

## ANÁLISIS DE LA NATURALEZA, PROPORCIÓN Y FUERZA ÁCIDA DE MATERIALES MESOPOROSOS. EVALUACIÓN CATALÍTICA

**Dra. Eliana G. Vaschetto**, Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET),  
Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Córdoba,  
elivaschetto@hotmail.com

**María Candelaria Gómez**, Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET),  
Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Córdoba,  
m.cande.gomez@gmail.com

**Dra. Sandra Casuscelli**, Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET),  
Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Córdoba, correo  
scasuscelli@frc.utn.edu.ar

**Dra. Griselda Eimer**, Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET),  
Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Córdoba, correo  
geimer@frc.utn.edu.ar

**Resumen**— Dentro de la nanotecnología se encuentran los materiales mesoporosos que presentan la capacidad de ensamblar y organizar componentes inorgánicos y orgánicos en un material único. Estos materiales son potenciales candidatos para una gran variedad de aplicaciones, particularmente, el arreglo hexagonal MCM-41 ofrece oportunidades para ser usados como “estructuras soportes” permitiendo la preparación de nuevos materiales. Así, en este trabajo, se sintetizaron nanocatalizadores MCM-41 “vía convencional” con Aluminio y Boro. Se logró la incorporación del heteroátomo en la red que condujo a la formación de silanoles nido. Estudios manifestaron una acidez de Brønsted muy débil para el caso de los materiales con Al y moderada para los materiales con B. Se sintetizaron también materiales mesoporosos “vía precursores zeolíticos”, demostrándose que la presencia de dominios zeolíticos origina una mayor fuerza ácida. Se compararon las propiedades estructurales y la naturaleza, proporción y fuerza de los sitios ácidos. Se evaluaron estos materiales en la Reacción de Beckmann y se encontró que sólidos con gran proporción de sitios ácidos y acidez de Brønsted débil producen una alta selectividad a Caprolactama y materiales con sitios de acidez fuerte provocan una mayor conversión de ciclohexanona oxima y gran variedad de productos. De este modo, fue posible generar catalizadores con sitios activos en un cierto rango de fuerza ácida para obtener diferentes productos de interés.

**Palabras clave**— *Fuerza ácida, Materiales mesoporosos, Nanotecnología.*

### 1. Introducción

El diseño de catalizadores, inicialmente involucró la manipulación de las propiedades físicas de los materiales porosos que servían de soporte y/o a la distribución de especies catalíticamente activas sobre el soporte. Posteriormente se trató de examinar el fenómeno, pensando en la formulación de catalizadores útiles para fines determinados y así surgió el diseño a medida de nanomateriales.

Dentro de la nanotecnología se encuentran los materiales mesoporosos que presentan la capacidad de ensamblar y organizar componentes inorgánicos, orgánicos e incluso biológicos

en un material único. Los materiales mesoporosos son potenciales candidatos para una gran variedad de aplicaciones, particularmente, el arreglo hexagonal MCM-41 ofrece oportunidades para ser usados como “estructuras soportes” permitiendo la preparación de nuevos materiales [1,2]. Mediante la *síntesis convencional* y utilizando elementos como Ga, Ti, V, Al o B [3,4], se observó que las propiedades catalíticas de los materiales MCM-41 mejoraban. Por otra parte, a los efectos de introducir algún orden estructural y mejorar las funciones ácidas de mesoestructuras, se han explorado también rutas de *síntesis no convencionales*, obteniéndose mezclas micro-mesoporosos [5].

De esta manera, en este trabajo se sintetizaron y caracterizaron catalizadores mesoestructurados por “*vía convencional*” y por “*vía precursores zeolíticos*” modificados con Aluminio y Boro. La incorporación del heteroátomo en la estructura silíceo se ha implementado con el fin de analizar las propiedades estructurales y la naturaleza, origen, proporción y fuerza de los sitios ácidos generados en las distintas estructuras [6]. Además se evaluaron catalíticamente los sólidos en la Reacción de Beckmann en fase vapor. El producto principal es la  $\epsilon$ -Caprolactama, monómero del Nylon 6 (entre otros productos de importancia) que comercialmente implica el reordenamiento de ciclohexanona oxima en fase líquida empleando ácido sulfúrico concentrado como catalizador, siendo cuestionable tanto ecológica como económicamente. Por ello surge la necesidad de remplazar este catalizador líquido por otro material. Así, entre los sólidos propuestos aparecen los MCM-41 como muy atractivos debido a sus características.

## **2. Materiales y Métodos**

### **2.1 Síntesis de materiales**

El material mesoporoso sintetizado vía tradicional, sustituido con Al se sintetizó usando tetraetoxisilano (TEOS) y aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ) como fuentes de Si y Al respectivamente (relación molar inicial Si/Al= 20), bromuro de cetiltrimetil amonio (CTABr) como surfactante e hidróxido de sodio (NaOH) para la hidrólisis y ajuste del pH. El material fue identificado como Al-M(20) [7]. El sólido mesoporoso con B se sintetizó de la misma manera que con Al, solo que usando ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) como fuente de B (Si/B= 20) e hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) para la hidrólisis y ajuste del pH. El material fue identificado como B-M(20) [8]. El catalizador vía precursores zeolíticos sustituido con Al se sintetizó usando TEOS y  $\text{NaAlO}_2$  como fuentes de Si y Al (Si/Al= 20), hidróxido de tetrapropil amonio (TPA) como surfactante de la fase zeolítica y CTABr como surfactante de la fase mesoporosa. El material fue identificado como Al-MP(20).

### **2.2 Caracterización de los materiales**

Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX: difractómetro Philips PW 3830 en el intervalo de  $2\theta$  de  $1,5^\circ$  a  $35^\circ$ ), área específica (Chemisorb pulso por punto único en  $P/P_0= 0,3$  mediante método BET), Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES-VARIAN), Infrarrojo (IR-TF: JASCO 5300) y acidez por adsorción-desorción de piridina (IR-TF- Py).

### **2.3 Evaluación catalítica**

Los materiales sintetizados fueron evaluados catalíticamente en la reacción de Beckmann, en un reactor de lecho fijo situado en un horno a  $320^\circ\text{C}$ . Se alimentó una solución de Ciclohexanona Oxima (CHO) en 1-hexanol al 10% p/p y se utilizó un tiempo de contacto de  $W/F= 40$  g/mol (g de catalizador sobre la velocidad de alimentación de CHO). Las muestras

de reacción fueron analizadas por cromatografía gaseosa utilizando un equipo Perkin Elmer-Clarus 500 con columna capilar (ZB-1).

### 3. Resultados y Discusión

La Figura 1A muestra los difractogramas de RX a bajo ángulo de los catalizadores sintetizados. En todos los casos se observa un patrón de difracción característico de los materiales MCM-41. Este ordenamiento es evidenciado por la presencia de picos de difracción correspondientes a los planos (100), (110) y (200) lo cual indica un ordenamiento hexagonal de largo alcance en la estructura mesoporosa [9]. Estos resultados son consistentes con los altos valores de área superficial obtenidos (Tabla 1). En la Figura 1B se aprecian los difractogramas a alto ángulo, donde es evidente que para el material Al-MP(20) se pudo observar señales correspondientes a la fase microporosa ( $2\theta \sim 12-15$  y  $20-25$ ), característicos de los materiales zeolíticos [10], lográndose así una estructura mesoporosa con precursores zeolíticos.

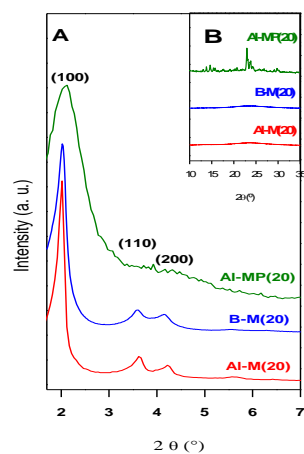


Figura 1. DRX.

Fuente: elaboración propia.

Posteriormente los sólidos fueron caracterizados por espectroscopía de IR-TF en el rango de  $400-1600\text{ cm}^{-1}$ . En todos los espectros arrojados, se observaron las principales bandas descritas en la literatura para MCM-41 ( $1081$  y  $1243\text{ cm}^{-1}$  asociadas a modos de estiramiento asimétrico interno y externo del enlace Si-O, y a  $800$  y  $458\text{ cm}^{-1}$  asignadas al estiramiento simétrico y flexión de los enlaces Si-O) [11]. Además, se visualizó una banda a aproximadamente a  $960\text{ cm}^{-1}$ , característica del heteroátomo (Al o B) incorporado en la estructura. Frecuentemente esta última banda se solapa a aquella asignada a los silanoles, sin embargo, al contrastar las muestras con la de una matriz pura se encontró que la banda incrementa con el uso de Al o B en la síntesis del material, lo cual evidencia la presencia del heteroátomo en la red mesoporosa. La banda a  $960\text{ cm}^{-1}$ , claramente visible en todos los espectros, puede ser interpretada en términos del solapamiento de la vibración del estiramiento Si-O tanto en los grupos de Si-O-H como en Si-O-Al o Si-O-B. Así, en la Figura 2 se observa como la columna correspondiente a la banda  $960\text{ cm}^{-1}$  (columna roja representada como Área) sigue el orden Al-M(20)>B-M(20)>Al-MP(20). Esto coincide con la cantidad de heteroátomo en la estructura, calculado mediante ICP (columna azul). Además, con el fin de detectar la presencia de grupos silanoles en la superficie de los materiales, también se analizaron los espectros de IR-TF en el rango de hidroxilo ( $3000-3800\text{ cm}^{-1}$ ). Se conoce que pueden existir varios tipos de grupos silanoles superficiales con diferentes propiedades ácidas: terminales, geminales, vecinales y nidos [12]. Todos los espectros de

nuestras muestras exhibieron señales a aproximadamente  $3700\text{ cm}^{-1}$  y a  $3590\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo con la literatura [12] estas dos contribuciones podrían ser asignadas a grupos silanoles terminales/vecinales y nidos respectivamente. Así, es posible observar también en la Figura 2 que la proporción de silanoles nido, señal a  $3590\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  (columna verde, representada como Área), es mayor para el material Al-M(20), resultando en un aumento de defectos estructurales, le sigue B-M(20) y en menor proporción el catalizador Al-MP(20) de estructura mesoporosa con precursores zeolíticos.

Observando en conjunto las columnas de la Figura 2, todas presentan la misma tendencia: a mayor contenido del heteroátomo en la estructura, mayor incorporación de éste a la red y mayor proporción de silanoles nido. Así, se puede sugerir que la generación de estos silanoles es ocasionada por la incorporación del heteroátomo en la estructura.

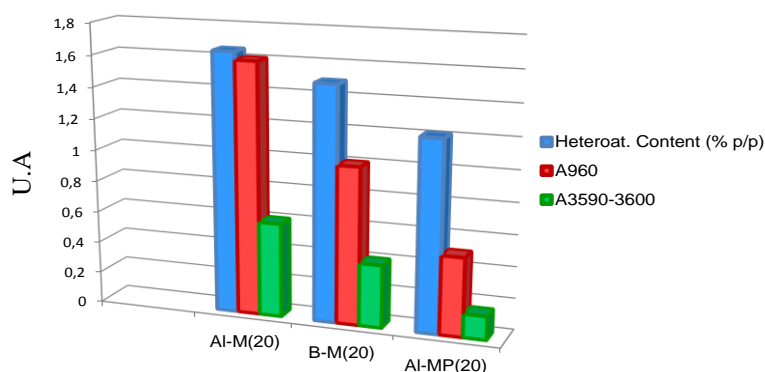


Figura 2. IR-TF

Fuente: elaboración propia.

Posteriormente, analizando los espectros bajo la técnica de quimisorción de piridina seguida de estudios de IR-TF, se observan las bandas características de estos materiales a  $1597$  y  $1447\text{ cm}^{-1}$  (correspondientes a la superposición de dos contribuciones, Py enlazada a hidrógeno y a sitios de Lewis). Por otra parte, la banda a  $1632\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a piridina interactuando con sitios ácidos de Brønsted, ésta es interesante de analizar ya que varía dependiendo del material. Como se observa en la Figura 3, las columnas correspondientes a la desorción de Py a  $25^\circ\text{C}$ , áreas bajo la curva de la señal a  $1632\text{ cm}^{-1}$ , (columnas violetas), decrecen en el sentido Al-M(20)>B-M(20)>Al-MP(20), lo que indicaría la mayor proporción de sitios ácidos (silanoles nido en defectos estructurales) para el sólido Al-M(20) con respecto a las otras dos muestras [21, 22]. Esta acidez a su vez es de carácter débil, pudiéndose confirmar esto en la desorción de piridina a temperaturas de  $200^\circ\text{C}$  (Figura 3 columna rosa), ya que la banda a  $1632\text{ cm}^{-1}$  tiende a desaparecer en la muestra Al-M(20). Para el caso del material con Boro en la desorción de Py a  $200^\circ\text{C}$ , la banda a  $1632\text{ cm}^{-1}$  es levemente más intensa que para Al-M(20), lo que reflejaría una acidez moderada. Finalmente la muestra Al-MP(20) presenta una mayor fuerza ácida que el resto de los materiales sintetizados, destacándose la banda a  $1632\text{ cm}^{-1}$ , evidenciando este hecho sitios ácidos fuertes que retienen Py hasta  $200^\circ\text{C}$ .

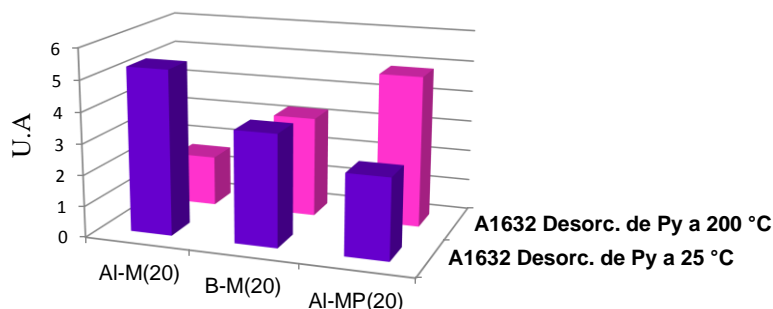


Figura 3. IR-TF- Py.  
Fuente: elaboración propia.

Con estos resultados, se puede inferir que el material netamente mesoporoso Al-M(20) posee mayor proporción de sitios ácidos, pero son muy débiles. En cuanto al material meso-microporoso Al-MP(20) es el que presentó menor proporción de sitios, pero de gran fuerza ácida, demostrándose que la presencia de dominios zeolíticos origina una mayor fuerza ácida, y el material con B presentó un comportamiento intermedio a estos dos sólidos.

A modo comparativo, se sintetizó el material MCM-41 puro [13], el cual evidenció por IR-TF menor cantidad de silanoles nido y acidez más débil, con respecto a los materiales estudiados en este trabajo. La caracterización de este material fue publicada por Vaschetto y col. [13].

La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación catalítica de los materiales sintetizados sobre la conversión de CHO y rendimientos a productos.

Tabla 1. Resultados evaluación Catalítica.

Muestra	Área (m <sup>2</sup> /g)	Conversión CHO (mol %)	Rendimiento e-C (mol %)	Rendimiento CH (mol %)	Rendimiento otros (mol %)
Al-M(20)	1242	60	60	0	0
B-M(20)	819	53.95	44.24	9.7	0
Al-MP(20)	1176	73.6	50.1	12.8	10.7

Fuente: elaboración propia.

La  $\epsilon$ -Caprolactama (precursor del nylon 6) es el producto principal y le siguen: ciclohexanona, 5-hexenonitrilo, anilina, ciclohexenona y hexanonitrilo [14] como fue reportado por Vaschetto y col., donde se muestra el mecanismo de reacción [15]. Como se puede observar, cuando aumenta la fuerza de los sitios ácidos en el orden Al-MP(20)>B-M(20)>Al-M(20), aumenta la cantidad de productos de reacción. Así, el material con estructura mesoporosa y dominios zeolíticos, Al-MP(20), mostró mayor conversión de CHO y mayor generación de diversos productos. Así, si se desea obtener esta variedad de productos, el material micro mesoporoso sería recomendable. Por otra parte, cabe destacar que utilizando el catalizador Al-M(20) la selectividad a  $\epsilon$ -Caprolactama es del 100%; este material exhibió la mayor proporción de sitios ácidos, pero sumamente débiles, asociados a los silanoles nido y a la incorporación del heteroátomo. Si lo que se desea es obtener como único producto el precursor del nylon 6, éste es un catalizador muy prometedor, utilizando condiciones de reacción suaves. Por otra parte, evaluando el material silíceo puro, no se obtuvieron resultados catalíticos, la conversión de ciclohexanona oxima fue de 0%, demostrando esto la necesidad de introducir un heteroátomo en la red para conseguir que la reacción ocurra, además de la acidez otorgada por el método de síntesis y tipo de elemento incorporado.

Finalmente se propone que, se pueden diseñar catalizadores dependiendo de los productos que se deseen obtener: “sólidos con gran proporción de sitios ácidos y acidez de Brønsted débil”, lográndose una alta selectividad para esta reacción, o “materiales con sitios de acidez fuerte” para lograr mayor conversión del reactivo y obtener mayor variedad de productos.

#### **4. Conclusiones y recomendaciones**

Se sintetizaron exitosamente nanomateriales mesoporosos por “vía convencional” y por “vía precursores zeolíticos” con Aluminio y Boro. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: DRX, área específica, ICP-OES, IR-TF y acidez por adsorción-desorción de piridina. Se compararon las propiedades estructurales y la naturaleza, origen, proporción y fuerza de los sitios ácidos generados en las estructuras. Se encontró que la proporción de silanoles nidos disminuye en el orden Al-M(20)>B-M(20)>Al-MP(20), resultando en un aumento de defectos estructurales, lo que indicaría además la mayor proporción de sitios ácidos en ese mismo orden. Esta acidez a su vez se comprobó que es de carácter débil para los catalizadores Al-M(20), moderada para los B-M(20) y fuerte para los Al-MP(20), demostrándose que la presencia de dominios zeolíticos origina una mayor fuerza ácida.

Se evaluaron estos materiales en la Reacción de Beckmann en fase vapor. Se encontró que la distribución de los productos de reacción está íntimamente influenciada por la fuerza ácida de los materiales. Una menor fuerza ácida favorecería la reacción selectiva de obtención de  $\epsilon$ -Caprolactama y un aumento en la fuerza ácida incrementaría la conversión del reactivo promoviendo la formación de diversos productos. Sin embargo, todos los productos de reacción tienen aplicaciones industriales muy relevantes. Dependiendo de los resultados que se deseen obtener, sería como diseñar el catalizador “con más o menos fuerza ácida”. De este modo, fue posible generar catalizadores con sitios activos en un cierto rango de fuerza ácida (dependiendo de su síntesis) para obtener diferentes productos de interés.

#### **5. Referencias**

- [1] MOLLER K., BEIN T., (1998). *Inclusion Chemistry in Periodic Mesoporous Hosts*. Chem. Mater. 10 2950- 2963.
- [2] CHEN C., XIAO S., DAVIS M., (1995). *Studies on ordered mesoporous materials III. Comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite*. Microporous Mater. 4 1-20.
- [3] REDDY K., SONG C., (1996). *Synthesis of mesoporous molecular sieves: influence of aluminum source on Al incorporation in MCM-41*. Catal. Lett. 36 103-109.
- [4] CHENITE A., LE PAGE Y., SAYARI A., (1995). *Direct TEM Imaging of Tubules in Calcined MCM-41 Type Mesoporous Materials*. Chem. Mater. 7 1015-1019.
- [5] PÉREZ-PARIENTE J., DÍAZ I., AGÚNDEZ J., (2005). *Organising disordered matter: strategies for ordering the network of mesoporous materials*. C.R. Chimie 8 569-578.
- [6] TANEV P., CHIBWE M., PINNAVAIA T., (1994). *Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds*. Nature 368 321-323.
- [7] VASCHETTO E., MONTI G., HERRERO E., CASUSCELLI S., EIMER G., (2013). *Influence of the synthesis conditions on the physicochemical properties and acidity of Al-MCM-41 as catalysts for the cyclohexanone oxime rearrangement*. Appl.Catal. A. 453 39-402.

- [8] VASCHETTO E., PECCHI G., CASUSCELLI S., EIMER G., (2018). *Influence of the synthesis conditions on the incorporation of B and the acidity in B-MCM-41 materials*. Microporous and Mesoporous Materials. 258 269-276.
- [9] DO Y., KIM J., PARK J., PARK S., HONG S., SUH C., LEE G., (2005). *Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol on Ti-containing MCM-41*. Catal.Today 101 299-305.
- [10] EIMER G., DÍAZ I., SASTRE E., CASUSCELLI S., CRIVELLO M., HERRERO E., PEREZ-PARIENTE J. (2008). *Mesoporous titanosilicates synthesized from TS-1 precursors with enhanced catalytic activity in the  $\alpha$ -pinene selective oxidation*. Appl. Catal. A 343 77–86.
- [11] EIMER G., CASUSCELLI S., GHIONE G., CRIVELLO M., HERRERO E., (2006). *Synthesis, characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts*. Appl. Catal. A 298 232–242.
- [12] ICHIHASHI H., TECHN SC. (2002). *Catal Series Studies in Surface Science and Catalysis*, 73–79.
- [13] VASCHETTO E., FERNANDEZ J., CASUSCELLI S., EIMER G. (2013) *Selectively Obtaining  $\epsilon$ -Caprolactam from Cyclohexanone Oxime Over Al-MCM-41 Catalysts*. Catal. Lett. 333–338.
- [14] KO A., HUNG C., CHEN C., OUYANG K., (2001). *Mesoporous molecular sieve Al-MCM-41 as a novel catalyst for vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime*. Catal. Lett. 71 219.
- [15] VASCHETTO E., CASUSCELLI S., EIMER G. (2019) *Acidity versus catalytic activity in bi-structured nanomaterials*. Microporous and Mesoporous Materials 268 170–177.