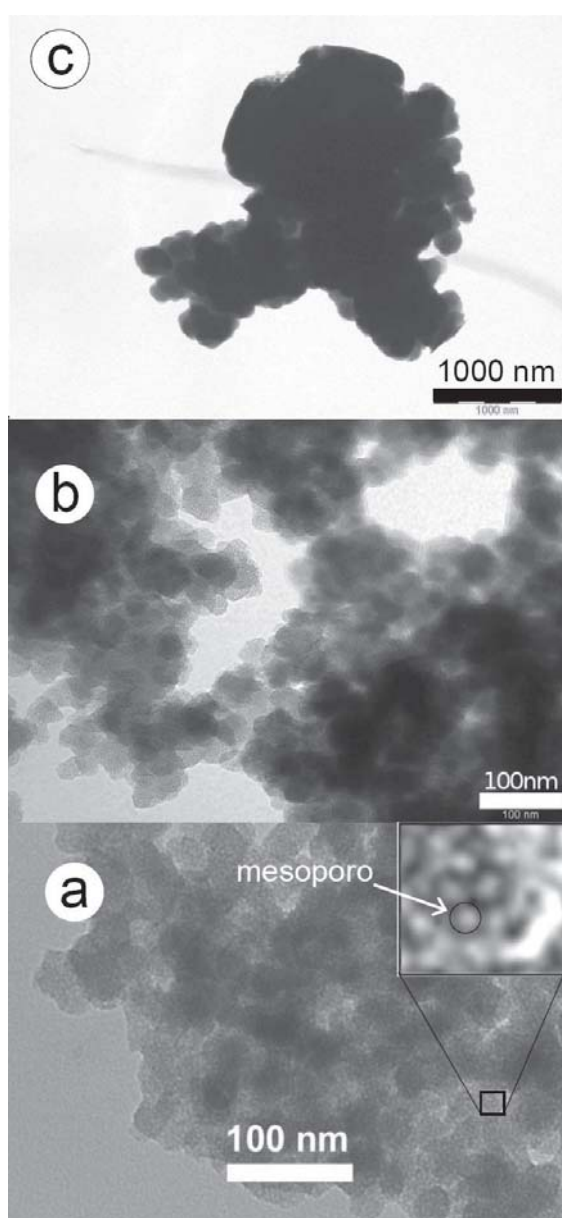


Figura 6. Microfotografía por MET: a) sin Al, b) relación Si/Al= 50, y c) relación Si/Al= 5.

no todo el aluminio introducido en el gel de síntesis se incorporó en el material, este aluminio que no se incorpora al material posiblemente quede en solución en igual proporción molar que el silicio o se puede per-

Tabla 2
Composición química elemental por EDX

Si/Al teórico	Si/Al gel	Si/Al exp
50	48,63	54
25	25,29	31
10	10,05	14
5	5,00	9

der durante el proceso de recuperación y lavado. Durante este proceso de incorporación entre el aluminio y el silicio debe existir una competencia por quedar dentro de la estructura del material, considerando que ambos se encuentran en el material de partida, aun así debió haber quedado aluminio fuera de la estructura durante el proceso de formación del sólido y desechado durante el proceso de filtración o lavado. Considerando esto, los resultados obtenidos para esta serie de sólidos no poseen diferencias muy significativas a excepción del Si/Al= 25 que es el que posee la mayor diferencia entre el gel de síntesis y el obtenido experimentalmente. Lo que indica que el método de incorporación de aluminio a través de la vía de los atranos permite introducir el heteroelemento efectivamente dentro del material.

Rendimiento y recuperación en la síntesis de los diferentes materiales

Terminada la síntesis del UVM-7 solo silicio a través de la vía de los atranos se determinó el porcentaje de rendimiento y recuperación de este material. Este material arrojó un porcentaje de recuperación de 47,81% para el sólido sometido a una extracción química del surfactante y de 46,43% para el sometido a calcinación para eliminar el surfactante lo que nos hace indicar que el porcentaje de recuperación es independiente al método que se utilice para la

eliminación de la materia orgánica o surfactante.

El porcentaje de pérdida de materia orgánica para los sólidos con aluminio incorporado fue alrededor del 52% en masa. Según Jermy y Pandurangan (15), los materiales tipo MCM-41 con aluminio incorporado pierden aproximadamente 53% en masa entre 43-680 °C, valores similares a los obtenidos en la síntesis del Al-UVM-7.

Recientemente se publicó un artículo por Candu y col. (16) en la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de sólidos Al-UVM-7, empleando un alcóxido de Al, Al(oBus)₃, como fuente del heteroelemento, a diferencia de la sal inorgánica, AlCl₃, que utilizamos en el presente trabajo, obteniéndose sólidos con propiedades morfológicas y texturales muy similares a las aquí reportadas. Esto es una evidencia más e la versatilidad del método empleado para la síntesis de estos materiales, la vía de los atranos, que permite obtener materiales muy similares, aun cuando se modifique la fuente del heteroelemento.

Conclusiones

Se sintetizó una serie de materiales mesoporosos bimodales tipo UVM-7 a través de la vía de los atranos, utilizando surfactante como agente director de estructura o plantilla y se logró incorporar aluminio dentro del UVM-7 por síntesis directa, conservando morfologías similares a lo largo de todas las concentraciones estudiadas, pero con una pérdida del orden estructural y porosidad en la medida que se incrementó la cantidad de aluminio incorporado.

Agradecimiento

LH agradece al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico (CONDES) de la Universidad del Zulia por el financiamiento otorgado.

Referencias bibliográficas

1. BECK J.V., ROTH W.J., LEONOWICZ M.E., KRESGE C.T., SCHMITT K.D., CHU C.T.W., OLSON D.H., SHEPPARD E.W., MC CULLEN S.B., HIGGINS J.B., SCHLENKER J.L. *J Am Chem Soc* 114: 10834-10843. 1992.
2. SHUTH F. *Chem Mater* 13: 3184-3195. 2001.
3. DUBOIS M., GULICK-KRZYWICK T., CABANE B. *Langmuir* 9: 673-680. 1993.
4. VARTULI J.C., K.D., KRESGE C.T., ROTH W.J., LEONOWICZ E., MCCULLEN S.B., HELLRING S. D., BECK J.S., SCHLENKER J.L., OLSON D.H., SHEPPARD E. *Chem Mater* 6: 2317-2326. 1994.
5. XIU Z., LU G., MILLAR G. *Ind Eng Chem Res* 35: 2075-2090. 1996.
6. LEBEAU B., PARMENTIER J., SOULARD M., FOWLER C., ZANA R., VIX-GUTERL C., PATARIN J., C.R. *Chimia* 8: 3-4, 597-607. 2005.
7. CABRERA R., EL HASKOURI J., GUILLEM C., LATORRE J., BELTRAN-PORTER A., BELTRAN-PORTER D., MARCOS M.D., AMOROS P. *Solid State Sci* 2: 405-420. 2000.
8. EL HASKOURI J., CABRERA R., CALDES M., ALAMO J., BELTRAN-PORTER A., MARCOS M.D., AMOROS P., BELTRAN-PORTER D. *Int J Inorg Mater* 3: 1157-1163. 2001.
9. HUERTA L., GUILLEM C., LATORRE J., BELTRÁN A., MARTINEZ-MÁÑEZ R., MARCOS M., BELTRÁN D., AMORÓS P. *Solid State Sci.*, 8: 940-951. 2006.
10. Barrett E, Joyner L., Halenda P. *Multiple Fellowship of Bough and Sons Company, Mellons Institute* 73: 373-380. 1951.
11. BRUNAUER S., EMMETT P.H., TELLER E, *Bur Chem Soils*, 60: 309-319. 1938.

-
12. HUERTA L. Tesis Doctoral, Universitat de València, Facultat de Química, Institut de Ciència dels Materials. 2004.
 13. SING K.S.W., EVERETT D.H., HAUL R.A.W., MOSCOU L., PIEROTTI R.A., ROUQUEROL J., SIEMIEMIEWSKA T. ***Pur Appl Chem*** 57: 603-619. 1985.
 14. YE ZHANG, XI'E SHI, JI MAN KIM, DONG WU, YUHAN SUN, SHAOYI PENG. ***Catal Today*** 93-95: 615-618. 2004.
 15. JERMY, R., PANDURANGAN, A. ***Appl Catal A-Gen*** 288: 25-33. 2005.
 16. CANDU N., COMAN S., PARVULESCU V., EL-HASKOURI J., AMORÓS P., BELTRÁN D. ***Appl Catal A-Gen*** 372: 58-66. 2010.