

# Incorporación de Ti por impregnación en sólidos bimodales UVM-7

*Roberto Campos<sup>1</sup>, Lenin Huerta Morillo<sup>1,\*</sup>, Juan Chirinos<sup>2</sup> y Pedro Amorós<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Laboratorio de Nuevos Materiales, <sup>2</sup>Laboratorio de Polímeros,  
Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Apartado 526. Maracaibo, Venezuela.*

*<sup>3</sup>Instituto de Ciencia de los Materiales (ICMUV), Universidad de Valencia, España.*

Recibido: 24-03-09 Aceptado 02-12-09

## Resumen

Se sintetizaron materiales mesoporosos bimodales tipo UVM-7, por la vía de los atranos, utilizando como acomplejante la trietanolamina (TEA), como fuente de silicio el tetraetilortosilicato (TEOS) y como agente director de estructura el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). All material tipo UVM-7 se les incorporó titanio en su estructura a través del método de impregnación, con relaciones molares Si/Ti igual a 10, 25, 50 y 100. Una vez sintetizados los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), energía dispersiva de rayos X (EDX), isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, distribución de tamaño de poro y microscopia electrónica de transmisión (MET). Los patrones de DRX presentaron picos alrededor de 2,02 grados de 2θ, las isoterma fueron del tipo IV, con dos saltos de volumen a presiones relativas de 0,4 y 0,9 típico de los materiales UVM-7, y las áreas BET fueron disminuyendo en la medida que el contenido de Ti se fue incrementando.

**Palabras clave:** titanio, mesoporo, bimodal, UVM-7, atrano.

## Ti incorporation on UVM-7 bimodal solids by an impregnation method

### Abstract

Bimodals type UVM-7 mesoporous materials were synthesis by mean of atrane route. Triethanolamine (TEA) as complexing agent, tetraethylortosilicate (TEOS) as silicon source and cetyltrimethylamonium bromide (CTAB) as structure directing agent were used. Titanium was incorporated into the UVM-7 structure by impregnating the material with a titanium solution using Si/Ti molar ratio of 10, 25, 50 y 100. The synthesized material was characterized by mean of X-ray diffraction study (XRD), energy dispersive of X-ray analysis (EDX), N<sub>2</sub> Adsorption-Desorption isotherms, pore size distribution determination and transmission electron microscopy (TEM). DRX patterns showed peaks around 2,02 degree of 2θ and the isotherms recorded were of type IV. In addition isotherms showed two volume jumps at 0,4 and 0,9 relative pressure which is a typical characteristic of UVM-7 materials. An opposite trend of BET area and Ti content was observed.

**Key word:** titanium, mesoporous, bimodal, UVM-7, atrane.

\* Autor para la correspondencia: ljhuerta@gmail.com

## Introducción

La búsqueda de materiales con nuevas propiedades, llevó a los investigadores de la Mobil Oil Corporation, a sintetizar una nueva familia de materiales mesoporosos, llamados M41S, y cuya estructura puede ser hexagonal, cúbica o laminar. Muchos de estos materiales presentan un alto potencial en aplicaciones como tamices moleculares, adsorbentes, plantillas, catalizadores, etc. (1, 2) En la misma familia de los materiales mesoporosos, recientemente se han desarrollado sólidos con dos sistemas de poro, o bimodales, y dependiendo de la ruta de síntesis estos pueden presentar una combinación del tipo micro-meso, meso-macro y micro-macro poros, donde la combinación de porosidades determina la utilidad final del sólido (3). Para la síntesis de materiales bimodales se puede utilizar un nuevo método llamado la vía de los atranos, que es una sencilla y versátil técnica para obtener óxidos mesoporosos denominados UVM-7. La síntesis consiste en la combinación de trietanolamina con un alcóxido metálico para formar el complejo atrano o metalatrano, lo que implica la formación de intermediarios micelares mesoestructurados con composición química orgánica-inorgánica, la cual precipita de una solución acuosa (4, 5). El titanio incorporado como heteroelemento ha sido objeto de varias investigaciones (6-9), donde presentan actividad como catalizadores para reacciones de epoxidación y descomposición fotocatalítica. La impregnación es un método sencillo, y ampliamente utilizado para incorporar una gran cantidad de diferentes elementos de interés sobre soportes porosos (10-14), y aunque ha sido probado en diferentes materiales, no así en sólidos tipo UVM-7, el cual presenta dos sistemas de poros, con área y volumen extremadamente altos, que influyen en la forma como se depositará el titanio.

El material UVM-7 ha sido poco explotado, así, el presente estudio aporta resultados sobre las modificaciones morfológicas y texturales que presenta el UVM-7 al incor-

porar titanio como heteroelemento por el método de impregnación.

## Materiales y métodos

### Síntesis de UVM-7

Se utilizó el método descrito por Huerta y col. (5) para la obtención de este sólido, donde la mezcla de síntesis de partida tiene una relación molar de 2 tetraetilortosilicato (TEOS): 7 Trietanolamina (TEA): 0,52 Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB):  $180\text{H}_2\text{O}$ . El sólido obtenido (UVM-7 mesoestructurado) fue separado por filtración, lavado varias veces con agua desionizada y secado a  $120^\circ\text{C}$  por una noche. La materia orgánica (surfactante) se eliminó calcinando el sólido mesoestructurado a  $540^\circ\text{C}$  por 4 h, alcanzando esta temperatura a  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , obteniendo el sólido mesoporoso UVM-7.

### Incorporación de titanio

Se tomaron 2 g de sólido UVM-7 el cual se colocó en contacto con una cantidad adecuada de isopropóxido de titanio y 50 mL de butanol, para alcanzar las relaciones molares de Si/Ti 10, 25, 50, 100. La mezcla se llevó a sequedad a la temperatura de  $80^\circ\text{C}$  con agitación constante, y luego fue triturada y calcinada según se ha descrito arriba.

### Caracterizaciones de los sólidos

Los patrones de Difracción de Rayos X (DRX) se registraron entre  $0,65$  y  $10$  grados de  $2\theta$ , con un paso de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) y tiempos de adquisición de 3 s/paso utilizando un equipo Seifert 3000T con una fuente de radiación de  $\text{CuK}\alpha$ . Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se realizaron en un ASAP 2010, desgasificando previamente la muestra a  $200^\circ\text{C}$  en vacío hasta alcanzar una presión residual de 0,04 torr. El cálculo de la Distribución de Tamaño de Poro (DTP) se realizó utilizando las ecuaciones de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) (15). El área superficial específica de los sólidos se determinó aplicando las ecuaciones de Brunauer, Emmet y Teller (BET) (16). Los volúmenes de

poro se determinaron por el método BJH. Para la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), se utilizó un equipo Philips TM10, trabajando a 100 kV. El análisis de composición química elemental se realizó en un equipo de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), Shimadzu EDX-700HS, con lámpara de Rodio.

## Resultados y discusión

El sólido mesoporoso bimodal UVM-7 presentó propiedades texturales típicas de este material (5), y los resultados se presentan más adelante junto con las caracterizaciones de los materiales con Ti incorporado. Las propiedades morfológicas también son reproducibles y se muestra en la microfotografía TEM (figura 1), observándose que son agregados de partículas de aproximadamente 30 nm de diámetro.

### Propiedades texturales

En la figura 2 se muestran las isothermas de desorción de nitrógeno para los sólidos sintetizados por el método de impregnación a diferentes relaciones molares de Si/Ti. En líneas generales se observa que las isothermas de esta serie conservan la misma forma del material de partida, con dos saltos de volumen bien definidos, uno alrededor de  $0,4 P/P_0$  que corresponde al sistema de mesoporos, y otro alrededor de  $0,8 P/P_0$  que corresponde al sistema de los macroporos (5). También se puede observar que a lo largo de la serie de materiales impregnados, se presenta una disminución en el volumen adsorbido, debido a la incorporación del titanio en los poros del sólido.

La figura 3 muestra los resultados de la DTP calculados por BJH, donde se observan dos picos, uno que se ubica en aproximadamente 2,5 nm que corresponde al sistema mesoporoso y el cual se ha contraído en aproximadamente 0,4 nm en comparación al material UVM-7, y otro pico a 84 nm que hace referencia a un sistema macroporoso. El cambio en la cantidad de Ti incorporado por

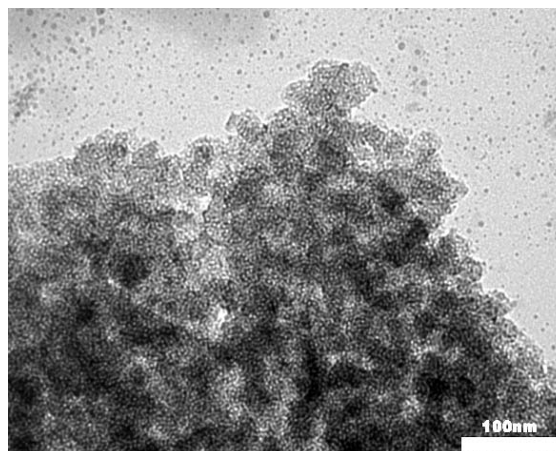


Figura 1. Microfotografía TEM. Sólido UVM-7 calcinado.

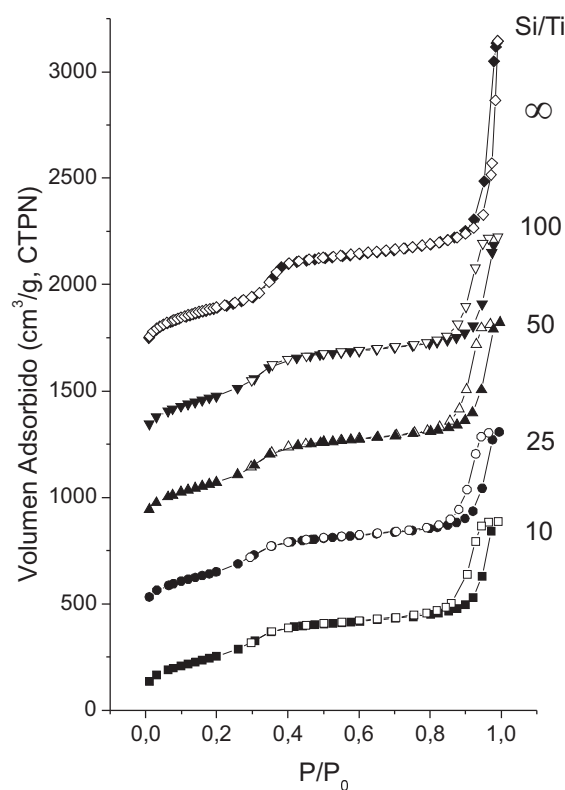


Figura 2. Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K. Separadas en  $400 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

el proceso de impregnación no afecta la posición del pico del mesoporo, resultado similar a lo reportado por otros autores quienes ven una disminución del volumen mas no

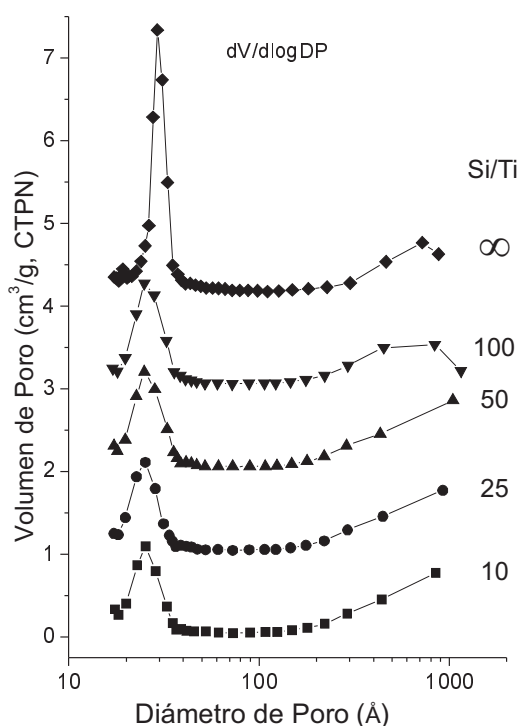


Figura 3. DTP por BJH. Separadas en  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

del tamaño del mesoporo (10). También se puede notar que a medida que aumenta la cantidad de titanio incorporado, no hay cambios significativos en el tamaño de los sistemas meso-macroporoso. Para los materiales con relaciones molares Si/Ti de 25, 50 y 100 el área superficial y los volúmenes de poro (figura 4) va aumentando moderadamente a medida que disminuye la cantidad de titanio incorporado en la síntesis. Esta variaciones de área y volumen son comparables con los resultado de distribución de tamaño de poro y se determinó que es muy probable que durante el proceso de impregnación el titanio se incorpora llenando el poro de forma similar al llenado de un vaso de agua desde el fondo hasta la entrada, y no por el depósito en las paredes del sólido. Un resultado similar ha sido reportado para la impregnación de una MCM-41 (14).

#### Seguimiento por difracción de rayos X

La figura 5 muestra los difractogramas correspondiente a los sólidos con las dife-

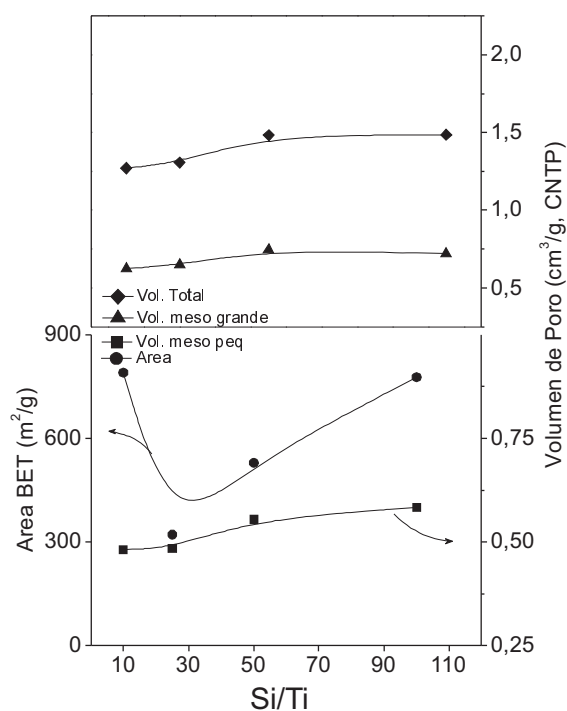


Figura 4. Variación de los volúmenes de poro y el área BET.

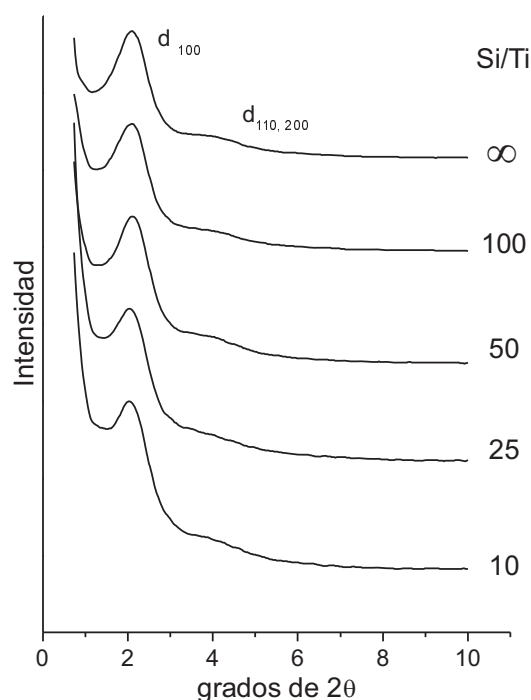


Figura 5. Patrones de DRX y-espaciadas.



rentes relaciones Si/Ti. Para toda la serie se observa un pico alrededor de 2,11 grados de  $2\theta$  (4,183 nm) que corresponde al plano  $d_{100}$  (5) y permanece inalterado en la medida que cambia la cantidad de Ti incorporado. También se observa un hombro cerca de 3,67 de  $2\theta$  (2,405 nm), que corresponde a los planos solapados  $d_{110}$  y  $d_{200}$  (5), el cual va desapareciendo en la medida que se disminuye la cantidad de Ti incorporado. Esto indica, sabiendo que se parte de un material con poco orden, que el Ti incorporado mejora el orden de los poros.

### Propiedades morfológicas

En la figura 6 se muestra las microfotografía correspondiente a los materiales sintetizados por el método de impregnación, con relaciones Si/Ti = 10 y Si/Ti = 100. Para el sólido con relaciones Si/Ti = 10 se determinó que este presentaba un diámetro de partícula de aproximadamente 40 nm, mientras que para el material con relación Si/Ti = 100, se obtuvo un diámetro de aproximadamente 62 nm. Comparando los sólidos Si/Ti = 10 y 100, se observa que el sólido Si/Ti 100 presenta una estructura más ordenada que el sólido Si/Ti 10. Sabiendo que el material de partida UVM-7 es un sólido con arreglos de poros desordenados, pseudo hexagonal (5) (figura 1) se podría decir que durante el procesos de impregnación se dan condiciones favorables para que el material se reestructure, mejorando el ordenamiento de los poros, lo cual no ha sido reportado hasta la fecha.

### Composición química elemental

En la tabla 1 se presentan las relaciones Si/Ti obtenidas para los materiales sintetizados por el método de impregnación. Este método de síntesis permite que prácticamente todo el titanio se incorpore dentro del sólido y no se pierda por precipitación o lavado del material final, evidenciado por la similitud entre los valores teóricos de partida, y los valores del sólido final obtenido.

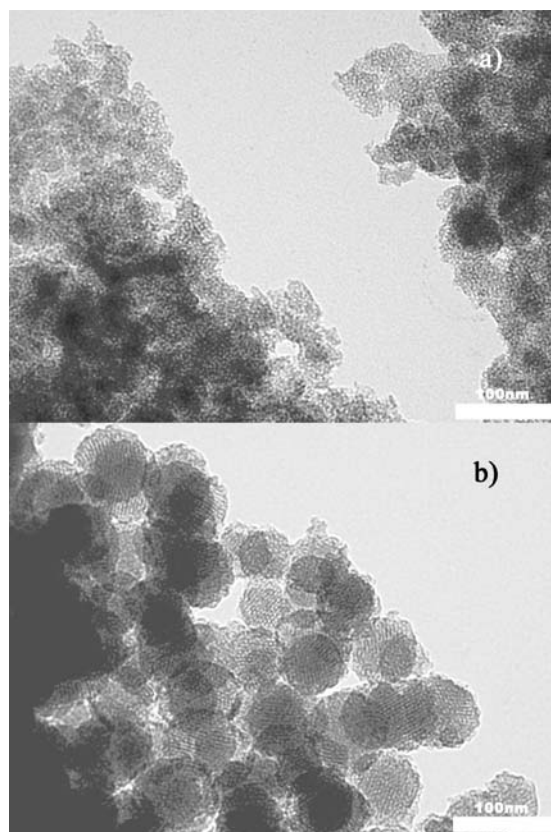


Figura 6. Microfotografía TEM. a) Si/Ti=10 y b) Si/Ti=100.

Tabla 1  
Composición química elemental

Si/Ti (ini)	Si/Ti (sol. calc.)
10	9,5
25	23,7
50	44,7
100	92,6

### Conclusiones

La síntesis del material UVM-7 es altamente reproducible, obteniendo un material mesoporoso bimodal, que permite diferentes modificaciones, como en este caso, la incorporación de Ti como heteroelemento por

el método de impregnación. De los resultados obtenidos resalta que al incorporar Ti por impregnación, no afecta significativamente las propiedades texturales del material original, aunque morfológicamente se observa un reordenamiento de los mesoporos para el sólido con Si/Ti de 100, lo cual será objeto de posteriores estudios.

### Agradecimientos

LH agradece al CONDES-LUZ, por el financiamiento aportado al proyecto CC0536-07.

### Referencias bibliográficas

1. KRESGE C. T., LEONOWICZ M. E., ROTH W. J., VARTULI J., BECK J. S. *Nature*. 359 (6397): 710-712. 1992.
2. BECK J.S., VARTULI J.C., ROTH W.J., LEONOWICZ M.E., KRESGE C.T., SCHMITT K.D., CHU C. T-W., OLSON D.H., SHEPPARD E.W., MCCULLEN S.B., HIGGINS J.B., SCHLENKERT J.L. *J Am Chem Soc* 114: 10834-10843. 1992.
3. CORMA A. *Chem Rev* 97(6): 2373-2420. 1997.
4. CABRERA S., EL HASKOURI J., GUILLEM C., LATORRE J., MARCOS M.D., BELTRÁN-PORTER D., BELTRÁN-PORTER A., AMORÓS, P. *Sol Stat Sci* 2: 405-420. 2000.
5. HUERTA L., GUILLEM C., LATORRE J., BELTRÁN A., MARTÍNEZ-MÁÑEZ R., MARCOS M.D., BELTRÁN D., AMORÓS P. *Sol Stat Sci* 8: 940-951. 2006
6. CORMA A., NAVARRO M.T., PÉREZ PARIENTE J. *J Chem Soc Chem Commun* (2): 147-148. 1994.
7. RAIMONDI M.E., GIANOTTI E., MARCHESE L., MARTRA G., MASCHMEYER T., SEDDON J.M., COLUCCIA S. *J Phys Chem B* 104: 7102-7109. 2000.
8. CHIKER F., NOGIER J.P., LAUNAY F., BONARDET J.L. *Appl Catal A General* 259: 153-162. 2004.
9. STONE F., DAVIS R.J. *Chem Mater* 10: 1468-1474. 1998
10. POPOVA M., SZEGEDI Á, NÉMETH P, KOSTOVA N, TSONCHEVA T. *Catal Commun* 10: 304-308. 2008.
11. BRÜHWILER D., FREI H. *J Phys Chem B* 107: 8547-8556. 2003.
12. RIVERA-JIMÉNEZ S.M., HERNÁNDEZ-MALDONADO A.J. *Mic Mes Mat* 116: 246-252. 2008.
13. LUAN Z., MAES E.M., VAN DER HEIDE P.A.W., ZHAO D., CZERNUSZEWICZ R.S., KEVAN L. *Chem Mater* 11(12): 3680-3686. 1999.
14. ARONSON B.J., BLANFORD C.F., STEIN A. *Chem Mater* 9(12): 2842-2851. 1997.
15. BARRETT E., JOYNER L.Y., HALENDA P. *J Am Chem Soc* 73(1): 373-380. 1951.
16. BRUNAUER S, EMMETT P.H., TELLER E. *J Am Chem Soc* 60(2): 309-319. 1938.