

Síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA-15 a partir de un silicato de sodio de Venezuela

Nohemí Arellano¹, M. Josefina Pérez Zurita¹, Virginia Sazo¹,
Caribay Urbina de Navarro² y Carmen M. López^{1*}

¹Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Escuela de Química. ²Centro de Microscopía Electrónica Doctor Mitsuo Ogura. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

Recibido: 09-01-07 Aceptado: 15-11-07

Resumen

Se prepararon y caracterizaron sílices mesoporosas tipo SBA-15 utilizando como fuente de silicio una solución de silicato de sodio de Venezuela. Las propiedades de las sílices fueron diferentes dependiendo de las condiciones de síntesis. Las sílices presentaron el patrón de DRX y la estructura hexagonal típicos de la estructura SBA-15. Los valores de área superficial específica variaron de 812 a 512 m²/g, y los diámetros de poro, entre 4,3 y 7,4 nm.

Palabras claves: sílices mesoporosas, SBA-15, tamices moleculares, silicatos, sólidos mesoporosos.

Mesoporous SBA-15 synthesis using a venezuelan sodium silicate

Abstract

SBA-15 solids were synthesized and characterized using as silica source a Venezuelan silicate solution. The silica properties varied depending on synthesis conditions. The obtained silica have a DRX pattern characteristic of the hexagonal structure of SBA-15, the specific surface areas ranged from 512 to 812 m²/g and the pore diameters between 4.3 and 7.4 nm.

Key words: mesoporous silica, SBA-15, molecular sieves, silicates, mesoporous solids.

Introducción

En 1992 investigadores de la Mobil Oil Corporation reportaron el descubrimiento de una nueva familia de materiales mesoporosos ordenados en arreglo hexagonal (MCM-41), cúbico (MCM-48) y laminar (MCM-50) con áreas superficiales mayores de 700 m²/g (1-2). Estos trabajos abrieron una nueva etapa para la síntesis de un novedoso tipo de sólidos y originaron un interés creciente en sus aplicaciones, especialmente para procesos de separación y reacción relacionados con moléculas voluminosas

(3-4). Uno de los materiales mesoporosos más versátiles y estables fue reportado en 1998 por Zhao et ál. (5-6), con la síntesis de estructuras de sílices mesoporosas bien ordenadas, denominadas SBA-15, con tamaño uniforme de poro de hasta aproximadamente 30 nm. Estos materiales fueron sintetizados en medio fuertemente ácido, usando copolímeros de tres bloques (óxido de etileno)_x-(óxido de propileno)_y-(óxido de etileno)_x, un surfactante biodegradable y más barato que el usado inicialmente en la síntesis de MCM-41, como agente director. La calcina-

* Autor para la correspondencia. E-mail: carmen.lopez@ciens.ucv.ve.

ción a 500 °C produce una estructura porosa con grandes distancias interplanares d de 7,5 a 32 nm entre los planos (100), tamaños de poro de 4,6 a 30 nm, fracciones de volumen poroso hasta de 0,85 nm, y espesores de pared de 3,1 a 6,4 nm. El mayor espesor de pared en comparación con los sólidos MCM-41 les proporciona mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, adquiriendo así un gran potencial como soportes para aplicaciones en adsorción y catálisis.

Diversos trabajos en la literatura sobre SBA-15 demuestran el esfuerzo que se ha realizado en la síntesis, modificación y aplicaciones de este material (7-11). Un aspecto importante relacionado con las aplicaciones potenciales de los materiales mesoporosos ordenados es su preparación a gran escala. Una forma de disminuir los costos de producción es mediante el uso de materiales de partida baratos y disponibles. La fuente de silicio más empleada para la síntesis de SBA-15 es tetraetilortosilicato (TEOS). Este material es caro y su reemplazo por uno más barato mejora la economía del proceso. Algunos autores (12-14) reportan una síntesis ligeramente modificada de SBA-15 usando metasilicato de sodio, obteniendo materiales con propiedades comparables a los preparados a partir de TEOS.

El presente trabajo muestra la síntesis y caracterización de SBA-15 a partir de una solución de silicato de sodio nacional, empleando diferentes condiciones de síntesis bajo condiciones estáticas. Se realizó una preparación con TEOS para comparación con los sólidos obtenidos con silicato de sodio.

Materiales y métodos

Las sílices mesoporosas SBA-15 fueron sintetizadas usando como surfactante el copolímero de tres bloques denominado Pluronic-20 de Aldrich (PEO_{20} - PPO_{70} - PEO_{20}). Una solución de silicato de sodio comercial de VENESIL (SS) (29% SiO_2 , 9% Na_2O) fue empleada como fuente de silicio y adicionalmente se realizó una síntesis

partiendo de TEOS. La síntesis fue realizada de una manera similar a la reportada por Y. Wang et ál. (15), con algunas modificaciones. En una experiencia típica, se partió de una mezcla homogénea compuesta de 12 g de Pluronic-20, 60 cm³ de HCl (37% en peso de G.J. Chemical) y 112 g de agua destilada. Esta mezcla fue calentada con agitación a 40°C hasta la disolución del polímero. Luego de este tiempo se añadió gota a gota una solución de 26 g de silicato de sodio en 200 g de agua destilada. El gel resultante, de composición molar $\text{SiO}_2:6\text{HCl}:144 \text{H}_2\text{O}:0.017\text{TCP}$, con $\text{pH} < 1$, se mantuvo con agitación a 40 °C por 48 h. Luego de este tiempo se separó el sólido formado por filtración, seguida de lavados con agua destilada hasta la eliminación completa de cloruros. El sólido fue secado a temperatura ambiente y por último calcinado en corriente de aire a una velocidad de 1 °C/min hasta 500 °C, que se mantuvo por 6 h. La síntesis de SBA-15 con TEOS fue realizada por el procedimiento anterior, pero agregando la fuente de silicio (TEOS) sin dilución a la mezcla ácida. Para estudiar el efecto de la temperatura, se realizó una síntesis a 120 °C con un gel de igual composición, con silicato de sodio como fuente de silicio. A fin de incrementar el tamaño del poro, se siguieron dos estrategias (15): (i) usando trimetilbenceno (TMB) como un agente dispersante para agrandar las micelas de polímero, en una proporción TMB/Pluronic de 0,5 en peso, y (ii) realizando un calentamiento postsíntesis (CPS) a 90 °C por 24 h, luego de haber finalizado el tiempo de síntesis de 24 h a 40 °C. Las muestras obtenidas a partir de silicato de sodio fueron etiquetadas como NaSBA-15(40); NaSBA-15(120); NaSBA-15(CPS) y NaSBA-15(TMB), donde la variable entre paréntesis indica la modificación realizada. La muestra obtenida a partir de TEOS fue etiquetada como SBA-15 (T).

Los sólidos calcinados fueron caracterizados por adsorción de nitrógeno, difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Las isotermas de

adsorción-desorción de nitrógeno fueron medidas a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2010, desgasificando las muestras a 300 °C a un vacío menor de 101,3 Pa durante 16 h. El área superficial específica fue determinada por el método BET (16). La distribución de tamaño de poro y el diámetro promedio de poro fueron determinados a partir del análisis de la rama de adsorción por el método BJH acoplado al *software* del aparato. El espesor de pared (*t*) fue calculado a partir de los valores del parámetro de celda y el diámetro promedio de poros (d_p), mediante la ecuación 1.

$$t = a_0 - d_p \tag{1}$$

El intercepto de las curvas *t* (*t*-plot) con el eje fue tomado como una medida del volumen de microporos (V_μ) de las muestras (17). La densidad promedio de las paredes (ρ_w) entre los mesoporos fue determinada a partir de la ecuación 2, reportada por Galarneau et ál. (18).

$$\frac{1}{\rho_w} = V_\mu + \frac{1}{\rho_{Si}} \tag{2}$$

donde ρ_{Si} es la densidad de la sílice amorfa tomada como 2,2 g/cm³ (18).

Los patrones de DRX fueron adquiridos en un equipo Advance de Siemens con una

fuente de cobalto, en un intervalo de ángulo 2θ de 1 a 12. El parámetro de celda (a_0) fue determinado a partir de los patrones de DRX para la simetría hexagonal usando la ecuación 3.

$$a_0 = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \tag{3}$$

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión (MET) se realizaron a 100 kV de aceleración. Las muestras fueron preparadas dispersando los sólidos en etanol/agua sobre rejillas de cobre cubiertas con soporte.

Resultados y discusión

En las condiciones de síntesis utilizadas se logra 98% de rendimiento en peso, calculado sobre la base de recuperación de sílice. En las figuras 1 a 3 se muestran los patrones de DRX de las muestras preparadas de SBA-15 en su forma calcinada. Como se puede ver en la figura 1, los sólidos obtenidos a partir de TEOS y SS presentan el patrón de DRX característico de los sólidos mesoporosos con arreglo hexagonal. Para la muestra NaSBA-15(40) se observan las tres líneas de difracción correspondientes a los planos (100), (110) y (200), mientras que en la muestra SBA-15(T) solo se observó la línea principal del

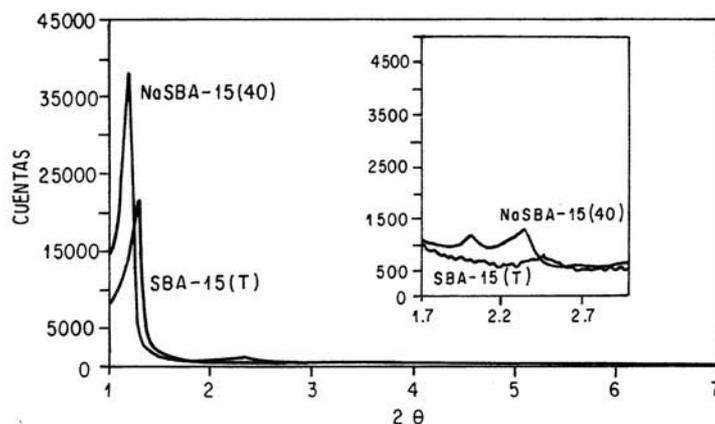


Figura 1. Patrón de DRX de NaSBA-15(40) y SBA-15(T).

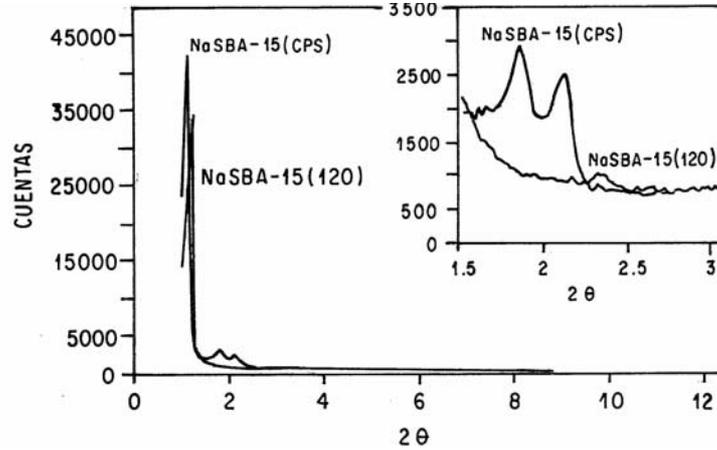


Figura 2. Patrón de DRX de NaSBA-15(CPS) y NaSBA-15(120).

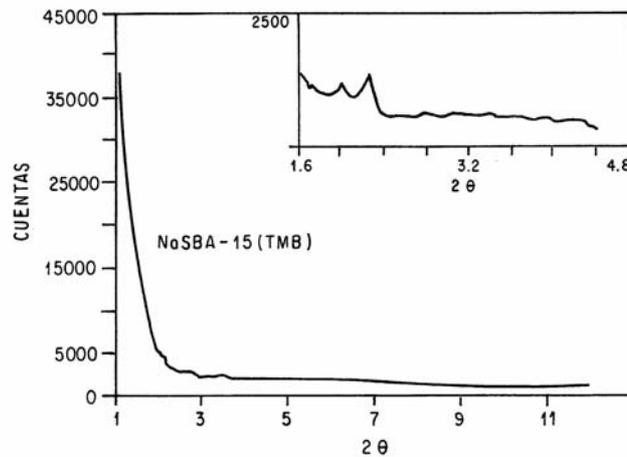


Figura 3. Patrón de DRX de NaSBA-15(TMB).

plano (100). Esto sugiere un mayor ordenamiento en la muestra NaSBA-15(40). Igualmente, en el patrón DRX del sólido NaSBA-15(CPS), se observaron estas tres líneas de difracción, y en el de la muestra NaSBA-15(120) se observó solo la línea principal (figura 2). En la muestra NaSBA-15(TMB) no fue posible observar el primer pico de difracción; este pico se debe encontrar a un ángulo 2θ menor de 1° ; este es el valor más bajo de ángulo de trabajo en el equipo de rayos X usado. Sin embargo, se observaron los dos picos de difracción de los planos (110) y (200) de la simetría hexagonal.

Los estudios de MET permitieron obtener los siguientes resultados: para la muestra NaSBA-15 (CPS), preparada a 40°C por 24 h con calentamiento adicional a 90°C por 24 h más, se observó el arreglo hexagonal de poros reportado para estos sólidos (19), con un diámetro entre 60 \AA y 100 \AA (figura 4.a). La distancia entre dos centros consecutivos de los poros, equivalente a la distancia interplanar estimada de las imágenes de MET, es de aproximadamente 100 \AA . Este valor concuerda con el determinado por DRX (89 \AA) para el mismo sólido. La muestra NaSBA-15(40) sintetizada en condiciones similares

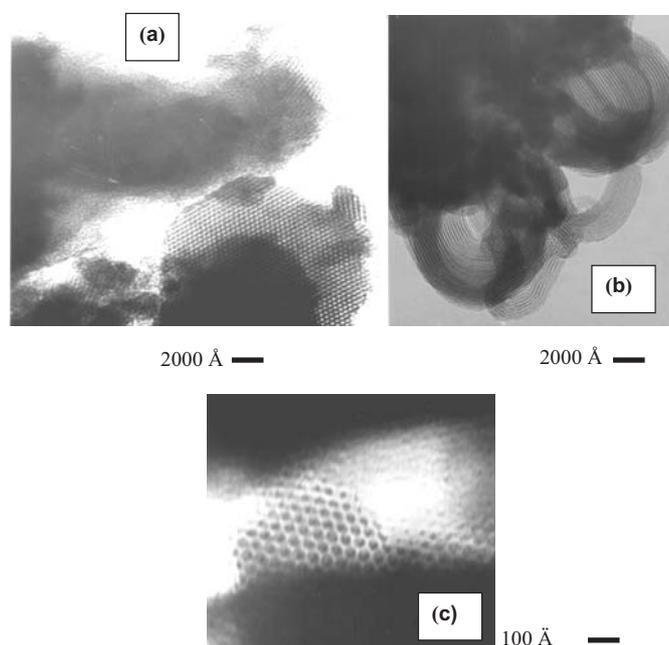


Figura 4. Imagen de MET de las muestras: (a) NaSBA-15(CPS) calcinada; (b) NaSBA-15(40) calcinada; (c) NaSBA-5(TMB) calcinada.

a la anterior, pero manteniendo la temperatura a 40 °C por 48 h, presentó un diámetro de poro entre 80 Å y 100 Å, y una distancia entre los centros de poro de 100 Å en promedio. En esta muestra se observó una gran proporción de formas tipo *lazo*, donde se ven claramente las estructuras reportadas por Janssen (20) (Figura 4b). Como ya ha sido mencionado con los análisis de DRX para la muestra NaSBA-15(TMB) donde se añadió trimetilbenceno (TMB), en el gel de síntesis en una proporción TMB/Pluronic de 0,5 no fue posible obtener el primer pico de difracción, lo cual no permitió clasificar el material obtenido como sílice mesoporosa hexagonal. Sin embargo, los análisis de MET permitieron observar el arreglo hexagonal típico de los sólidos SBA-15 (figura 4.c), así como la forma hexagonal de los poros, notándose el espesor de sus paredes. Se determinó un diámetro promedio de poro de 10 nm. Vale resaltar que este sólido presentó la mayor inestabilidad frente al haz de electrones en relación con las NaSBA-15(40) y la NaSBA-15(CPS), es decir, su estructura co-

lapsa rápidamente al ser irradiado por el haz de alta energía del MET.

En la tabla 1 se reportan las principales propiedades de las sílices mesoporosas calcinadas preparadas bajo las diferentes condiciones de síntesis. Las muestras obtenidas a partir de silicato de sodio presentan mayores valores del parámetro de celda. Se observa una ligera disminución del valor al incrementar la temperatura de síntesis de 40 °C a 120 °C, y un aumento en la muestra obtenida bajo condiciones de CPS.

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ y las correspondientes distribuciones de diámetro de poro de las muestras NaSBA-15(CPS) y NaSBA-15(TMB) son mostradas en las figuras 5 y 6. Las isotermas de las muestras NaSBA-15(40), NaSBA-15(120) y SBA-15(T) fueron similares a las de la muestra NaSBA-15(CPS). En general, se obtuvieron isotermas tipo IV, características de sólidos mesoporosos, y una estrecha distribución de diámetros de poro. A excepción de la muestra preparada con

TMB, NaSBA-15(TMB), el resto de los sólidos muestra una histéresis tipo H1, característica de materiales mesoporosos con poros de tamaño y forma uniforme (21). La muestra NaSBA-15(TMB) presenta histéresis tipo H2, característica de poros con tamaño o forma no uniforme (21), y la distribución de diámetro de poro más ancha. Este tipo de histéresis puede ser producida por poros tubulares que contienen una restricción estrecha o por poros cerrados del tipo botella de tinta (16).

En la tabla 1 se puede observar que las muestras sintetizadas a partir de silicato de sodio presentan un volumen de poro mayor que la sintetizada con TEOS. Para las muestras obtenidas con silicato de sodio, el aumento de la temperatura de síntesis de 40 °C a 120 °C no modifica el volumen de poros, mientras que el calentamiento postsíntesis (CPS) y la adición de TMB causaron un aumento considerable del volumen poroso. El diámetro promedio de poros es muy similar para las muestras SBA-15(T) y NaSBA-15(40). Dado que el parámetro de celda es mayor en la muestra NaSBA-15(40), se obtiene para esta un mayor espesor de pared (tabla 1). El aumento de la temperatura de síntesis a 120 °C ocasiona un pequeño incremento del diámetro de poro, mientras

que el tratamiento postsíntesis y la adición de TMB producen un aumento significativo del diámetro de poro de la sílice mesoporosa, tal como ha sido reportado para muestras sintetizadas a partir de TEOS (15). El incremento observado del diámetro de poro ha sido explicado sobre la base del incremento de la micela de surfactantes no iónicos con la temperatura (18). Se puede observar en la tabla 1 que el aumento de la temperatura de síntesis y el tratamiento postsíntesis a 90 °C causaron una disminución del espesor de pared, ocasionado por el aumento del diámetro de poro.

La adsorción a bajas presiones indica la presencia de microporosidad en los sólidos. En general, se obtienen isotermas tipo IV en la clasificación IUPAC (16). Los volúmenes estimados de microporos V_{μ} , se presentan en la tabla 1. El sólido preparado con TEOS presenta menor porcentaje de volumen de microporos (14% del volumen total) comparado con la muestra sintetizada con silicato de sodio (NaSBA-15(40)) bajo condiciones similares (19% del volumen total). Las modificaciones realizadas en las síntesis con silicato de sodio reducen el porcentaje de volumen microporoso hasta 13% y 12% en las muestras NaSBA-15 (PHT) y NaSBA-15 (TMB), respectivamente.

Tabla 1

Características de las sílices mesoporosas calcinadas SBA-15 sintetizadas a diferentes condiciones

Muestra	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (Å)	Parámetro de celda a ₀ (Å)	Espesor de pared (Å)	Volumen de microporos V _μ (cm ³ /g)	Densidad de pared G/cm ³ (ρ _w)
SBA-15(T)	512	0,49	43,0	89,7	46,7	0,07	1,91
NaSBA-15 (40)	613	0,57	43,5	95,8	52,3	0,11	1,77
NaSBA-15 (120)	583	0,58	45,8	92,7	46,9	0,09	1,84
NaSBA-15 (CPS)	812	0,89	53,3	102,8	49,5	0,12	1,74
NaSBA-15 (TMB)	685	0,98	74,0	–	–	0,12	1,74

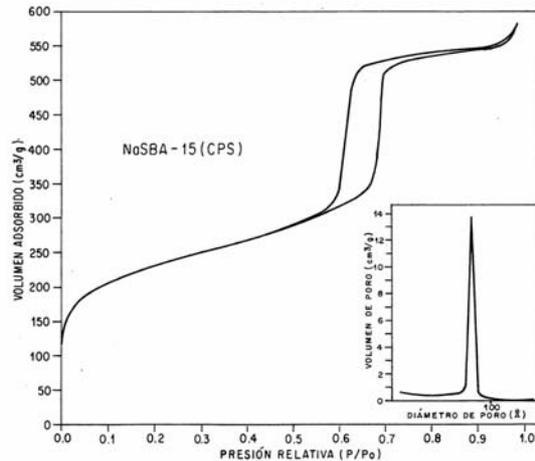


Figura 5. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ y distribución de diámetro de poro de la muestra NaSBA-15(CPS).

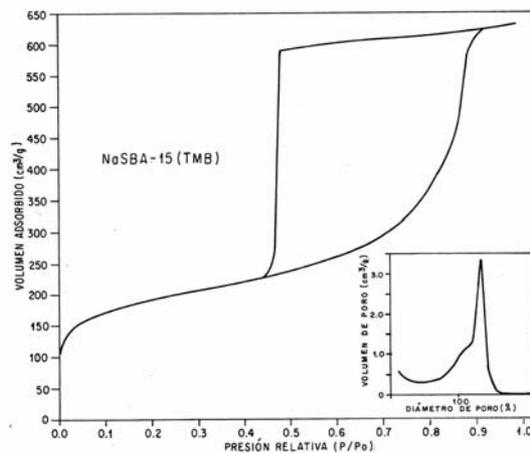


Figura 6. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ y distribución de diámetro de poro de la muestra NaSBA-15(TMB).

La densidad promedio de pared, ρ_w , calculada a partir de la ecuación 3, es efectivamente más baja que la de la sílice amorfa, debido a la presencia de microporos. De acuerdo con los valores estimados de ρ_w (tabla 1), se observa que la muestra preparada a partir de TEOS posee mayor densidad de pared. En las muestras con silicato de sodio, el aumento de la temperatura de síntesis a 120 °C incrementa el valor de ρ_w en relación con la muestra preparada a 40 °C. Es-

tos resultados coinciden con los reportados por Galernau et ál. (18). Las muestras NaSBA-15(PHT) y NaSBA-15(TMB) tienen menores valores de ρ_w .

Los valores de área superficial específica determinada por la ecuación BET, S_{BET} , reportados en la tabla 1, están alrededor de 600 m²/g para las muestras sintetizadas con silicato de sodio a 40 °C y 120 °C. Estos valores son comparables al obtenido para la muestra SBA-15(T). Un incremento a 812 m²/g es ob-

servado para el sólido obtenido con tratamiento postsíntesis. La incorporación de TMB no aumenta significativamente el área superficial específica del sólido.

Conclusiones

El silicato de sodio de VENESIL es una fuente de silicio adecuada para la preparación de sílices SBA-15 y con él se obtienen sólidos de gran volumen poroso, alta área superficial, buen ordenamiento estructural, estrecha distribución de poros y espesor de pared adecuado. Las variaciones en la síntesis ocasionan cambios en las propiedades de las sílices mesoporosas, de acuerdo con lo reportado para la fuente de silicio más usada, como lo es el TEOS. La menor densidad de pared obtenida para las muestras preparadas con silicato de sodio puede ser una desventaja; sin embargo, este parámetro puede ser modificado variando las condiciones de síntesis.

Agradecimiento

Este estudio fue financiado por los proyectos S1-2000000530 del Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (Fonacit), P. G. 03-12-5419/2004 y Ayudas de Investigación del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) de la Universidad Central de Venezuela (UCV). Agradecemos a la Licenciada Mariam Salazar por los análisis de las isotermas de adsorción.

Referencias bibliográficas

1. KRESGE C.T., LEONOWICZ M.E., ROTH W.J., VARTULI J.C., BECK J.S. *Nature*. 359: 710-712, 1992.
2. BECK J.S., VARTULI J.C., ROTH W.J., LEONOWICZ M.E., KRESGE C.T., SMITH K.D., CHU C.T.-W., OLSON D.H., SHEPPARD E.W., MCCULLEN S.B., HIGGINGS J.B., SCHLENKER J.L. *J. Am. Chem. Soc.* 114: 10834-10843, 1992.
3. HUO Q., MARGOLESE D., STUCKY G.D. *Chem. Mater.* 8: 1147-1160, 1996.
4. OGAWA M. *Chem. Commun.* 10: 1149-1150, 1996.
5. ZHAO D., FENG J., HUO Q., MELOSH N., FREDRICKSON G.H., CHMELKA B.F., STUCKY G.D. *Science*. 279:548-552, 1998.
6. YANG P., ZHAO D., MARGOLESE D., CHMELKA B.F., STUCKY G. *Nature*. 396:152-155, 1998.
7. CUI X., ZIN W-CH., CHO W-J., HA CH-S. *Materials Letters* 59: 2257-2261, 2005.
8. RYOO R., KO C.H., KRUNK M., ANTO V. *J. Phys. Chem.* 104: 11465-11471, 2000.
9. CELER E.B., JARONIEC M. *J. Am. Chem. Soc.* 128: 14408-14414, 2006.
10. NEWALKAR B., KOMARNENI S., KATSUKI H. *Chem. Commun.* 2389-2390, 2000.
11. YANG CH., ZIBROWIUS B., SCHUTH F. *Chem. Commun.* 1772-1773, 2003.
12. FULVIO P.F., PIKUS S., JARONIEC M. *J. of Colloidal and Interface Science* 287: 717-720, 2005.
13. CHOI M., HEO W., KLEITZ F., RYOO R. *Chem. Commun.* 1340-1341, 2003.
14. MAN KIM J., STUCKY G.D. *Chem. Commun.* 1159-1160, 2000.
15. WANG Y., NOGUCHI M., TAKAHASHI Y., OHTSUKA Y. *Catal. Today* 68: 3-9, 2001.
16. GREGG S.J., SING K.S. *Adsorption surface area and porosity*. Academic Press, London and New York, pp. 121-194, 1967.
17. MIYAZAWA K., INAGAKI S. *Chem. Commun.* 2121-2122, 2000.
18. GALARNEAU A., CAMBON H., DI RENZO F., FAJULA F. *Langmuir*. 17: 8328-8335, 2001.
19. SONWAN C.G., LUDOVIC P. *J. of Mol. Catal.* 238: 135-137, 2005.
20. JANSSEN J.A., VAN DER VOORT P., KOSTER A.J., DE JONG K.P. *Chem. Commun.* 1632-1633, 2002.
21. LEOFANTI G., PADOVAN M., TOZZOLA G., VENTURELLI B. *Catal. Today*. 41: 207-219, 1998.