

Nanomateriales sintetizados con Al y B con variación del carácter ácido.

E. Vaschetto^(a), C. Gomez^(a), M. Sicardi^(a), R. Dinamarca^(b), G. Pecchi^(b), S. Casuscelli^(a), G. Eimer^(a).

(a) Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba,
Maestro López y Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, CP: 5016 Córdoba, Argentina.
(b) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Casilla160-C, Concepción, Chile.

Eliana Vaschetto: elivaschetto@hotmail.com

Uno de los campos que más contribuirá a los desarrollos científicos y tecnológicos a lo largo del siglo XXI es la nanotecnología. Dentro de esta área, los materiales mesoporosos presentan la capacidad de ensamblar y organizar componentes inorgánicos, orgánicos e incluso biológicos en un material único. Estas características representan una dirección interesante para el desarrollo de materiales innovadores que puedan presentar una amplia gama de nuevas propiedades.

Los materiales mesoporosos son potenciales candidatos para una gran variedad de aplicaciones [1-3]; particularmente, el arreglo hexagonal MCM-41 ofrece únicas oportunidades para ser usados como "estructuras soportes" permitiendo la preparación de nuevos materiales [4-7]. Si bien los MCM-41 silíceos cuando se encuentran puros tienen limitadas aplicaciones, la sustitución isomórfica del Si con distintos heteroátomos ha permitido que estas nanoestructuras presenten importantes actividades en diversas reacciones de interés. En este contexto la estructura MCM-41 modificada con heteroátomos permite alcanzar una alta dispersión de las especies activas [8] y además adquirir carácter ácido de fuerza variable dependiendo de la fuente del metal utilizado y del método de síntesis. De esta manera, propiedades únicas, que no se dan en sistemas catalíticos normales, pueden ser observadas en estas estructuras.

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron catalizadores mesoestructurados por vía convencional y materiales mesoporosos a partir de precursores zeolíticos. En primer lugar se obtuvieron materiales sintetizados por "vía convencional" (Fig. 1) modificados con Aluminio y Boro mediante incorporación directa del heteroátomo en el gel de síntesis.



Figura 1. Síntesis de nanomateriales por "vía convencional", modificados con Al o B.

Se lograron estructuras del tipo Al-MCM-41^[9] y B-MCM-41^[10], con un arreglo hexagonal de canales unidimensionales altamente ordenado, las cuales presentaron elevados valores de área específica y alta regularidad estructural evidenciada por TEM (Fig. 3:A-B) y DRX. El procedimiento de síntesis empleado permitió la incorporación del heteroátomo en la red evidenciada por IR-TF. Esta incorporación condujo a la formación de silanoles nido en sitios de defectos estructurales, evidenciada por IR-TF ^[9,10]. Estudios deadsorción-desorción de piridina seguidos por IR-TF permitieron identificar una acidez de Brønsted muy débil para el caso de los materiales con Al y una acidez moderada para los materiales con B, asociada a estos silanoles nido. También se sintetizaron materiales mesoporosos "vía precursores zeolíticos" (Fig 2), se demostró que el tratamiento hidrotérmico del gel final favoreció la formación de dominios zeolíticos.





Figura 2. Síntesis de nanomateriales a partir de "precursores zeolíticos" modificados con Al.

Además, se comprobó que los dominios zeolíticos originan una mayor fuerza ácida asociada a los hidroxilos de los silanoles nido (corroborada por adsorción-desorción de piridina seguida por IR-TF).

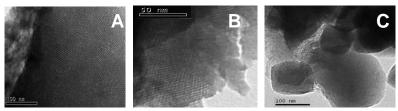


Figura 3. TEM: A) Al-MCM-41, B) B-MCM-41, C) Al-MCM a partir de precursores

Por TEM (Fig. 3C) se observa una mesoporosidad menos definida sumada a la presencia de cristales típicos de estructuras zeolíticas. Comparando los materiales, se encontró que la proporción de silanoles nidos aumenta en el orden Al-MCM-41>B-MCM-41>Al-MCM a partir de precursores, resultando en un aumento de defectos estructurales, lo que indicaría además la mayor proporción de sitios ácidos en ese mismo orden. Finalmente se analizaron las propiedades estructurales y la naturaleza, origen, proporción y fuerza de los sitios ácidos generados en las distintas estructuras. Se comprobó que la acidez de los distintos nanomateriales fue de carácter débil para los Al-MCM-41, si bien estos presentaban la mayor proporción, moderada para los B-MCM-41 y fuerte para los sintetizados con precursores zeolíticos, evidenciado por adsorción-desorción de piridina seguida por IR-TF.

De esta manera se pudieron generar materiales con sitios de fuerza ácida variable como potenciales catalizadores para procesos catalíticos que requieran distintos grados de acidez.

Palabras claves: Nanomateriales, Síntesis, Acidez.

Área de interés: Área 2, Materiales y Manufactura: 8 Nanomateriales.

Tipo de presentación: Oral () Poster (X)

Referencias:

- [1] Schüth F., Schmidt W. (2002). Adv. Mater. (14) 629-638.
- [2] Conesa T, Campelo J.M., Luna B, Marinas J.M., Romero A.A. (2007). Appl. Catal. B (70) 567-576.
- [3] Conesa T., Hidalgo J.M, Luque R., Campelo J.M., Romero A.A. (2006). Appl. Catal. A (299) 224-234.
- [4] Moller K., Bein T. (1998). Chem. Mater. (10) 2950-2963.
- [5] Kresge C., Leonowicz M., Roth W., Vartuli J., Beck J. (1992). Nature (359) 710-712.
- [6] Chen C., Xiao S., Davis M. (1995). Microporous Mater. (4) 1-20.
- [7] Inagaki S., Koiwai A., Suzuki N., Fukushima Y., Kuroda K. (1996) Bull Chem. Soc. Jpn. (69) 1449-1457.
- [8] Wang X., Lian W., Fu X., Basset J., Lefebvre F. (2006). J. Catal. (238) 13-20.
- [9] Vaschetto E., Monti G., Herrero E., Casuscelli S., Eimer G. (2013). Appl. Catal. A. (453) 391-402.
- [10] Vaschetto E., Pecchi G., Casuscelli S., Eimer G. http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso. 2016.06.039.