



CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



Caracterización de materiales mesoporosos modificados con vanadio y titanio

Belén M. Viola, Griselda A. Eimer, Analía L. Cánepa, Sandra G. Casuscelli

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN), Córdoba, Argentina. E-mail: bviola@frc.utn.edu.ar

Los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 presentan una estructura hexagonal con un arreglo regular de poros. Entre sus principales ventajas se encuentran su elevada área específica y el tamaño de sus poros que permiten la difusión de moléculas voluminosas. La incorporación de metales de transición en estos tamices moleculares tiene un gran interés desde el punto de vista catalítico [1]. Por ese motivo, se sintetizaron materiales de este tipo mediante el método sol-gel incorporando V y Ti en su estructura. Para ello, se utilizó tetraetil ortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, bromuro de cetiltrimetilamonio como surfactante (CTABr) y NaOH para ajustar el pH. Las relaciones empleadas fueron: Si/metal=60, OH/Si=0.5, CTABr/Si=0.12 y H₂O/Si=132. La solución preparada se mantuvo en agitación 4 h a temperatura ambiente y 3 h a 70 °C para obtener la matriz sílicea pura. Posteriormente, se incorporó sulfato de vanadilo hidratado o butóxido de titanio como fuentes de V o Ti respectivamente. El sólido obtenido fue filtrado, lavado con agua destilada hasta pH neutro y colocado en una estufa a 60 °C por 12 h. Para eliminar el surfactante, se calcinó el material en flujo de N₂ hasta alcanzar 500 °C durante 6 h y luego en flujo de aire a 500 °C. Así se obtuvieron los materiales V-MCM-41 y Ti-MCM-41.

El área específica obtenida fue de 1250 m²/g para la matriz sílicea pura, 1183 m²/g para el V-MCM-41 y de 866 m²/g para el Ti-MCM-41. Los DRX a bajo ángulo indicaron que los materiales presentan un buen ordenamiento estructural manteniendo los picos característicos de la matriz atribuidos a los planos (100), (110) y (200) [2]. En el DRX a alto ángulo se observa un hombro ubicado a 2θ=23.3° representativo del carácter amorfo de estos materiales [3]. Por otro lado, no se observaron reflexiones pertenecientes a óxidos metálicos, lo que sugiere que tanto el V como el Ti se encuentran dispersos en el material, y en caso de existir dichas especies, serían clusters y/o partículas de óxido de tamaño inferior al límite de detección de DRX (5 nm). El análisis por UV-Vis RD mostró bandas de absorción a 243 nm en el Ti-MCM-41 y a 250 nm en el V-MCM-41 correspondientes a las especies metálicas aisladas y tetraédricamente coordinadas con oxígeno [4]. A 285 nm, el material con Ti presentó una segunda banda asignada a especies de Ti con grados de coordinación superiores al tetraédrico, generadas por la hidratación de la estructura y/o la oligomerización incipiente de especies de Ti que forman nanoclusters Ti-O-Ti [5]. Tal como ha sido reportado [6], el análisis por FTIR muestra una banda de absorción a 458 cm⁻¹ que se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace Si-O. Para el material con Ti, esta banda podría estar solapada con la generada por los enlaces Ti-O-Ti que reveló el UV-Vis RD. A 800 cm⁻¹ y 1085 cm⁻¹ se presentan dos señales correspondientes a la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico del Si-O tetraédrico. La banda ubicada a 1240 cm⁻¹ se atribuye a los enlaces Si-O-Si y a 1640 cm⁻¹ se observa una señal asociada a la presencia de H₂O. Las bandas ubicadas a 3460 cm⁻¹ y 970 cm⁻¹ corresponden a los grupos Si-OH. Esta última señal puede estar asociada también a la vibración de los grupos V-O-Si o Ti-O-Si generada por la incorporación de heteroátomos en la estructura, consistente con lo observado por UV-Vis RD. Por lo tanto, se deduce que esta banda corresponde a un solapamiento generado por los Si-OH y los heteroátomos [7]. Por último, el ICP indicó que la cantidad de Ti fue de 289.19 ppm (1.43% p/p) en el Ti-MCM-41 mientras que el contenido de V fue de 21.78 ppm (0.17% p/p) en el V-MCM-41.

Palabras Clave: materiales mesoporosos, MCM-41, Ti-MCM-41, V-MCM-41

Referencias y agradecimientos:

- [1] Farzaneh F., Zamanifar E., Craig D. W., *Journal of Molecular Catalysis A Chemical* 218, 203–209 (2004).
- [2] Yang G., Chen X., Wang X., Xing W., Xu N., *Chinese Journal of Catalysis* 34, 1326–1332 (2013).
- [3] Wenhui J., Taifeng L., Qiuye L., Jianjun Y., *Catalysis Today* 335, 221–227 (2019).
- [4] Jiangyong L., Simeng F., Ruiqi J., Faming W., Panming J., *Powder Technology* 329, 19–24 (2018).
- [5] Wang S., Shi Y., Ma X., *Microporous and Mesoporous Materials* 156, 22–28 (2012).
- [6] Zhao J., Zhang Y., Xu L., Tian F., Hu T., Meng C., *Chinese Journal of Chemical Engineering* 28, 1424–1435 (2020).
- [7] Cánepa A., Chanquía C., Vaschetti V., Eimer G., Casuscelli S., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 404–405, 65–73 (2015).