

CIENCIA 22 (Número Especial), 157 - 164, 2014  
Maracaibo, Venezuela

## Síntesis y propiedades ácidas de materiales compuestos de arcilla-sílice mesoporosa modificados con aluminio

*Eduardo González<sup>1,\*</sup>, Alexander Moronta<sup>1</sup>, Douglas Rodríguez<sup>1</sup>, Jeannette Zárraga<sup>1</sup> y Miguel Ramos<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Instituto de Superficies y Catálisis "Prof. Eduardo Choren", Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, apartado postal 15251, Maracaibo 4005, Venezuela.*

<sup>2</sup>*Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas, apartado postal 331, km 15 vía la Cañada de Urdaneta, Venezuela.*

Recibido: 14-02-14 Aceptado: 09-06-14

### Resumen

Se sintetizaron materiales compuestos arcilla-sílice mesoporosa con diferentes relaciones molares Si/Al (30, 45, 60,  $\infty$ ), usando la "ruta de los complejos atranos", a partir de una arcilla montmorillonita y bromuro de cetiltrimetilamonio como agente orientador. Las muestras fueron caracterizadas mediante fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y fisisorción de nitrógeno. La acidez superficial de los materiales fue evaluada por medio de la isomerización de 1-buteno a 250°C. Todos los materiales modificados evidenciaron un aumento del área y volumen de poro. Las curvas de distribución de tamaño de poro mostraron una distribución estrecha de tamaño de poro centrada alrededor de 3 nm. Los difractogramas de rayos X y las imágenes de TEM indicaron la presencia de dominios de arcilla que no sufrieron modificación. Los sólidos presentaron una elevada actividad hacia la isomerización geométrica y ninguna actividad hacia la isomerización esquelética, indicando la formación de sitios de muy baja fuerza ácida.

**Palabras claves:** complejos atranos, isomerización de 1-buteno, materiales compuestos arcilla-sílice mesoporosa.

## Synthesis and acid properties of clay-mesoporous silica composite materials modified with aluminum

### Abstract

Clay-mesoporous silica composite materials with different Si/Al ratios (30, 45, 60,  $\infty$ ) were synthesized using the "atrane complex route", from a montmorillonite clay and cetyl trimethyl ammonium bromide as template. The samples were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and nitrogen adsorption. Surface acidity was evaluated by 1-butene isomerization at 250°C. All modified materials showed an increase in area and pore volume. Pore size distribution curves showed a narrow pore size distribution centered at 3 nm. The X-ray diffractograms and TEM images indicated the presence of clay domains that did not suffer modification. The solids showed high activ-

\* Autor para la correspondencia: egonzalez@fing.luz.edu.ve

ity towards geometric isomerization but not activity for skeletal isomerization, indicating the formation of sites with low acid strength.

**Keywords:** atrane complexes, 1-butene isomerization, clay-mesoporous silica composite materials.

## Introducción

Las arcillas son aluminosilicatos con estructura laminar, potencialmente útiles para la preparación de catalizadores y adsorbentes, debido a que sus cationes interlaminares pueden ser sustituidos por otros cationes, complejos orgánicos, inorgánicos u organometálicos, permitiendo la obtención de materiales con diferentes propiedades (1-5). Las arcillas pilareadas o PILCs y las organoarcillas son los principales ejemplos de sólidos que han sido sintetizados y evaluados en procesos de adsorción y catálisis (1-7). Por otra parte, dificultades en la síntesis de zeolitas con tamaño de poro mayor a 1 nm, promovieron el uso de arcillas naturales o sintéticas como materiales de partida para obtener tamices moleculares ácidos. Dicho interés se ha incrementado desde que Beck y col. (8, 9) reportaron el uso de surfactantes como orientadores de estructura, obteniendo una nueva familia de materiales, denominada M41S, con poros regulares y una distribución estrecha de tamaño de poro centrada en el rango de los mesoporos.

Dos estrategias de síntesis basadas en el uso de surfactantes y arcillas naturales o sintéticas, han permitido la obtención de dos nuevos materiales porosos de bajo costo, conocidos como CCNs, por sus siglas en inglés "Composite Clay Nanostructures", y PCHs, de la siglas "Porous Clays Heterostructures". La primera consiste en reemplazar los cationes naturales por otros cationes inorgánicos u organometálicos en presencia de surfactantes del tipo no-iónicos (1-3). Los materiales CCNs son sólidos altamente porosos, donde las láminas de arcilla se encuentran orientadas de forma aleatoria y la fase metálica intercalada está altamente dispersa (10-12).

Por otra parte, Galarneau y col. (13,14) obtuvieron PCHs al modificar una arcilla de elevada densidad de carga con un alcóxido de silicio y un surfactante catiónico. Estos sólidos poseen un tamaño de poro en el rango de los supermicroporos o pequeños mesoporosos, entre 1,5 y 3 nm (15, 16).

Debido a que una de las principales desventajas de los métodos de síntesis para obtener los materiales mesoporosos ordenados, es el costo del surfactante y las condiciones severas de reacción, es necesaria la búsqueda de una ruta preparativa racional y optimizada para producir dichos materiales. Cabrera y col. (17) reportaron un nuevo método de síntesis basado en química suave, denominado "ruta de los atranos", que consiste en la formación de materiales mesoporosos mediante un proceso sol-gel que involucra la formación de complejos trietanolamina-metal (complejo atrano), que posteriormente hidroliza y polimeriza de forma controlada alrededor de las micelas de surfactante (17-18). Los surfactantes son removidos por calcinación y/o extracción química, creando una red de poros según tamaño y forma del orientador. Basados en lo anterior, el objetivo de este trabajo fue sintetizar por la ruta de los atranos materiales compuestos arcilla-sílice mesoporosa modificados con aluminio y usar la isomerización de 1-buteno como reacción sonda para determinar la fuerza ácida de los materiales preparados.

## Materiales y métodos

### Síntesis de los Materiales

Los materiales compuestos modificados con aluminio fueron sintetizados usando un procedimiento similar al empleado por Huerta y col. (18). Para tal fin, se hizo

reaccionar 14,1 mL de trietanolamina (Fisher Scientific, 99,3%), (1-x) mol de tetraetilortosilicato (Acros Organic, 98%) y x mol de cloruro de aluminio (Fisher Scientific, USP), según la relación molar Si/Al deseada en el gel de síntesis (30, 45, 60, ∞). La mezcla resultante se calentó lentamente hasta 160°C bajo agitación durante 30 min. Posteriormente, se bajó la temperatura hasta 120°C y se adicionaron 2,7 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (Sigma-Aldrich, 99%), manteniendo la agitación durante 30 min. Luego se adicionó la arcilla (STx-1, montmorillonita cálcica obtenida del Clay Mineral Repository de la Clay Mineral Society) como soporte laminar de la sílice, con una relación de 100 g de arcilla por mol de (Si+Al) en gel de síntesis y se mantuvo las condiciones por 30 min. Finalmente, se dejó enfriar hasta 80°C, y se añadieron 50 mL de agua desionizada, agitando la mezcla durante 2 h. La arcilla modificada se recuperó por filtración al vacío y se lavó con abundante agua destilada hasta observar la ausencia de espuma en el agua de lavado. El material obtenido, se secó a 70°C durante 8 h en la estufa y posteriormente se calcinó a 550°C durante 48 h, empleando una rampa de calentamiento de 2°C/min.

Los materiales fueron denominados de la siguiente forma: ST para la arcilla montmorillonita natural (STx-1), ST-Si para el material modificado con sólo silicio y ST-SiAlX para los sólidos sintetizados con diferente relación molar Si/Al, donde X es la relación molar empleada en el gel de síntesis.

### Técnicas de caracterización

La composición química elemental fue determinada mediante la fluorescencia de rayos X, empleando un espectrómetro dispersivo de energía Shimadzu EDX-700HS equipado con una lámpara de Rh, operando a 50 kV y 30 mA. Las propiedades texturales se determinaron por medio de la adsorción de nitrógeno a -196°C, usando un sorciómetro Micromeritics modelo ASAP 2010. Las muestras fueron tratadas previamente a

250°C bajo flujo de nitrógeno por 2 h. El ambiente químico del aluminio incorporado se estudió mediante los espectros de resonancia magnética nuclear con giro al ángulo mágico para el núcleo  $^{27}\text{Al}$  ( $^{27}\text{Al}$  MAS NMR), utilizando un espectrómetro Bruker AVANCE 300, operando a 78,17 MHz, con una velocidad de giro de 5000 rpm. El pulso de 90° para aluminio fue de 4  $\mu\text{s}$  y se utilizó un tiempo entre pulsos de 1 s. La superficie específica se determinó aplicando el método BET, la distribución de tamaño de poro se estimó por el método de BJH en la rama de adsorción. El orden de la estructura fue corroborado mediante la técnica de difracción de rayos X, empleando un difractómetro Bruker D8 Focus equipado con un detector LynxEye y una fuente de radiación Cu operada a 40 kV y 40 mA. El barrido de  $2\theta$  se realizó desde 1,5° hasta 5° y desde 5 a 30°.

### Evaluación de la acidez superficial

Antes de la reacción con 1-buteno a 250°C, las muestras fueron secadas a 250°C en flujo de nitrógeno (Praxair 99,96%) (30 mL/min). Luego se enviaron 9 pulsos (30  $\mu\text{moles}$ ) de 1-buteno (Matheson 99,00%) utilizando helio como gas de arrastre (30 mL/min). Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo Perkin-Elmer AutoSystem XL, provisto con un detector de ionización a la llama (FID) y una columna capilar de 50 m x 0,25 mm x 0,35 mm de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ . La temperatura de horno fue isotérmica a 100°C y la temperatura del detector e inyector fueron de 200 y 250°C, respectivamente.

### Resultados y discusión

Los resultados del análisis químico elemental y propiedades texturales de los materiales preparados son mostrados en la tabla 1. El análisis químico muestra variaciones en los contenidos de aluminio, sílice y calcio para las muestras modificadas. La disminución de contenido de aluminio para el material ST-Si indica que ocurrió la incorporación de sílice en la arcilla. Para los ma-

Tabla 1  
Análisis químico elemental y propiedades texturales de los materiales sintetizados

Muestra	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	Vp <sub>BJH</sub> cm <sup>3</sup> /g
			% p/p					
ST	75,3	2,6	18,4	0,2	2,2	1,2	93	0,22
ST-Si	80,8	2,0	15,3	0,1	0,5	1,0	311	0,40
ST-SiAl30	79,1	1,8	17,0	0,2	0,7	1,0	313	0,37
ST-SiAl45	80,6	2,0	15,3	0,2	0,7	1,0	314	0,45
ST-SiAl60	80,4	2,0	15,7	0,2	0,5	1,0	295	0,35

teriales modificados con aluminio y silicio, sólo se observó un leve incremento del contenido de aluminio cuando se utilizó una relación molar de 30 en el gel de síntesis. La leve variación en contenido de aluminio en los sólidos ST-SiAl45 y ST-SiAl60 puede ser atribuida al alto contenido de aluminio de la arcilla de partida, la cual se encuentra en una mayor proporción que la sílice incorporada. Por otra parte, la disminución del contenido de calcio es atribuido a que dicho elemento se encuentra como catión interlamilar y puede ser intercambiado con las moléculas de surfactante. Respecto a las propiedades texturales, se observó un aumento del área y del volumen de poro, producto de la elevada porosidad que genera la remoción del surfactante de la sílice mesoporosa incorporada a la arcilla.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales mesoporos sintetizados se muestran en la figura 1. Se observaron cambios apreciables respecto a la isoterma de la arcilla natural. El aumento del volumen adsorbido, el salto en la adsorción a presiones relativas entre 0,2 y 0,4 y el ensanchamiento del lazo de histéresis se encuentran asociados a la incorporación de la fase de sílice mesoporosa. La forma de las isothermas muestran un comportamiento bimodal; la apreciable adsorción a bajas presiones por microporos es característica de la isoterma tipo I, mientras que el salto en la adsorción a presiones relativas intermedias y la presencia del lazo de histéresis corres-

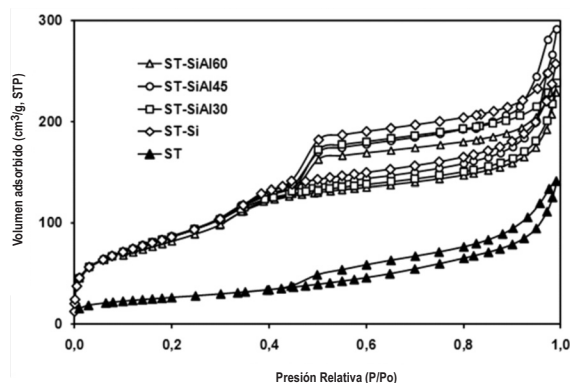


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

ponde a isothermas tipo IV. El lazo de histéresis es del tipo H3, siendo consistente con estructuras laminares desordenadas (19).

Las curvas de distribución de tamaño de poro (figura 2) muestran una distribución estrecha y centrada a 3 nm aproximadamente, tamaño de poro muy similar al observado para otros sólidos mesoporosos preparados por la vía de los atranos (15). En general, los materiales preparados mostraron propiedades texturales similares a las reportadas por otros investigadores (16, 20, 21).

Los espectros de resonancia magnética para el núcleo de aluminio son mostrados en la figura 3. Se observan dos señales a 0 ppm y 54 ppm, que corresponden a los átomos de aluminio del material compuesto en ambiente octaédrico y tetraédrico, respecti-

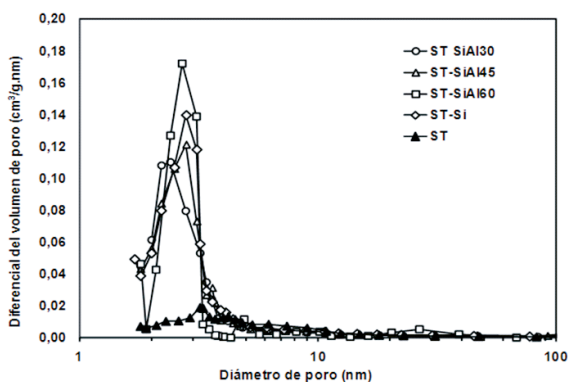


Figura 2. Curvas de distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados.

vamente. La intensidad del pico a 0 ppm es mayor que la de 54 ppm, comportamiento que es de esperar, debido a que la mayor proporción de aluminio en la muestra se encuentra en la capa octaédrica de las láminas de la arcilla. Para la muestra con mayor contenido de aluminio se observa claramente que la señal a 54 ppm incrementa, lo que evidencia que el método utilizado permitió la incorporación de los átomos de aluminio dentro de la red de la sílice.

Las figuras 4 y 5 corresponden a los difractogramas de rayos X de los materiales sintetizados. Los sólidos mostraron difractogramas muy similares al de la arcilla sólo calcinada. La permanencia de la señal correspondiente a la reflexión en el plano 001, indica la existencia de orden laminar, mientras que el escaso desplazamiento dicha señal a ángulos más bajos, permite inferir que los materiales contienen dominios de arcilla que no sufrieron modificación. Los difractogramas a ángulos bajos (figura 5) muestran una señal amplia y débil, con intensidad variable, centrada a  $2^\circ$  aproximadamente. Dicha señal corresponde a la reflexión 100 de la fase de sílice mesoporosa incorporada. La ausencia de las reflexiones 110 y 200 indican un ordenamiento pseudohexagonal del sistema de poro, muy similar al descrito por Huerta y col. (18). El comportamiento es atribuido a las condiciones de síntesis, ya que Jiang y

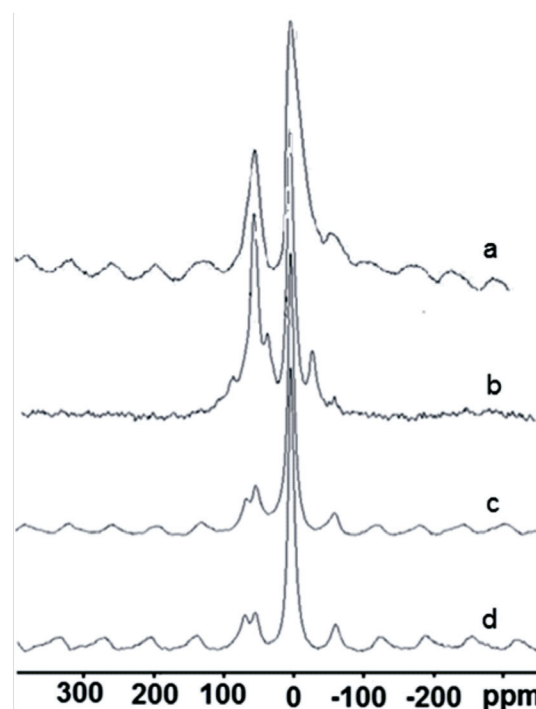


Figura 3. Espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de: a) ST, b) ST-SiAl30, c) ST-SiAl45 y d) ST-SiAl60.

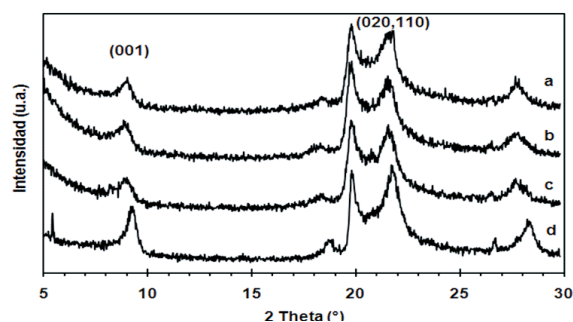


Figura 4. Difractogramas de rayos X de: a) ST-SiAl30, b) ST-SiAl45, c) ST-SiAl60 y d) ST calcinada.

col. (20, 21) observaron las reflexiones correspondientes a un arreglo hexagonal del sistema de poro. Respecto a variabilidad de la señal, una dispersión irregular de la arcilla en el gel de síntesis pudiese explicar el comportamiento, ya que las láminas de la arcilla interactúan con las moléculas de

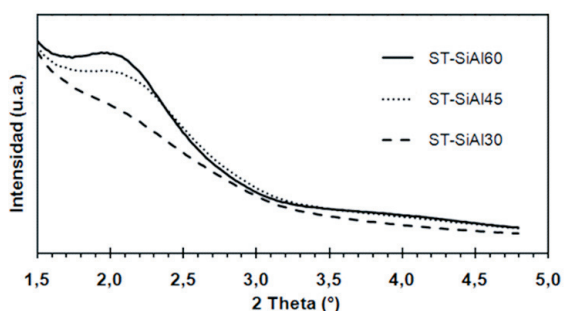


Figura 5. Difractogramas de rayos X a bajos ángulos de los sólidos modificados.

surfactante, afectando la formación del entramado orgánico-inorgánico del surfactante y las especies de silicio y aluminio.

La figura 6 corresponde a la micrografía electrónica de los materiales compuestos ST-Si y ST-SiAl45. Basados en el hecho de que las partículas de la arcilla tienden a una morfología tipo hojuelas y la sílice obtenida por la vía de los atranos a una morfología pseudo-esférica, se puede inferir la presencia de dominios de arcilla sin ninguna modificación, en concordancia con los resultados obtenidos por difracción de rayos X. En las imágenes mostradas se resalta la región con orden laminar de una partícula de arcilla cubierta de sílice mesoporosa y los posibles dominios de arcilla en el material compuesto.

Los resultados de la isomerización de 1-buteno son mostrados en la figura 7. Se puede apreciar que la arcilla ST y el material ST-Si poseen la menor conversión de 1-buteno hacia los isómeros geométricos. La ausencia de sitios activos en la sílice incorporada y la baja acidez de las láminas de arcilla explican el comportamiento, sin embargo, la menor actividad de la arcilla respecto al material ST-Si, es causado posiblemente por problemas difusionales del reactante en la arcilla de partida. Las mejores propiedades texturales y la incorporación de sitios ácidos en la estructura de la sílice favorecieron la transformación del 1-buteno a los isómeros *trans*-2-buteno y *cis*-2-bu-

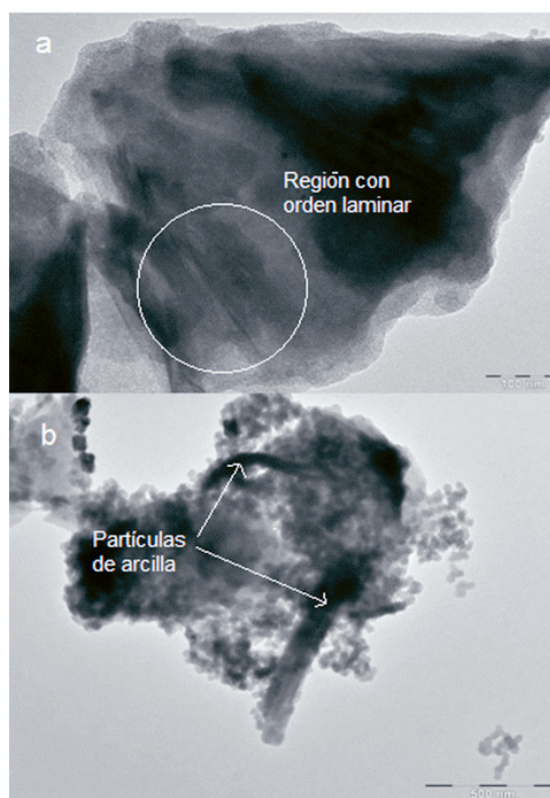


Figura 6. Micrografía electrónica de transmisión de los materiales: a) ST-Si y b) ST-SiAl45.

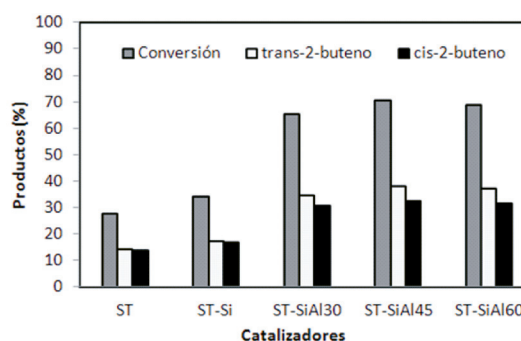


Figura 7. Distribución de productos de la reacción de isomerización de 1-buteno a 250°C.

teno, pero no se observó un cambio de la actividad respecto a la cantidad de aluminio incorporado en el gel, sugiriendo que los sólidos obtenidos son similares. Considerando

la distribución de productos en los sólidos ST y ST-Si, se observa una proporción similar entre los isómeros cis y trans, mientras que el producto trans es el mayoritario para las muestras modificadas con aluminio, lo que permite inferir, que una mayor disponibilidad de sitios ácidos puede estar favoreciendo una distribución de productos cercana al equilibrio termodinámico, es decir, el producto trans se favorece cuando se incrementa el área o la densidad superficial de sitios ácidos (22). Similar a lo observado por Polverejan y col. (23), la incorporación de aluminio a la red de sílice mejora la acidez, sin embargo, la ausencia de isobuteno en la corriente de productos indica la formación de sitios ácidos Brönsted con fuerza media-baja.

### Conclusiones

Se obtuvieron materiales mesoporosos con buenas propiedades texturales, mejorando notablemente la distribución de tamaño de poro respecto al material de partida. Los análisis de XRD y TEM mostraron la presencia de dominios de arcilla que no sufrieron modificación, indicando una mala dispersión de la arcilla en el gel. La incorporación de aluminio en los sólidos mejoró la acidez superficial, sin embargo, los sitios incorporados no mostraron la fuerza ácida necesaria para catalizar la transformación del 1-buteno a isobuteno.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia por el financiamiento otorgado mediante los proyectos CC-0394-10 y CC-0027-13 y a la Dra. Teresa Badosz del City College de Nueva York por su colaboración para la realización del análisis por microscopía electrónica.

### Referencias bibliográficas

1. CORMA A. *Chem Rev* 97(6): 2373-2419.1997.
2. GIL A., KORILI S., VICENTE M. *Catal Rev* 50(2):153-221.2008.
3. VACCARI A. *Appl Clay Sci* 14(4): 161-198.1999.
4. CARRADO K. *Appl Clay Sci* 17(1-2): 1-23.2000.
5. ZHOU C. *App Clay Sci* 53(2): 87-96. 2011.
6. MEIER L., NUEESCH R., MADSEN F. *J Colloid Interface Sci* 238(1): 24-32. 2001.
7. BETEGA L., MORALES A., VALENZUELA F. *Appl Clay Sci* 42(1-2): 8-24. 2008.
8. BECK J., VARTULI J., ROTH W., LEONOWICZ M., KRESGE C., SCHMITT K., CHU C., OLSON D., SHEPPARD E., MCCULLEN S., HIGGINS J., SCHLENKER J. *J Am Chem Soc* 114(27): 10834-10843.1992.
9. BECK J., VARTULI J., KENNEDY G., KRESGE C., ROTH W., SCHRAMMT S. *Chem Mater* 6(10): 1816-1821.1994.
10. ZHU H., LU G. *Langmuir* 17(3): 588-594. 2001.
11. ZHU H., DING Z., LU C., LU G. *Appl Clay Sci* 20(4-5): 165-175. 2002.
12. ZHU H., ZHAO J., LIU J., YANG X., SHEN Y. *Chem Mater* 18(17): 3993-4001. 2006.
13. GALARNEAU A., BARODAWALLA A., PINNAVAIA T. *Nature* 374: 529-531. 1995.
14. GALARNEAU A., BARODAWALLA A., PINNAVAIA T. *Chem Commun* 17: 1661-1662. 1997.
15. BELVER C., ARANDA P., MARTÍN M., RUIZ E. *Microporous Mesoporous Mater* 147(1): 157-166. 2012.
16. KWON O., PARK K., JEONG S. *Bull Korean Chem Soc* 22(7): 678-684. 2001.
17. CABRERA S., EL HASKOURI J., GUILLEM C., LATORRE J., BELTRÁN A., BELTRÁN D., MARCOS M., AMORÓS P. *Solid State Sci* 2(4): 405-420. 2000.
- 18.

- 
- HUERTA L., GUILLEM C., LATORRE J., BELTRÁN A., MARTÍNEZ R., DOLORES M., BELTRÁN D., AMORÓS P. **Solid State Sci** 8(8): 940-951. 2006.
19. LEOFANTI G., PADOVAN M., TOZZOLA G., VENTURELLI B. **Catal Today** 41(1-3): 207-219. 1998.
20. JIANG T., ZHAO Q., YIN H. **Appl Clay Sci** 35(3-4): 155-161. 2007.
21. JIANG T., SHEN W., TANG Y., ZHAO Q., LI M., YIN H. **Appl Surface Sci** 254(15): 4797-4802. 2008.
22. MORONTA A., LUENGO J., RAMÍREZ Y., QUIÑONEZ J., GONZÁLEZ E., SÁNCHEZ J. **Appl Clay Sci** 29(2): 117-123. 2005.
23. POLVEREJAN M., LI Y., PINNAVAIA T. **Chem Mater** 14(5): 2283-2288. 2004.