

# 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:

### ■ INTRODUCCIÓN

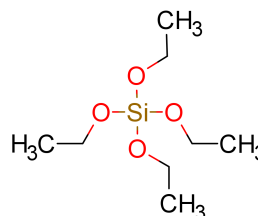
Los materiales mesoporosos son aquellos que presentan poros con tamaños entre los 20 Å y 500 Å [1], los mismos han sido ampliamente estudiados por su demanda en reacciones y separaciones de compuestos de alto peso molecular [2]. Los materiales mesoporosos se obtienen a partir de variedad de compuestos, siendo los más comunes aquellos de sílica y alúmina [3]. Existen además algunos ejemplos de óxidos de metales de transición como el niobio, tántalo, titánio, 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 combinación 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].

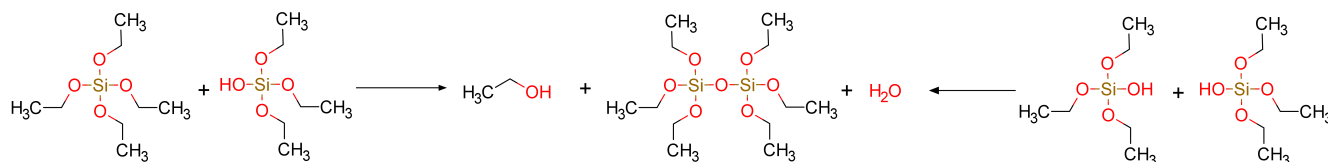


El procedimiento general para la obtención de compuestos mesoporosos es la formación de miscelas, la polimerización y crecimiento de la red estructural, y posterior calcinación con el objetivo de eliminar el surfactante y restos de disolvente en la estructura porosa. En la síntesis de la estructura mesoporosa 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 electrónicas son el barrido electrónico (SEM) y de transferencia electrónica (TEM), la primera 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 <sup>29</sup>Si, permite obtener información sobre los distintos ambientes químicos



**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.

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. Además, las curvas de adsorción se encuentran clasificadas por la IUPAC, según la forma de las mismas. Tipo I cuando solo existe adsorción 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 [8].

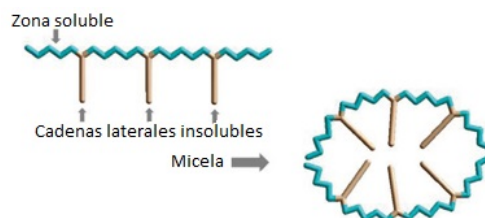
## SECCIÓN EXPERIMENTAL

A nivel sintético, la síntesis de Zhao consiste en disolver el Pluronic 123 en agua, con la posterior adición de ácido clorhídrico. A la solución resultante se le adiciona por goteo tetraetil ortosilicato, el sólido obtenido se lava con agua en repetidas ocasiones y finalmente es calcinado.

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, dependiendo 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.

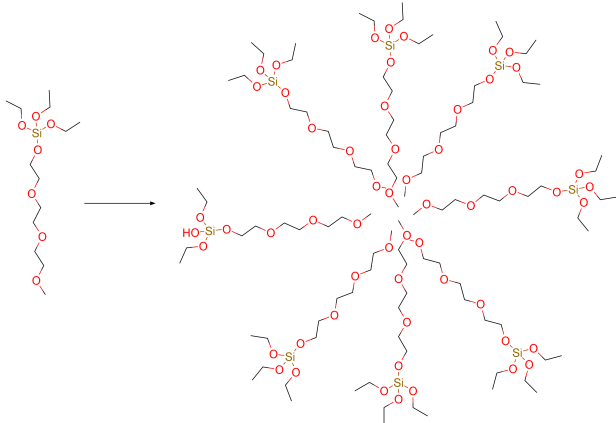
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 1.** Formación de micelas por el copolímero Pluronic 123. Modificado de [9].

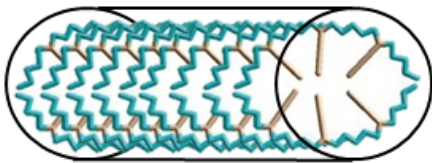
Sobre la síntesis se tiene que el Pluronic presenta a sus extremos dos copolímeros solubles, mientras que en el medio se encuentra el polipropileno, el cual presenta una cadena lateral poco polar. Los polietilenglicoles de los extremos forman puentes de hidrógeno con el agua, haciendo de los mismos una 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 hidrolisa, 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.



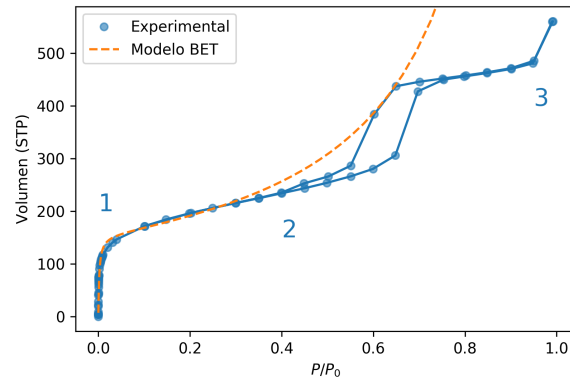
**Esquema 3.** Formación de las micelas con la incorporación del silicio [10].

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.



**Figura 3.** Isoterma de adsorción para la SBA-15. El modelo BET se construye con los siguientes valores:  $c = 470$ , y  $v_m = 154 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Respecto a las isotérmicas de adsorción y desorción se observan tres regiones: la adsorción de una monocapa y una multicapa (1), la condensación capilar (2) y la adsorción en la superficie exterior de las partículas (3), como se observan en la [Figura 3](#), los cuales corresponden con una curva característica de compuestos mesoporosos, tipo IV [7].

Como fue mencionado anteriormente, a partir de la isoterma es posible obtener información sobre el área superficial total del compuesto así como el volumen de la monocapa. Para esto se usa la ecuación de BET:

$$\frac{1}{v(P_0/P - 1)} = \frac{c - 1}{v_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (2)$$

Donde  $c$  es la constante BET, la cual cuantifica la magnitud de la interacción adsorbato adsorbente, y  $v_m$  corresponde con el volumen de la monocapa. Definiendo  $\psi = P/P_0$  como la presión relativa, la ecuación anterior se reescribe como:

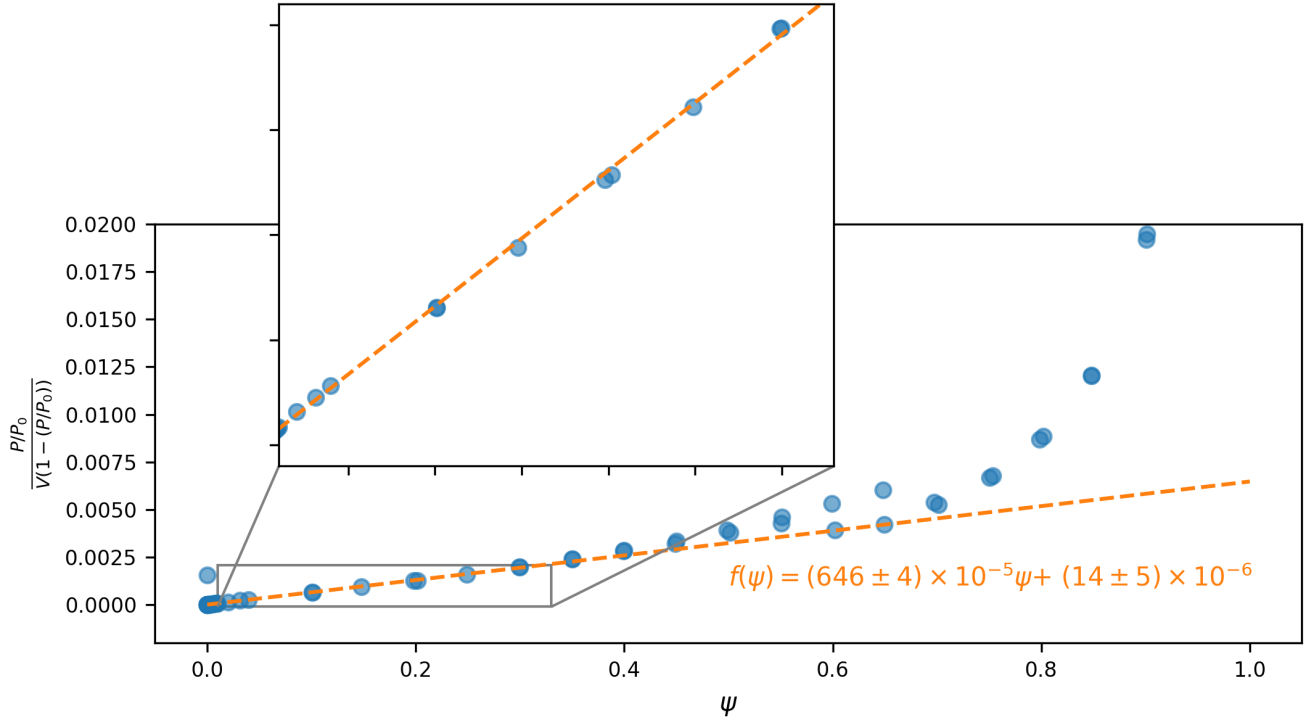
$$\frac{\psi}{v(1 - \psi)} = \left( \frac{c - 1}{v_m c} \right) \psi + \frac{1}{v_m c} \quad (3)$$

Lo anterior implica que al graficar  $\psi/(v(1 - \psi))$  en función de la presión relativa, se tendrá como pendiente al factor  $m = (c - 1)/(v_m c)$  y el intercepto estará dado por  $b = 1/(v_m c)$ . Haciendo explícita la última expresión para  $c$ , se obtiene:

$$c = \frac{1}{v_m b} \quad (4)$$

Sustituyendo en la expresión de la pendiente:

$$m = \frac{1/(v_m b) - 1}{v_m/(v_m b)} = \frac{1 - v_m b}{v_m} \quad (5)$$



**Figura 4.** Diagrama BET, se realiza una regresión lineal sobre el intervalo de presiones relativas de 0.01 a 0,33.

De donde se obtiene una expresión para el volumen de la monocapa y la constante BET, en función de los valores de la pendiente y el intercepto de un gráfico BET.

$$v_m = \frac{1}{m+b} \quad , \quad c = 1 + \frac{m}{b} \quad (6)$$

Ahora, la incertidumbre en estos valores será obtenida usando propagación de la incertidumbre.

$$\delta v_m = \sqrt{\left(\frac{\partial v_m}{\partial m}\right)^2 \delta m^2 + \left(\frac{\partial v_m}{\partial b}\right)^2 \delta b^2} \quad (7)$$

Donde  $\delta m$  y  $\delta b$  corresponden con la incertidumbre de la pendiente y el intercepto. En particular se tiene:

$$\delta v_m = \frac{1}{(m+b)^2} \sqrt{\delta m^2 + \delta b^2} \quad (8)$$

$$\delta c = \frac{1}{b} \sqrt{\delta m^2 + \left(\frac{m}{b}\right)^2 \delta b^2} \quad (9)$$

Con lo anterior se construye la Figura 4, donde la regresión se realiza con los valores en  $0,01 \leq \psi \leq 0,33$ . Con los valores de pendiente obtenidos se obtienen los siguientes valores para la constante BET y el volumen de

la monocapa, siguiendo la Ecuación 6:  $c = 500 \pm 200$ , y  $v_m = 154 \pm 1$  STP. Con esta información se construye la línea segmentada de la Figura 3, en donde se observa que esta sigue la tendencia hasta presiones relativas cercanas a 0.4. Lo anterior es de esperarse dado que el modelo de BET es lineal únicamente en el rango de los mesoporos [11]. Usando el volumen de la monocapa es posible obtener la superficie total, usando la siguiente ecuación:

$$S_{\text{total}} = \frac{v_m N \sigma}{V} \quad (10)$$

Donde  $N$  es el número de Avogadro,  $\sigma$  la sección eficaz del adsorbato y  $V$  el volumen molar del mismo. Dado que el adsorbato es nitrógeno se tiene que  $\sigma = 0,162$  nm<sup>2</sup> y  $V = 22,41$  L/mol [12]. Realizando los cambios de unidades para que todas las longitudes correspondan con metros, se calcula la superficie total en  $S_{\text{total}} = 670 \pm 4$  m<sup>2</sup>/g, los cuales se encuentran dentro de los valores esperados de la literatura [7, 13].

## ■ 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.; Basalde-lla, 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] 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.
- [9] 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.
- [10] Yang, P. *The chemistry of nanostructured materials*, 1st ed.; World Scientific, 2011; pp 44–45.
- [11] Llewellyn, P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Seaton, N. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Stud. Surf. Sci. Catal* **2007**, 160, 49.
- [12] Ismail, I. M. Cross-sectional areas of adsorbed nitrogen, argon, krypton, and oxygen on carbons and fumed silicas at liquid nitrogen temperature. *Langmuir* **1992**, 8, 360–365.
- [13] Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Fajula, F. True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature. *Langmuir* **2001**, 17, 8328–8335.