

# ISOTERMA DE ADSORCIÓN SBA-15

Mauro Diaz, Juan Barbosa <sup>†</sup>

Departamento de Química., <sup>†</sup>Departamento de Física. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.

**ABSTRACT:** El presente documento contiene los espectros de impedancia para soluciones 0,1 M, 0,5 M y 1,0 de perclorato de litio en agua, 0,1 M de sulfato de sodio en agua y 0,1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, para potenciales de 0,0 V y 0,3 V. Los cuales fueron obtenidos usando un sistema de tres electrodos de oro, platino y Ag/AgCl<sub>2</sub>. Se muestra el efecto de la activación electroquímica del electrodo de oro, junto con los valores de un circuito ideal propuesto.

## ■ INTRODUCCIÓN

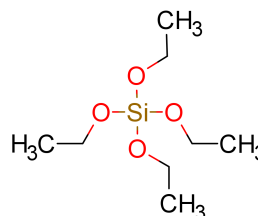
Los materiales mesoporosos son aquellos que presentan poros con tamaños entre los 20 Å y 500 Å [1], los mismos han sido ampliamente estudiados por su demanda en reacciones y separaciones de compuestos de alto peso molecular [2]. Los materiales mesoporosos se obtienen a partir de variedad de compuestos, siendo los más comunes aquellos de sílica y alúmina [3]. Existen además algunos ejemplos de óxidos de metales de transición como el niobio, tantalio, titanio, y zirconio [3, 4, 5, 6]. En particular, las sílicas porosas presentan propiedades importantes como resistencia mecánica, área superficial y tamaño del poro uniforme. Los mayores exponentes de los compuestos mesoporosos basados en el silicio son el MCM-41, sintetizado en 1992 por Mobil Corporation con una geometría unidimensional cilíndrica [2]. Por otro lado la SBA-15 (*tipo de material Amorfo Santa Barbara* del inglés *Santa Barbara Amorphous type material*), sintetizada en 1997 en la Universidad de California en Santa Barbara, es un tipo de material mesoporoso con poros de tamaños entre 46 y 300 Å y geometría bidimensional hexonal [2].

Debido a la escala de las nanopartículas, se han desarrollado una gran variedad de condiciones para explorar el direccionamiento estructural que presentan las interacciones electroestáticas, puentes de hidrógeno y van der Waals, en la síntesis de compuestos mesoporosos [2]. En el caso del MCM-41 y la SBA-15, para el primero se hace uso de surfactantes catiónicos, mientras que para la segunda se usan no iónicos [2]. Para la preparación de la SBA-15 es posible usar gran variedad de tensoactivos, los cuales le agregan diferentes propiedades al sólido obtenido. A pesar que un único surfactante es suficiente, los mejores resultados son obtenidos usando una com-

binación de dos tensoactivos conocida como Pluronic 123, el cual consiste en una cadena polimérica de tres bloques de copolímeros (Ecuación 1): óxido de polietileno (EO), óxido de polipropileno (PO), y nuevamente óxido de polietileno (EO). Los surfactantes anteriores hacen parte de una familia de tensoactivos muy usados en la emulsificación, solubilización, lubricación, además de ser usados como espumantes y farmacéuticos [2].

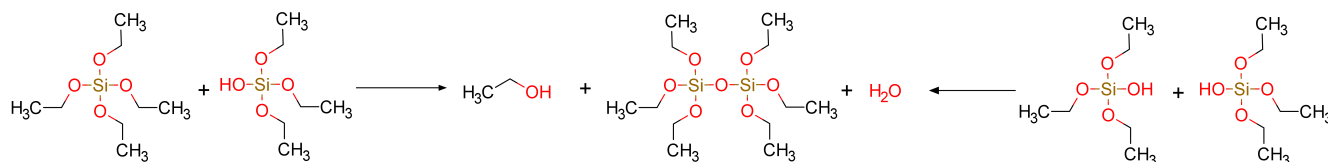


El procedimiento general para la obtención de compuestos mesoporosos es la formación de miscelas, la polimerización y crecimiento de la red estructural, y posterior calcinación con el objetivo de eliminar el surfactante y restos de disolvente en la estructura porosa. En la síntesis de la estructura mesoporosa mostrada en el presente documento se hace uso de tetraetil ortosilicato (TEOS) como fuente de silicio para la formación de la red estructural, Pluronic 123 como surfactante para la formación de miscelas, siguiendo la síntesis de Zhao [2].



**Esquema 1.** Estructura del tetraetil ortosilicato.

La caracterización de los compuestos mesoporosos incluye gran variedad de técnicas, entre las que se encuentran: microscópicas, espectroscópicas, adsorptivas, termogravimétricas y termodinámicas [7]. Las técnicas de microscopía electrónica son el barrido electrónico (SEM) y de transferencia electrónica (TEM), la primera



**Esquema 2.** Formación de una red estructural. De izquierda a derecha la condensación con salida de etanol, y de derecha a izquierda condensación de agua.

se usa con el objetivo de observar la superficie de las nanopartículas y la segunda la estructura interna, que da información sobre la porosidad de las mismas. La Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX) permite determinar la relación silicio-otros elementos en una muestra de SBA-15, y la resonancia magnética nuclear usando el ángulo mágico para el  $^{29}\text{Si}$ , permite obtener información sobre los distintos ambientes químicos del silicio en la muestra [2]. La capacidad de adsorción de un material se cuantifica usando isotermas de adsorción. Los termogramas de una muestra permiten conocer la composición de la misma en función de la temperatura. Finalmente los análisis termodinámicos permiten conocer entalpías, y estados químicos o físicos de la muestra [7].

Las isotermas de adsorción se realizan con nitrógeno líquido y gaseoso para controlar la temperatura y presión a lo largo del experimento. Para una presión determinada se mide el volumen de nitrógeno obtenido luego de pasar sobre la muestra, dado que se conoce el volumen total introducido es posible calcular el volumen adsorbido por el material. La información obtenida se relaciona con la teoría de Brunauer–Emmett–Teller (BET), la cual da cuenta del proceso de adsorción y desorción usando como hipótesis: que las moléculas de un gas pueden ser físicamente adsorbidas por una capa de un sólido indefinidamente, no existe ninguna interacción entre las capas del sólido, y los gases se comportan como gases ideales. La teoría BET permite calcular el área superficial de un compuesto mesoporoso.

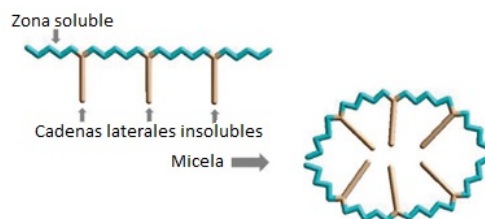
## SECCIÓN EXPERIMENTAL

La isoterma obtenida se obtiene usando el equipo Autosorb iQ de Quantachrome Instruments, el cual se encuentra en el grupo de Sólidos Porosos y Calorimetría. Es de resaltar que este instrumento es capaz de medir volúmenes de nitrógeno en el rango de presiones relativas ( $P/P_0$ ) de 0.001 a 1.000, además de incorporar un espectrómetro de masas.

Usando una celda especial se cuantifica la masa de la celda, y se adicionan desde 50 a 200 mg de muestra, de-

pendiendo de la porosidad de la misma. Posteriormente tiene lugar la desgasificación de la muestra, la cual dura cerca de 8 horas, y se usa una rampa de calentamiento que en su punto máximo puede superar los 300 °C. Posteriormente se pesa nuevamente la celda con muestra y conociendo la masa de muestra desgasificada se procede a realizar la isoterma de adsorción. Esta consiste en fijar un número de valores de  $P/P_0$ , en los cuales se desea tomar una medida de adsorción, para este caso particular se usaron 68 puntos. Usando la cantidad mínima de helio el sistema mide el volumen de las tuberías y posteriormente inicia su análisis.

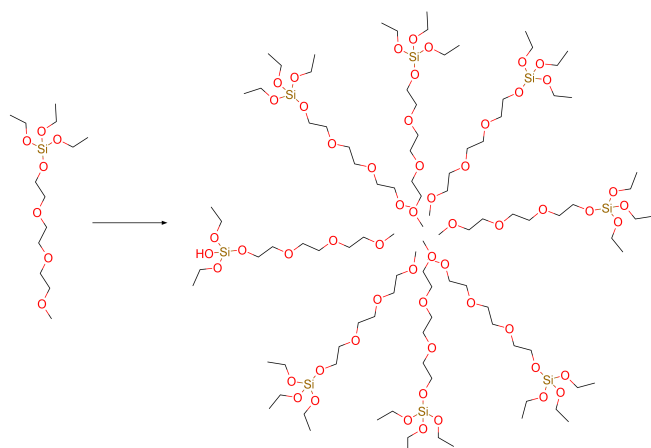
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 1.** Formación de micelas por el copolímero Pluronic 123. Modificado de [8].

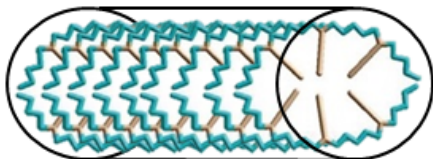
A nivel sintético el Pluronic 123 tiene a sus extremos dos copolímeros solubles, mientras que en el medio se encuentra el polipropileno, el cual presenta una cadena lateral poco polar. Los polietilenglicoles de los extremos forman puentes de hidrógeno con el agua, haciendo de los mismos una parte hidrofílica, las cadenas laterales (metilos) del polipropilenglicol forman la parte hidrofóbica, dando lugar a la formación de micelas de la forma ilustrada en la Figura 1. Siguiendo con la síntesis de Zhao se tiene que el tetraetil ortosilicato en agua, se hidroliza, y posteriormente puede condensarse con otra molécula hidrolizada o el éter de sililo, dando lugar a la formación de un enlace silanol como se muestra en el Esquema 2, luego de múltiples repeticiones, tiene lugar la formación de una red alrededor de la estructura cilíndrica. Una vez adicionada la fuente de silicio, las micelas modifican su geometría y hebra a hebra se condensa con

el éter de sililo.



**Esquema 3.** Formación de las micelas con la incorporación del silicio [9].

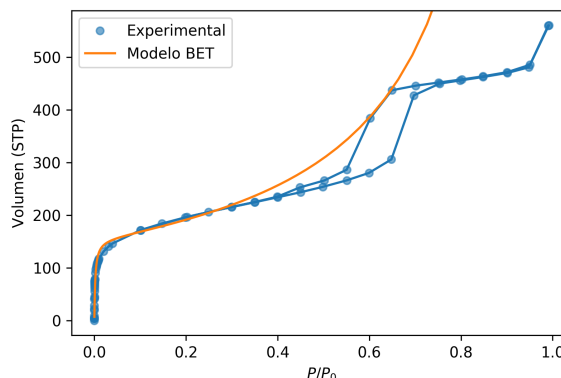
La formación de micelas en la solución constituye la primera etapa en la formación de los compuestos mesoporosos. Las hebras se condensan intermolecularmente entre ellas siguiendo lo mostrado en el Esquema 2, formando un caparazón de silanol. Con el hidroxilo restante las micelas tienden a unirse formando una estructura tridimensional cilíndrica como en la Figura 2. Incrementando el aislamiento de los grupos más hidrofóbicos al interior del cilindro.



**Figura 2.** Formación de estructuras cilíndricas por parte de las micelas.

Los cilindros se agupan dando lugar a la formación de estructuras hexagonales. Finalmente, la calcinación elimina el contenido interno de las estructuras con la descomposición del copolímero que se encuentra en el mismo, obteniendo estructuras mesoporosas.

Respecto a las isotermas de adsorción y desorción se observan tres regiones: la adsorción de una monocapa y una multicapa, la condensación capilar y la adsorción en la superficie exterior de las partículas (Figura 3), los cuales corresponden con una curva característica de compuestos mesoporosos, tipo IV [7]. Las curvas de adsorción se encuentran clasificadas por la IUPAC, según la forma de las mismas. Tipo I cuando solo existe adsorción



**Figura 3.** Isoterma de adsorción para la SBA-15.

por monocapa, tipo II cuando se observa una zona plano en la curva análoga a una función polinómica de grado 3, donde la región en particular se debe a la formación de la monocapa. Tipo III cuando se observa adsorción por multicapa, y las curvas tipo IV presentan todas las anteriores, en donde el nivel de saturación se alcanza a una presión menor a la presión de vapor, lo anterior se explica con la condensación de gas en regiones capilares de los mesoporos [10].

## ■ CONCLUSIONES

## ■ REFERENCIAS

- [1] MacNaught, A. D.; Wilkinson, A. *Compendium of chemical terminology*, 1st ed.; Blackwell Science, 1997.
- [2] Zhao, D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* **1998**, 279, 548–552.
- [3] Mitra, A.; Bhaumik, A.; Paul, B. K. Synthesis and characterization of mesoporous titanium dioxide using self-assembly of sodium dodecyl sulfate and benzyl alcohol systems as templates. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 109, 66–72.
- [4] Lee, B.; Lu, D.; Kondo, J. N.; Domen, K. Three-Dimensionally Ordered Mesoporous Niobium Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 11256–11257.
- [5] Noda, Y.; Lee, B.; Domen, K.; Kondo, J. N. Synthesis of Crystallized Mesoporous Tantalum Oxide and Its Photocatalytic Activity for Overall Water

Splitting under Ultraviolet Light Irradiation. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 5361–5367.

- [6] Parvulescu, V.; Bonnemann, H.; Parvulescu, V.; Endruschat, U.; Rufinska, A.; Lehmann, C.; Tesche, B.; Poncelet, G. Preparation and characterisation of mesoporous zirconium oxide. *Applied Catalysis A: General* **2001**, 214, 273–287.
- [7] Vargas, D.; Legnoverde, M.; Giraldo, L.; Basaldea, E.; Moreno-Pirajan, J. Preparation and Characterization of Textural and Energetic Parameters of Common and Functionalized SBA-15 Mesoporous Silicas. *Adsorption Science and Technology* **2010**, 28, 387–396.
- [8] Grallert, S. R. M.; Rangel Yagui, C. d. O.; Pasqualoto, K. F. M.; Tavares, L. C. Polymeric micelles and molecular modeling applied to the development of radiopharmaceuticals. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* **2012**, 48, 1–16.
- [9] Yang, P. *The chemistry of nanostructured materials*, 1st ed.; World Scientific, 2011; pp 44–45.
- [10] Sing, K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 187-188, 3–9.