



# **Novedoso método para preparar materiales nanoporosos compuestos MFI/MCM-41 a partir de caolín venezolano. Efecto de la concentración de NaOH**

**Freddy Imbert<sup>1\*</sup>, Eleida Sosa<sup>1</sup>, Gema González<sup>3</sup>, Fernando Aguirre<sup>1</sup>, Pedro Rodríguez<sup>1</sup>,  
Álvaro Uzcátegui<sup>1</sup>, Andrés Eloy Mora<sup>2</sup>, Jorge Fernández<sup>2</sup>**

- 1) Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101.
- 2) LAQUEM Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101
- 3) Laboratorio de Materiales, Centro de Ingeniería III, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Altos de Pipe, Carretera Panamericana Km 11, Los Teques

(\*) [imbert@ula.ve](mailto:imbert@ula.ve)

**Recibido:** 20/01/2012

**Revisado:** 07/03/2012

**Aceptado:** 14/03/2012

---

## **Resumen:**

Se sintetizaron materiales nanoporosos tipo MFI, Al-MCM-41 y compuesto MFI/MCM-41, a partir de caolín venezolano y silicato de sodio de producción nacional, empleando TPA y CTAB como agentes directores de estructura. La preparación del material compuesto MFI/MCM-41 se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa se sintetizó la zeolita tipo MFI, la cual se trató con diferentes concentraciones de NaOH (1 – 4M) y luego en una segunda etapa se llevó a condiciones de síntesis de MCM-41, así se obtuvo el material compuesto. Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), adsorción de N<sub>2</sub>, Difracción de rayos-X (DRX). Se encontró que en ausencia de tratamiento alcalino coexisten dos fases: la zeolita y el mesoporoso, siendo los cristales de la zeolita los de mayor tamaño. El tratamiento alcalino paulatinamente disuelve la estructura de la zeolita creando mesoporosidad, modificando la morfología característica de la zeolita y reduciendo el tamaño promedio de partícula. El tratamiento con 2 ó 3M de NaOH facilita la disolución de los cristales de la zeolita y el ensamblaje de las unidades de construcción de la zeolita en las paredes del material mesoporoso. La incorporación de las unidades de construcción de la zeolita en las paredes del material mesoporoso está condicionada por las cantidades relativas de material cristalino y material amorfo en el gel de síntesis. El tratamiento con 4M de NaOH conduce exclusivamente a la formación de Al-MCM-41.

**Palabras clave:** compuestos MFI/MCM-41, MFI, Al-MCM-41, caolín, síntesis.

## **Abstract**

A MFI/MCM-41 composite material, a zeolite type MFI and Al-MCM-41 were synthesized from kaolin, using TPA and CTAB as structure directing agents. The MFI/MCM-41 composite material was synthesized in two steps. In the first, MFI was obtained and then treated with solutions of different NaOH concentrations (1 – 4M), in the second step the reaction mixture was treated under MCM-41 synthesis conditions. The solids obtained were characterized by scanning electron microscopy (SEM), chemical analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), transmission electron microscopy (TEM), adsorption of N<sub>2</sub> at 77K, X-ray diffraction (XRD). In the absence of alkaline treatment two phases were observed – zeolite and mesoporous, whereas the zeolite crystals were larger than mesoporous particles. The alkaline treatment dissolved the zeolite structure creating mesoporosity, modifying the characteristic zeolite morphology and reducing its crystal domains. The treatment with 2 or 3M NaOH eases zeolite dissolution and leads to assemble of the zeolite building units around the surfactant and into the mesoporous walls. The incorporation of the zeolite building units into the mesoporous walls is governed by the relative quantities of crystalline and amorphous materials in the synthesis gel. The treatment with 4M NaOH led exclusively to the formation of Al-MCM-41.

**Keywords:** composites MFI/MCM-41, synthesis, MFI, Al-MCM-41, kaolin.

## **Introducción**

Las zeolitas son ampliamente empleadas como catalizadores, especialmente en la industria petrolera y petroquímica,

gracias a su alta acidez y gran estabilidad. La alta selectividad que presentan estos materiales en una amplia variedad de procesos y reacciones químicas está asociada a sus sistemas

de canales bien definidos y de dimensiones subnanométricas (< 1nm). Sin embargo, dadas las dimensiones de sus poros, sus propiedades catalíticas están limitadas a moléculas con diámetros cinéticos inferiores a 1nm. Esta limitación puede ser superada empleando materiales nanoporosos (2 - 50nm), que permiten el paso de moléculas más grandes<sup>1</sup>. Los materiales mesoporosos pueden ser preparados mediante una amplia variedad de métodos de ensamblaje supramolecular empleando moléculas surfactantes como agentes directores de estructura. Los aluminosilicatos amorfos mesoporosos tienen ciertas limitaciones para su uso industrial debido a su baja estabilidad hidrotérmica, baja y débil acidez, baja capacidad de intercambio iónico.

La construcción de las paredes del material nanoporoso con material zeolítico representa una alternativa excelente, que combinaría las propiedades más importantes de ambos materiales. Varios intentos se han llevado a cabo sintetizando primero el material mesoporoso y luego tratando de zeolitizar la pared amorfa<sup>2</sup>, en estos la poca estabilidad de las paredes del material MCM-41 (Mobil Composition Material N° 41, constituido por un arreglo hexagonal de canales lineales unidireccionales), en las condiciones de síntesis de la zeolita, limita este método; en otros, por el contrario se sintetizó primero la zeolita y luego ésta se ensambló para formar la estructura mesoporosa<sup>3</sup>, en ambos casos se obtuvo una mezcla de fases. También se ha ensayado la síntesis de aluminosilicatos mesoporosos a partir de la receta de zeolita BEA (código de la Asociación internacional de zeolitas)<sup>4</sup> usando temperaturas de cristalización relativamente bajas y relaciones Si/TEAOH (TEAOH, hidróxido de tetraetil-amina) altas<sup>5</sup>. Habib y colaboradores<sup>6</sup> han ensayado la preparación de aluminosilicatos mesoestructurados tipo MCM-41, mediante ataque alcalino de cristales de ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil N°5) preformados, empleando un tratamiento hidrotérmico convencional de la suspensión resultante, en presencia de cetiltrimetilamonio (CTMA), estos autores encontraron que los sólidos obtenidos fueron más resistentes al agua hirviendo que Al-MCM-41 o la mezcla mecánica Al-MCM-41/ZSM-5, también encontraron que la adición de sílice pirógena (fumed silica) le confiere un mejor ordenamiento al mesoporoso, y mediante el tratamiento con 1,9M de NaOH obtuvieron un buen compromiso entre la mesoestructuración y la acidez del material.

La síntesis de materiales combinados tipo ZSM-5/Al-MCM-41 ha sido reportada a partir de TEOS (tetraetilortosilicato) y aluminato de sodio como fuentes de silicio y aluminio, respectivamente<sup>7</sup>. Recientemente, López y colaboradores<sup>8</sup> reportaron la generación de mesoporosidad en zeolitas tipo ZSM-5 con relación Si/Al de 10 y 35, mediante tratamiento alcalino seguido de tratamiento hidrotérmico, en presencia de CTMA, obteniéndose una fase mesoporosa que coexiste con la zeolita remanente. Se ha reportado que el caolín

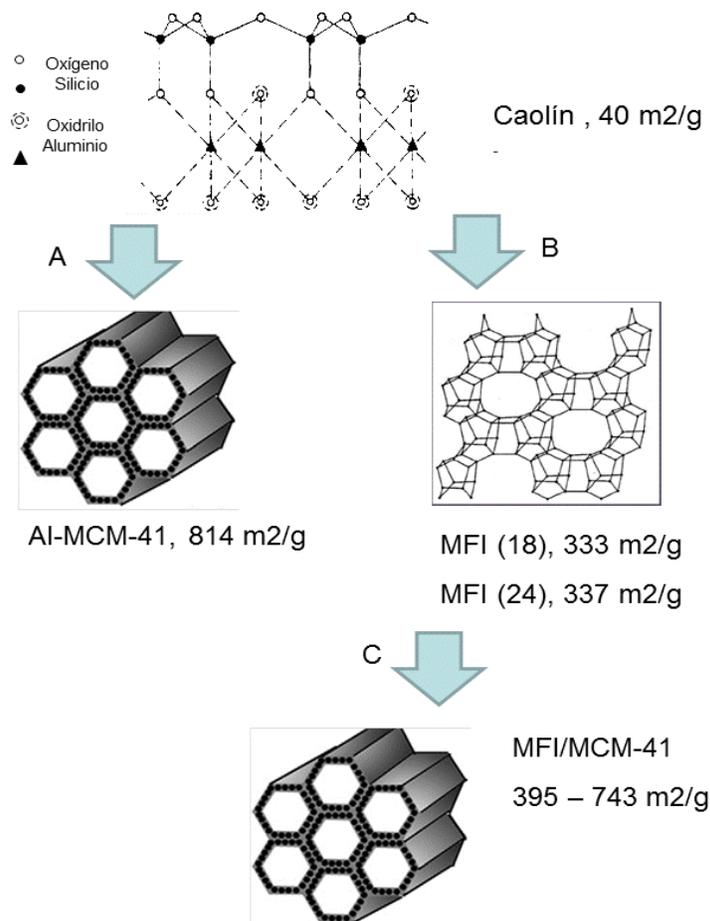
venezolano es una materia prima excelente para la síntesis de zeolitas<sup>9-11</sup>. El caolín es el resultado de la descomposición de minerales especialmente feldespato, rocas graníticas, gnéisicas y pórfidos, compuestos fundamentalmente por silicio y aluminio, debido a la acción atmosférica o procesos hidrotérmicos<sup>12</sup>. La caolinita es el componente fundamental del caolín y generalmente se presenta mezclada con cuarzo, mica y óxidos de hierro. La caolinita es de color blanco, y puede tener diferentes matices en función del contenido de impurezas, tiene baja capacidad de intercambio iónico<sup>13</sup>. El presente trabajo tiene como objetivo preparar materiales microporosos (~0,56nm) tipo MFI (código de la Asociación internacional de zeolitas)<sup>4</sup>, mesoporosos (nanoporosos, ~3 nm) tipo MCM-41 y materiales compuestos MFI/MCM-41, a partir de materia prima nacional de bajo costo - caolín y silicato de sodio.

### Parte experimental

Todas las síntesis se realizaron utilizando caolín venezolano (Si/Al = 1), procedente del Edo. Bolívar (Venezuela), compuesto principalmente por caolinita, trazas de cuarzo y mica, como fuente de partida de aluminio y del silicio, silicato de sodio (GlassVen) como fuente de silicio suplementario, lo que representa una alternativa económica por ser materia prima de origen nacional. Para la síntesis de zeolita tipo MFI, se preparó una solución **A**, disolviendo bromuro de tetra propil amonio (TPA, Merck-Schuchardt, 99%) y silicato de sodio (GlassVen, SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 3,18), en agua (bidestilada y desmineralizada) agitando a temperatura ambiente por media hora. A esta solución **A** se le agregó la solución **B**, preparada previamente, dispersando la cantidad adecuada de metacaolín (caolín calcinado a 900°C por 3h) en agua (bidestilada y desmineralizada) acidificada con ácido sulfúrico. La composición del gel de síntesis fue SiO<sub>2</sub>:0,0165Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0,11TPA:27,24H<sub>2</sub>O. La síntesis se llevó a cabo a 160 °C durante un tiempo de síntesis (*ts*) de 18 (MFI(18)) ó 24 horas (MFI(24)), al finalizar este período se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra, se seca y calcina<sup>11,14</sup>. En la figura 1B se muestra esquemáticamente el paso desde el material de partida caolín al material microporoso tipo MFI. La síntesis de los materiales compuestos se llevó a cabo a partir del producto de la síntesis de MFI (*ts* = 18 h, MFI(18) ó 24 h, MFI(24)) sin secar ni calcinar<sup>14,15</sup>. Cada una se dividió en cuatro porciones, las cuales se trataron, bajo agitación por media hora, con soluciones de NaOH de concentraciones de 1, 2, 3 y 4M, respectivamente. A continuación, a cada una se le agregó una solución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMAB) en agua (bidestilada y desmineralizada) para obtener una relación CTMAB/Si = 0,17, se agitó por media hora, a continuación se ajustó el pH a 10,5 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> luego se le aplicó un tratamiento hidrotérmico a 100°C por

24h, subsecuentemente se filtró y se lavó con etanol, finalmente se calcinó 6 h en una mufla a 520°C<sup>14</sup>. Las muestras se codificaron de la siguiente forma ZM17*a*-*ts*, donde *a* representa la molaridad de la solución de NaOH (1, 2, 3 ó 4 M), *ts* representa el tiempo de síntesis de la zeolita (18 ó 24h) y 17 representa la relación CTMAB/Si =

0,17. Así, por ejemplo: ZM172-18, significa CTMAB/Si = 0,17, tratamiento con NaOH 2M de una zeolita sintetizada por 18h (ver Tabla 1). En la figura 1C se muestra esquemáticamente el paso desde el material intermedio microporoso tipo MFI al material compuesto MFI /MCM-41 (micro/mesoporoso).



**Fig. 1:** Esquema de preparación de los materiales a partir de caolín: A) síntesis de materiales mesoporosos tipo Al-MCM-41, B) síntesis de materiales microporosos tipo MFI y C) materiales compuestos MFI/MCM-41

#### Síntesis de Al-MCM-41

La síntesis del sólido mesoporoso MCM-41 modificado con aluminio se realizó siguiendo el protocolo propuesto por Kang y colaboradores<sup>16</sup>, con algunas modificaciones. Inicialmente, se dispersó el metacaolín (se obtuvo al calcinar el caolín a 900°C por 3h) en silicato de sodio y luego de agitar durante 30 min se calentó a 100°C por 3 horas, luego, se dejó enfriar y se agregó a una solución que contenía Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMAB/Si =0,26). Posteriormente, se reguló el pH a 10,5 empleando ácido sulfúrico concentrado y luego de homogenizar la mezcla se colocó en un reactor provisto de una camisa de teflón para llevar a cabo un tratamiento térmico a 100°C durante 24 horas. A continuación se filtró, lavó y secó el sólido, que luego se calcinó en las mismas condiciones de

los sólidos compuestos. En la figura 1A se muestra esquemáticamente el paso desde el material de partida caolín al material mesoporoso tipo MCM-41

#### Caracterización

Los materiales preparados fueron analizados mediante diversas técnicas. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), empleando un microscopio electrónico marca Hitachi modelo S-2500 acoplado a una interfase THERMO NORAN SYSTEM SIX para la captura de las imágenes y el análisis químico elemental mediante EDX. Los análisis de EDX se llevaron a cabo mediante mapeo de una cantidad grande de cristales. Para el estudio morfológico, las muestras se dispersaron en butanol utilizando ultrasonido, luego una gota se deposita sobre un porta muestra de grafito, debido a la baja conductividad de estas

muestras, una vez secas se recubren con una delgada capa de oro. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) se hizo en un JEOL 1220 operando a 110 KV y la de alta resolución (METAR) se hizo en un JEOL JEM-2010 operando a 200KV. El análisis estructural se realizó mediante Difracción de Rayos-X (DRX), utilizando una radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ) y el método de difracción de polvo, el análisis de las zeolitas se hizo en el rango de  $2\theta$  de  $5$  a  $70^\circ$ , empleando un difractómetro marca Philips PW 1130/90/96, a una velocidad de  $0,02^\circ/\text{s}$ . Para el análisis de la mesoestructura se barrió un rango de  $2\theta$  comprendido entre  $1^\circ$  a  $7^\circ$ , con un paso de barrido de  $0,020^\circ$  y un tiempo de paso de  $0,8\text{s}$ , se empleó un equipo Siemens modelo D5005, el generador fue operado a  $40\text{kV}$  y  $30\text{mA}$ , con rendija receptora fija en  $0,2\text{mm}$  y la de divergencia variable fue ajustada a  $1\text{mm}$ . Se utilizó el mismo volumen de muestra en todos los casos. Las propiedades texturales fueron determinadas utilizando la adsorción de  $\text{N}_2$  a  $77\text{K}$  en un sortómetro marca Micromeritics modelo ASAP 2010.

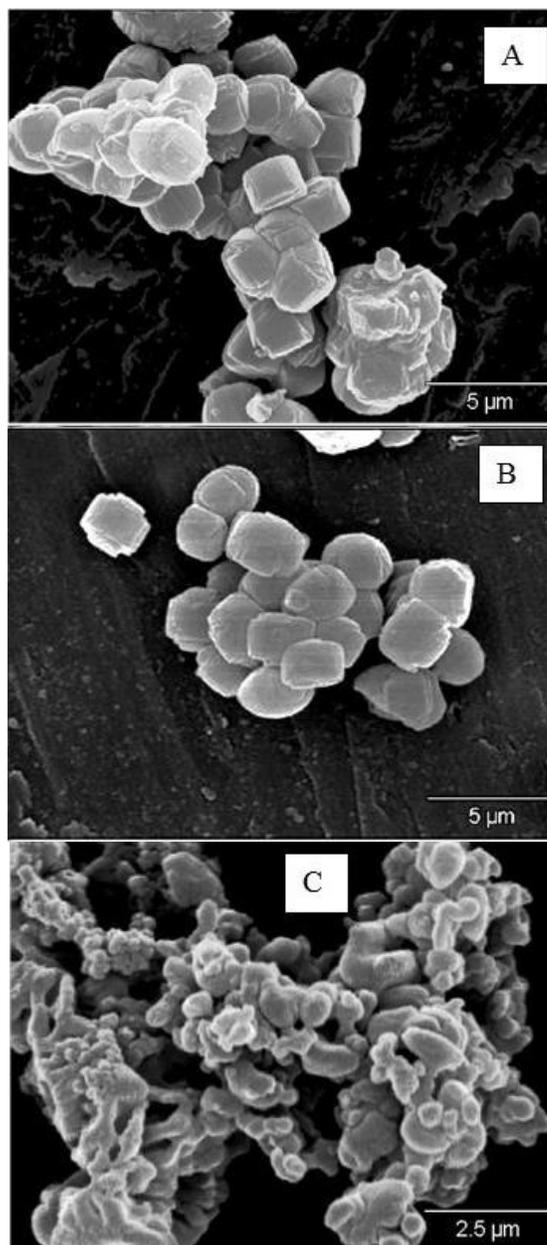
## Resultados y discusión

### Morfología y composición química

En la figura 2 se muestran las micrografías de MEB, de las zeolitas tipo MFI cristalizadas durante 18 (figura 2A) y 24 horas (figura 2B) a partir de metacaolín. Se pueden apreciar los cristales biselados de forma cúbica, reportados en la literatura<sup>11,17</sup>. La micrografía de la figura 2c corresponde al material mesoporoso tipo Al-MCM-41 sintetizado como referencia, se pueden apreciar partículas en forma de bastones y tipo coral, ambas morfologías han sido reportadas en la literatura para sólidos mesoporosos<sup>18</sup>. En general se observa que las partículas de las zeolitas tipo MFI son más grandes que las del material mesoporoso tipo Al-MCM-41, como lo ilustran las micrografías de la figura 2, en donde, aun cuando la magnificación de las partículas del material mesoporoso es el doble de la empleada para las zeolitas, las partículas de las zeolitas se observan de mayor tamaño.

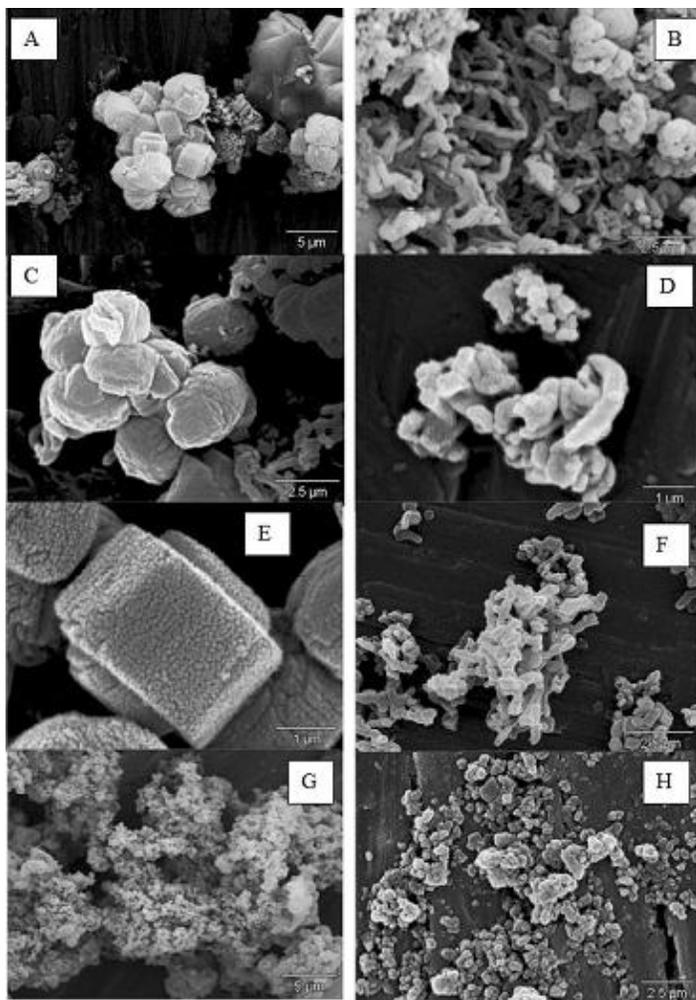
Las micrografías de MEB de los sólidos sintetizados con relación  $\text{CTMAB}/\text{Si} = 0,17$ , y con tratamiento alcalino a diferentes concentraciones de  $\text{NaOH}$ , y para tiempos de cristalización de la zeolita de 18 horas se presentan en la figura 3. Los materiales obtenidos presentaron dos morfologías bien diferenciadas: una característica de la zeolita tipo MFI y la otra típica de materiales tipo MCM-41 (ver figuras 2 y 3). En los materiales obtenidos mediante tratamiento con solución de  $\text{NaOH}$  de: 0M (ZM170-18, micrografías 3A y 3B), 1M (ZM171-18, micrografías 3C y 3D) y 2M (ZM172-18, micrografías 3E y 3F) se observó la presencia simultánea de ambas morfologías. Mientras en los materiales obtenidos con: 3M (ZM173-18, micrografía 3G) y

4M (ZM174-18, micrografía 3H) sólo se observó la presencia de la morfología característica del material tipo MCM-41.



**Fig. 2:** Micrografías de MEB de las zeolitas tipo MFI sintetizadas 18h (A), 24h (B) y del material mesoporoso tipo Al-MCM-41 (C).

Así, las imágenes de las figuras 3B (ZM170-18), 3D (ZM171-18), 3F (ZM172-18), 3G (ZM173-18) y 3H (ZM174-18) corresponden al material mesoporoso presente en los sólidos obtenidos a diferentes concentraciones de base. Las partículas presentan forma coralina, similar a la encontrada para Al-MCM-41 (ver figura 2C), se puede apreciar que al aumentar la concentración de hidróxido las partículas son más irregulares. Por otra parte, las figuras 3A (ZM170-18), 3C (ZM171-18) y 3E (ZM172-18), muestran la presencia de la morfología típica de la zeolita tipo MFI en las muestras preparadas con 0, 1 y 2M de  $\text{NaOH}$ .



**Fig. 3:** Micrografías de MEB de las morfologías presentes en los materiales obtenidos mediante tratamiento con solución de NaOH de: 0M (ZM170-18, micrografías A y B), 1M (ZM171-18, micrografías C y D), 2M (ZM172-18, micrografías 3E y 3F), 3M (ZM173-18, micrografía 3G) y 4M (ZM174-18, micrografía 3H). Se observa la presencia simultánea de ambas morfologías en las muestras ZM170-18, ZM171-18 y ZM172-18; mientras en los materiales obtenidos con: 3M (ZM173-18) y 4M (ZM174-18) sólo se observó la presencia de la morfología característica del material tipo MCM-41.

Como consecuencia del tratamiento alcalino (a bajas concentraciones,  $\leq 2M$ ) se crean defectos y mesoporosidad, debido a la disolución de las partes menos cristalinas y más vulnerables al ataque de la solución alcalina. El tratamiento con hidróxido de sodio extrae silicio de la estructura, lo cual produce hendiduras en los cristales de la zeolita, como se puede notar en la figura 3E, en donde la superficie del cristal de la zeolita está completamente agrietada. Los tratamientos con concentraciones  $> 2M$  de NaOH parecen conducir a la desaparición de la morfología característica de la MFI, debido a la disolución de gran parte del cristal reduciendo los dominios cristalinos de la estructura tipo MFI a dimensiones nanométricas, como se observará más adelante por DRX y

TEM. Así, las unidades secundarias de construcción de la zeolita pasan a la solución y luego posiblemente son utilizadas para construir (o reconstruir) la pared del material mesoporoso<sup>6</sup>.

Las relaciones Si/Al de las zeolitas cristalizadas 18 y 24 h fueron 26 y 28 (Tabla 1), respectivamente. Mientras la del material tipo Al-MCM-41 fue de 32 muy cercano al valor nominal (Si/Al=30) (Tabla 1). En el caso de las zeolitas se observó que la relación Si/Al aumenta y tiende al valor nominal, en la medida que aumenta el tiempo de cristalización, como ha sido reportado en publicaciones previas<sup>14, 15, 19</sup>.

El análisis de los sólidos sin tratamiento alcalino muestra que, las partículas con morfología tipo MFI tienen una relación Si/Al = 32-34 cercana a la nominal, mientras las partículas con morfología tipo MCM-41 tienen una relación Si/Al = 118-133, mayor a la esperada nominal-mente (Tabla 1), esto significa que en estas condiciones de síntesis, el ordenamiento de la estructura del material mesoporoso está favorecido por la condensación de silicio frente a la del aluminio, o que el medio es más rico en silicio, ya que, el aluminio de partida está incorporado casi totalmente en la zeolita. El tratamiento alcalino de la zeolita tipo MFI selectivamente extrae silicio<sup>20, 21</sup>, lo que conduce a una disminución en la relación Si/Al, en concordancia con la tendencia observada en la Tabla 1, para las partículas con morfología tipo MFI. La diferencia entre los valores de las relaciones Si/Al, de las morfologías (fases) presentes se hace menor en la medida que aumenta la concentración de NaOH, como se puede apreciar en la Tabla 1. La tendencia observada en la relación Si/Al para la morfología tipo MCM-41 (Tabla 1), probablemente es consecuencia de que, a altas concentraciones junto al silicio, también especies de aluminio están siendo extraídas de la zeolita e incorporadas a las paredes del material mesoporoso.

Para las muestras tratadas con soluciones alcalinas de 3 y 4M de NaOH, parecen estar ausentes las partículas con morfologías correspondientes a la estructura tipo MFI y solo se observan las partículas con morfologías del material mesoporoso cuya composición es cercana a la composición del gel inicial. Estos cambios en la composición de los sólidos parecen indicar, que en ausencia del tratamiento alcalino, las especies de silicio y aluminio que condensan alrededor del surfactante provienen de las especies remanentes en el gel de síntesis, mientras que al agregar el NaOH y aumentar su concentración, las unidades de construcción de la zeolita (Si/Al  $\cong$  30) que pasan a la solución son las que condensan alrededor del surfactante y conforman las paredes del mesoporoso, de aquí que la relación Si/Al de este sólido se aproxime a la nominal<sup>22</sup>. Es probable que, el aumento de silicio en los cristales de la zeolita, en la etapa de síntesis del mesoporoso, esté favorecido por el tratamiento térmico (24 horas) que se realiza luego de incorporar el surfactante al gel de síntesis, tal y como se encontró en la síntesis de zeolitas, al aumentar el tiempo de cristalización<sup>15</sup>.

**Tabla 1:** Relación atómica Si/Al medida por MEB-EDX de las morfologías tipo MFI y tipo MCM-41.

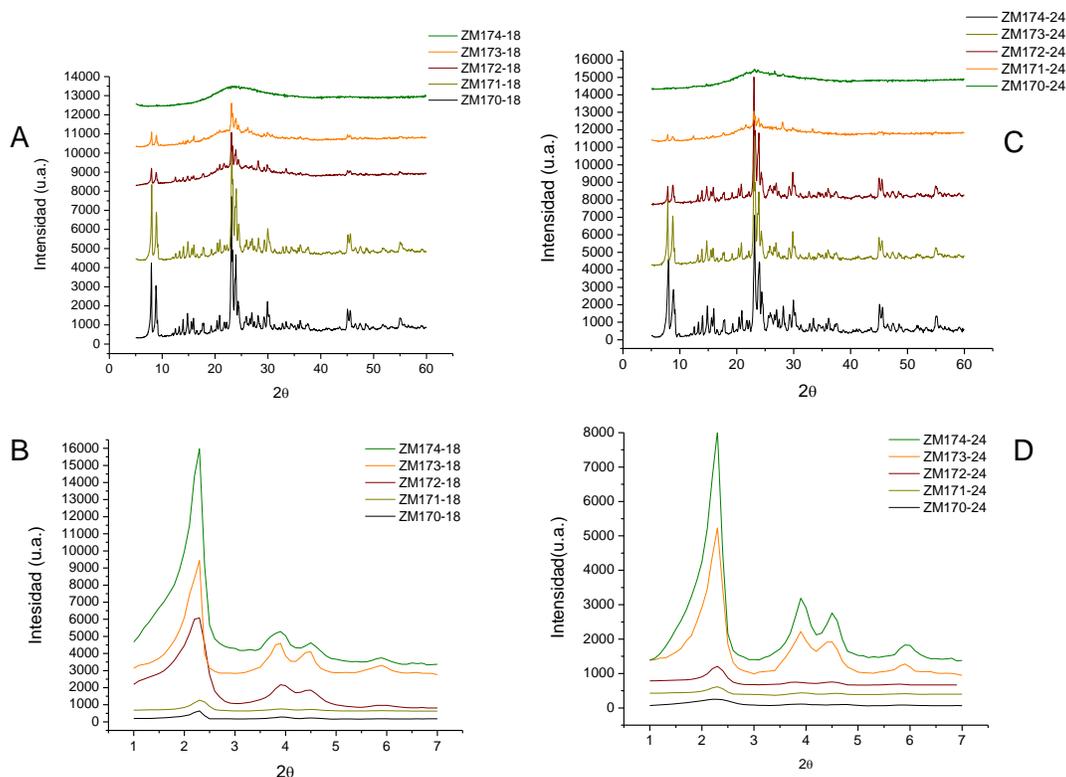
Código	* $t_s$ (h)	NaOH (M)	MFI Si/Al	MCM-41 Si/Al
MFI	18	-	26	-
MFI	24	-	28	-
ZM170-18	18	0	34	133
ZM171-18	18	1	29	96
ZM172-18	18	2	25	39
ZM173-18	18	3	----	35
ZM174-18	18	4	----	31
ZM170-24	24	0	32	118
ZM171-24	24	1	31	79
ZM172-24	24	2	29	64
ZM173-24	24	3	----	38
ZM174-24	24	4	----	28
Al-MCM-41	24	-	-	32

\* $t_s$  – tiempo de cristalización de la zeolita

### Análisis estructural

La síntesis de los sólidos compuestos se realizó en dos etapas, la primera corresponde a la formación de la zeolita con tiempos de cristalización de 18 y 24 horas, y la

segunda etapa está relacionada con la formación del mesoporoso (+24 horas), como se ilustra en la figura 1, la zeolita puede seguir creciendo durante la 2da etapa. En esta última etapa, se incorporó bromuro de cetiltrimetilamonio como agente director de estructura en una relación surfactante/silicio de 0,17. Los patrones de difracción de Rayos-X (DRX) de los materiales obtenidos se presentan en la figura 4. Las figuras 4A y 4C corresponden a los patrones tomados en el rango de ángulos  $2\theta = 5 - 60^\circ$ , en los cuales podemos apreciar los difractogramas característicos de las zeolitas tipo MFI, en ausencia de tratamiento alcalino o a bajas concentraciones de NaOH. Mientras las figuras 4B y 4D corresponden a los patrones tomados en el rango de ángulos bajos  $2\theta = 1 - 7^\circ$ , donde se observan las difracciones características de las estructuras tipo MCM-41. Podemos notar que, en la medida que aumenta la concentración del tratamiento alcalino, las intensidades de las difracciones características de las estructuras tipo MCM-41 aumentan; mientras las intensidades de las líneas de difracción características de las zeolitas tipo MFI disminuyen. Para 4M de NaOH prácticamente están ausentes las líneas características de las zeolitas tipo MFI y las líneas de difracción características de las estructuras tipo MCM-41 alcanzan su máxima intensidad.



**Fig. 4:** Efecto de la concentración de NaOH en la síntesis de materiales compuestos tipo MFI/MCM-41 a partir de zeolita cristalizada 18 h: A) difractograma en el rango de  $2\theta = 5 - 60^\circ$ , B) difractograma de ángulos bajos en el rango de  $2\theta = 1 - 7^\circ$ , y a partir de zeolita cristalizada 24 h, C) difractograma en el rango de  $2\theta = 5 - 60^\circ$ , D) difractograma de ángulos bajos en el rango de  $2\theta = 1 - 7^\circ$ .

La cristalinidad relativa se calculó como la relación entre las sumatorias de las intensidades (Ecuación 1) de las difracciones características (en el rango de  $2\theta = 20 - 25^\circ$ )<sup>19</sup> de las muestras con respecto a la referencia (zeolita de la casa comercial Zeolyst International de relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ , código CBV 5524G). En la tabla 2 se presenta la cristalinidad relativa de las zeolitas sintetizadas durante 18 ó 24 horas, empleadas como material de partida, las muestras preparadas en ausencia de tratamiento alcalino y la muestra comercial de referencia.

$$\text{Cristalinidad (\%)} = \frac{\sum \text{intensidad de la zeolita sintetizadas}}{\sum \text{intensidad de la zeolita de referencia}} \times 100$$

Ecuación 1

Como se aprecia en la tabla 2 la cristalinidad de las zeolitas crece en la medida que transcurre el tiempo de cristalización<sup>14,15</sup>, estos resultados también indican que hay una proporción del material de partida aun amorfo sin zeolitizar. Estas proporciones de material cristalino y material amorfo pueden tener un efecto importante en la cinética de formación del material compuesto.

**Tabla 2:** Cristalinidad relativa de las zeolitas.

Identificación	$t_s$ (zeolita)	$t_c$ (mesoporoso)	Cristalinidad %
	h	h	
MFI	18	-	65
MFI	24	-	81
ZM17-18	18	24	84
ZM17-24	24	24	94
Referencia (zeolita)	-	-	100

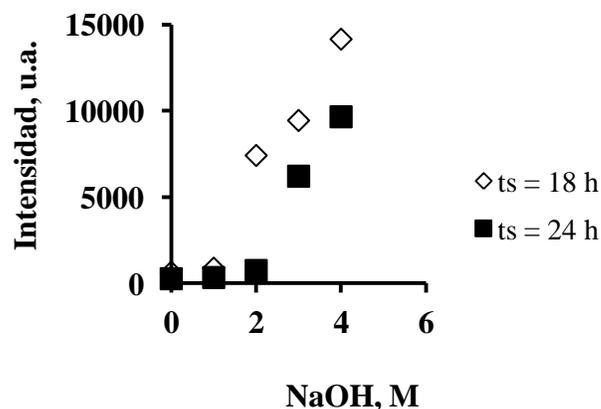
$t_s$ (zeolita): tiempo de la primera etapa - síntesis de la zeolita.

$t_c$ (mesoporoso): tiempo de la segunda etapa - cristalización del material mesoporoso.

Los patrones de difracción de Rayos-X a ángulos bajos, de los materiales obtenidos, presentan las líneas correspondientes a los planos (100), (110), (200) y (210), características de los materiales nanoporosos tipo MCM-41. El análisis de DRX ilustra claramente, que las intensidades de las reflexiones de la fase mesoporosa aumentan (figura 4B y 4D) en la medida que se aumenta la concentración de hidróxido de sodio; en contraste, las intensidades de las reflexiones de la fase microporosa disminuyen (figura 4A y 4C). Como resultado, se obtiene la formación del material nanoporoso tipo MCM-41 y la incorporación de la fase zeolítica en sus paredes, formando un nuevo material compuesto MFI/MCM-41. Este proceso es una función compleja de la concentración de la base empleada en la síntesis<sup>6</sup>.

El aumento de las intensidades de la fase mesoporosa se debe a que, mientras más severo es el tratamiento alcalino (mayor concentración de NaOH), mayor proporción del material se organiza en la estructura supramolecular tipo MCM-41. Mientras que, la disminución de las intensidades de las líneas correspondientes a la estructura zeolítica se debe a la disminución de las dimensiones de sus dominios cristalinos. El análisis de DRX evidencia la presencia de la fase zeolítica, aun a 3M, mientras MEB, a esta concentración, muestra exclusivamente partículas con morfología típica del material mesoporoso. En consecuencia, es razonable proponer que los dominios cristalinos, que dan lugar al patrón de difracción característico de la zeolita tipo MFI, están formando parte de las paredes del material mesoporoso. Para las muestras tratadas con 4M, el patrón de DRX no muestra las difracciones características de la zeolita, lo que indicaría la desaparición total de la fase zeolítica (figura 4A y 4C); resultando posiblemente un material mesoporoso con paredes amorfas. Este resultado coincide con los análisis de MEB, en los que solo se observan las partículas típicas de los sólidos mesoporosos. La evolución de la fase mesoporosa obtenida a partir de las zeolitas cristalizadas durante 24 y 18 h, se ilustra en la figura 5, en la que se grafica la suma de las intensidades de los picos característicos de los materiales tipo MCM-41, presentes en el difractograma (ángulos bajos) en función de la concentración de NaOH.

Como se puede apreciar en la figura 5, los sólidos obtenidos a partir de las zeolitas cristalizadas durante  $t_s = 18\text{h}$  presentan una mayor formación o un mayor ordenamiento del material mesoestructurado, que los obtenidos a partir de las zeolitas cristalizadas durante  $t_s = 24\text{h}$ , a igual concentración de hidróxido de sodio. Esta diferencia puede atribuirse a que las zeolitas obtenidas con mayor  $t_s$  son más cristalinas y en consecuencia requieren un tratamiento alcalino más fuerte para su modificación<sup>21</sup>, en otras palabras, los sólidos de partida con mayor contenido de unidades de construcción desordenadas (menos cristalinos) son más reactivos.



**Fig. 5:** Intensidad total de las difracciones (en el rango de ángulos bajos  $2\theta$ ) características de los materiales tipo MCM-41, en función de la concentración de hidróxido de sodio, empleada en el tratamiento de las zeolitas cristalizadas durante 24 ó 18 horas.

De modo que, en estos casos se requiere un tratamiento más suave para amorfizar la estructura cristalina y llevarla a un grado de división, que permita integrar las unidades secundarias de construcción en las paredes del material mesoporoso. De aquí que, si se parte de zeolitas menos cristalinas (digamos cristalizadas 12 ó 3h) posiblemente se alcance la incorporación de las unidades de construcción secundarias de la zeolita en las paredes del material mesoporoso, con un tratamiento alcalino más suave o más aún, en ausencia de tratamiento alcalino. Esto será materia de un próximo trabajo.

Las distancias interplanares ( $d$ ) se pueden calcular a partir de  $2\theta$  empleando la Ley de Bragg (ecuación 2), y el parámetro

de la celda unidad ( $a_0$ ) se puede calcular sabiendo que la simetría es hexagonal para los sólidos tipo MCM-41 (ecuación 3). Como se puede observar en la tabla 3, los valores de los parámetros de la celda unidad son prácticamente iguales para todos los sólidos, lo que significa que aparentemente el parámetro de celda es independiente del tiempo de cristalización y del tratamiento alcalino.

$$2\text{sen}\theta = \lambda/d \quad \text{Ecuación 2}$$

donde,  $d$  es la distancia inter planar y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación empleada, para el cobre es 1,5418 Å.

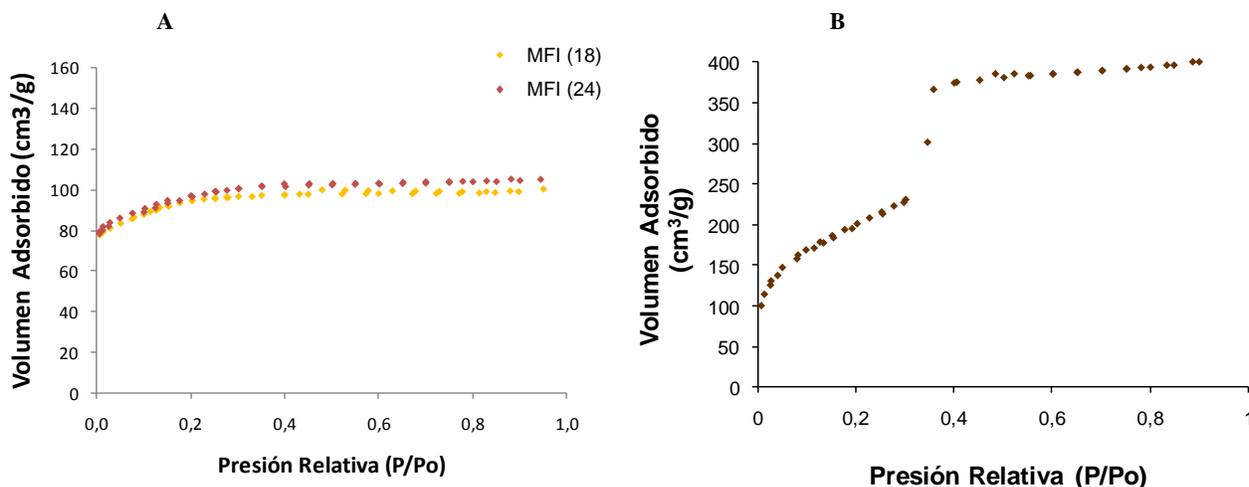
$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{Ecuación 3}$$

**Tabla 3:** Parámetros estructurales de la fase mesoestructurada de los sólidos MFI/MCM-41.

Código	$t_s$ (h)	NaOH (M)	$d_{100}$ (Å)	$a_0$ (Å)	$D_p^{**}$ (nm)	$t$ (nm)
ZM170-18	18	0	38,4	44,35	2,59	1,84
ZM171-18	18	1	38,4	44,35	2,72	1,71
ZM172-18	18	2	38,4	44,35	2,80	1,63
ZM173-18	18	3	38,4	44,35	2,81	1,62
ZM174-18	18	4	38,4	44,35	2,81	1,62
ZM170-24	24	0	38,4	44,35	2,51	1,92
ZM171-24	24	1	38,4	44,35	2,67	1,76
ZM172-24	24	2	36,8	42,50	2,61	1,64
ZM173-24	24	3	38,4	44,35	2,68	1,75
ZM174-24	24	4	38,4	44,35	3,01	1,42
Al-MCM-41	-	-	40,1	46,32	3,14	1,49

$$*a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

\*\*Diámetro de poro calculado por el modelo BJH



**Fig. 6:** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>: A) de las zeolitas sintetizadas durante 18 ó 24 h y B) del sólido Al-MCM-41.

Para el sólido Al-MCM-41 sintetizado como referencia (CTMAB/Si = 0,26) se obtuvieron los valores de 40,12Å y 46,32Å, para  $d_{100}$  y  $a_0$ , respectivamente. Estos valores, al igual que los de los sólidos compuestos (tabla 3), se encuentran dentro del rango de los valores esperados para este tipo de material mesoporoso<sup>16,23</sup>. Aun se mantiene la controversia sobre el efecto de la cantidad de surfactante

sobre los parámetros  $d_{100}$  y  $a_0$ ; nuestros resultados indican que los valores de estos parámetros aumentan con la relación CTAB/Si, mientras algunos autores<sup>24</sup> sugieren que la disminución de surfactante en el gel de síntesis provoca el aumento de los parámetros  $d_{100}$  y  $a_0$ , sin embargo, esta tendencia no ha sido confirmada.

### Análisis textural

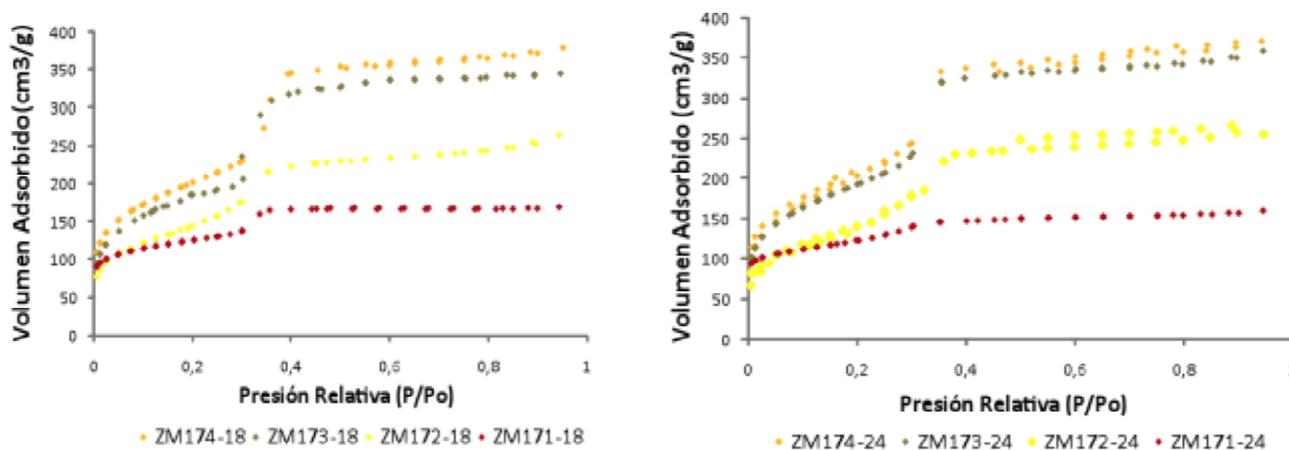
En general, el tipo de porosidad del sólido determina la forma de la isoterma, por lo que ésta se emplea con mucho éxito para caracterizar nuevos materiales. En la figura 6 podemos observar las isothermas tipo I<sup>25</sup> características de las zeolitas (figura 6A) y tipo IV<sup>25</sup> característica de los materiales tipo Al-MCM-41 (figura 6B), ambas completamente reversibles. Ambos sólidos poseen características texturales diferentes. El primero es un material microporoso, mientras que el segundo es un material mesoporoso.

Las áreas superficiales específicas de las zeolitas sintetizadas a 18 y 24h fueron 333,4 y 337,7m<sup>2</sup>/g, respectivamente. El área superficial específica para el material tipo Al-MCM-41 fue de 813,58m<sup>2</sup>/g, con un volumen y diámetro de poro de 0,62cm<sup>3</sup>/g y 3,14nm respectivamente, valores muy parecidos al de sólidos sintetizados con fuentes de aluminio y silicio convencionales<sup>26</sup>.

Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77K de los sólidos compuestos, preparados a partir de las zeolitas sintetizadas 18 y 24h, tratadas con diferentes concentraciones de NaOH, se presentan en la figura 7. Estas isothermas son del

tipo IV, y en la medida que aumentamos la severidad del tratamiento son más parecidas a la obtenida para el sólido Al-MCM-41 (figura 6B), lo que claramente confirma la creación de mesoporosidad en estos sólidos, lo cual concuerda con los resultados de MEB y DRX. Todas las isothermas muestran un escalón bien definido a presiones intermedias ( $0,2 < P/P_0 < 0,4$ ), relacionado con la condensación capilar del N<sub>2</sub> en el interior de los mesoporos. La ausencia del lazo de histéresis, así como la pendiente del escalón en las isothermas, indican la existencia de una distribución unimodal de tamaño de poro muy uniforme<sup>27</sup>. El escalón correspondiente a la condensación capilar se desplaza hacia altas presiones relativas en la medida que aumenta la concentración del tratamiento alcalino, lo que sugiere el aumento del diámetro de poro, como se evidencia en la tabla 3.

Combinando los valores del parámetro de red ( $a_0$ ) y del diámetro de poro ( $dp$ ) obtenidos por difracción de rayos-X y adsorción de nitrógeno, respectivamente, se calculó el espesor de pared ( $t$ ) para los dominios mesoporosos (tabla 3), sabiendo que para los materiales tipo MCM-41 la relación es:  $t = a_0 - dp$



**Fig. 7:** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los sólidos compuestos preparados mediante tratamiento alcalino con diferentes concentraciones de NaOH de las zeolitas sintetizadas durante (A) 18 y (B) 24 h

**Tabla 4:** Propiedades texturales de los materiales compuestos.

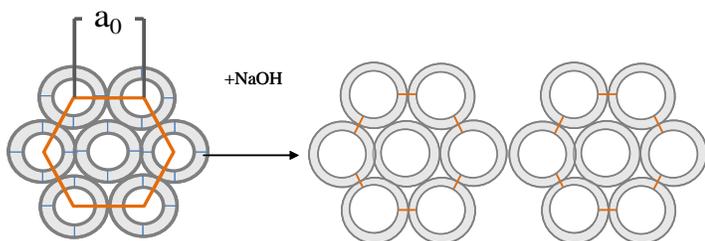
Sólido	*S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	†V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	**S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	**V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	**S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	**V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
ZM170-18	435	0,22	221	0,09	214	0,13
ZM171-18	483	0,30	196	0,07	287	0,23
ZM172-18	506	0,40	140	0,06	365	0,34
ZM173-18	638	0,52	142	0,06	497	0,46
ZM174-18	719	0,58	---	---	719	0,58
ZM170-24	395	0,20	224	0,09	171	0,11
ZM171-24	440	0,25	175	0,08	264	0,17
ZM172-24	526	0,39	146	0,07	381	0,32
ZM173-24	657	0,55	105	0,06	552	0,49
ZM174-24	743	0,63	---	---	743	0,63
Al-MCM-41	814	0,62	19,0	0,01	795	0,61

\*Área Superficial Específica calculada por BET

†Volumen total calculado a P/P<sub>0</sub>=0,94

\*\* Método *t*-plot

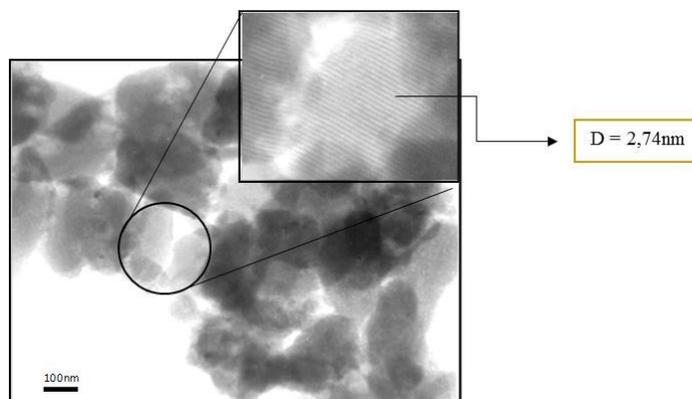
Los valores del espesor de pared son bastante cercanos para todos los sólidos, con excepción de los tratados con una solución 4M de NaOH que no contienen microporos en su estructura. Para éste, el valor es similar al calculado para el Al-MCM-41 que es 1,49nm. Esto permite pensar que, en efecto, parte de la pared del MCM-41 está constituida por estructuras de la zeolita, provocando un engrosamiento de la pared. Además, ya que el parámetro de celda es prácticamente el mismo para la serie ZM17 las variaciones encontradas en el diámetro de poro se deben a los cambios que existen en la pared del material mesoporoso. En la tabla 3 se puede observar que el diámetro de poro es más grande en la medida que el tratamiento alcalino es más fuerte, sabiendo que el parámetro de celda  $a_0$  es prácticamente el mismo para todos los sólidos (tabla 3), la disminución del espesor de pared está estrechamente relacionado con los cambios del diámetro de poro. Al relacionar estos resultados con los obtenidos por difracción de rayos-X, donde se aprecia claramente el aumento de la fase mesoporosa con el incremento de la concentración de la base, se puede inferir, que el tratamiento alcalino provoca una disolución parcial de la pared interna del mesoporoso y este material junto al que se encuentra en solución, condensa sobre el surfactante formando cada vez más sólido mesoporoso de paredes más delgadas (figura 8).



**Fig. 8:** Efecto del tratamiento alcalino en el diámetro de poro y el espesor de pared del mesoporoso.

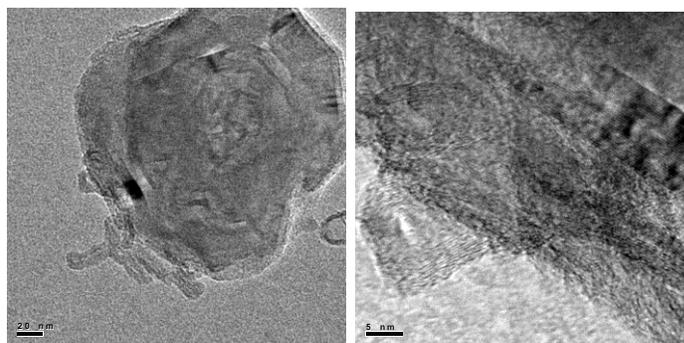
#### Microscopía Electrónica de Trasmisión

La caracterización por MET, empleando la técnica de campo claro, de los sólidos compuestos permitió observar el arreglo de poros paralelos, característicos de los materiales MCM-41. El recuadro en la figura 9 muestra una ampliación de la región marcada con un círculo, en la cual se puede observar el arreglo periódico de una red. El espaciamiento entre los planos de esta red se midió empleando el programa Digital Micrograph, obteniendo para el material ZM171-18  $\cong 2,6\text{nm}$  y para los sólidos ZM172-18 y ZM174-18 un valor alrededor de 2,7nm, estos valores coinciden con los reportados en la tabla 3, para el diámetro de poro medido por adsorción de  $\text{N}_2$ .



**Fig. 9:** Micrografía electrónica de trasmisión de campo claro del sólido ZM174-18.

La formación de las estructuras mesoporosas con paredes cristalinas se observó en los materiales compuestos, sintetizados a partir de los cristales de MFI, mediante microscopía electrónica de trasmisión de alta resolución (ver figura 10). En la figura 10a se muestra un cristal de MFI y sobre su superficie externa la formación de estructuras mesoporosas con paredes cristalinas



**Fig. 10:** Micrografía electrónica de trasmisión de alta resolución de campo claro del sólido ZM173-24. A) Cristal de MFI con crecimiento de estructuras mesoporosas en su superficie. B) Zoom de una zona de la superficie mostrando la formación de la estructura mesoporosa con paredes cristalinas.

#### Conclusiones

Los resultados experimentales revelaron que el uso del caolín y silicato de sodio como fuentes de aluminio y silicio, respectivamente, permiten obtener zeolitas tipo MFI altamente cristalinas, materiales mesoporosos bien ordenados tipo Al-MCM-41 y materiales compuestos (híbridos) MFI/Al-MCM-41 bien definidos. Tanto los análisis de MEBA, como los de TEM mostraron que, inicialmente en ausencia de tratamiento alcalino coexisten dos fases: la de la zeolita y la del mesoporoso, siendo los dominios cristalinos de la zeolita los de mayor tamaño. A medida que aumenta la concentración de NaOH, el tratamiento alcalino paulatinamente disuelve la estructura creando mesoporosidad, modificando la morfología característica de la zeolita y reduciendo el tamaño promedio de partícula. El tratamiento

con 2 ó 3M de NaOH facilita la disolución de los cristales de la zeolita y el ensamblaje de las unidades de construcción en las paredes del mesoporoso. La reactividad del material de partida, para incorporar las unidades de construcción en las paredes del material mesoporoso está condicionada por la relación de material cristalino y material amorfo. El tratamiento con 4M de NaOH conduce exclusivamente a la formación de Al-MCM-41.

## Referencias

- G Maire, L Hilaire, O Zahraa. En Metal-Support Effects in Catalysis, B. Imelik (Ed.). Elsevier Scientific, Amsterdam Vol. 11, 285-293 (1982).
- L Huang, W Guo, P Deng, Z Xue, Q Li. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites. **J. Phys. Chem. B**, **104(13)**, 2817-2823 (2000).
- D Lee, T Liu. Synthesis of Micropore/Mesopore Composite Materials. **React. Kinet. Catal. Lett.**, **72(2)**, 209-218 (2001).
- Ch Baerlocher, L McCusker, D Olson, Atlas of zeolite frameworks types, 6th revised edition, Elsevier, Amsterdam (2007).
- E Masika, R Mokaya. Mesoporous Aluminosilicates from a zeolite BEA recipe. **Chemistry Materials**, **23(9)**, 2491-2498 (2011).
- S Habib, F Launay, S Laforge, J Comparot, A Faust, Y Millot, T Onfroy, V Montouillout, P Magnoux, J Paillaud, A Gédéon. High catalytic cracking activity of Al-MCM-41 type materials prepared from ZSM-5 zeolite crystals and fumed silica. **Appl. Catal. A: General**, **344**, 61-69 (2008).
- P Pérez, C López, V Sazo, C Urbina. Síntesis y caracterización de materiales aluminosilicatos compuestos ZSM-5/MCM-41. **Avances en Química**, **5(2)**, 107-116 (2010).
- C López, V Sazo, P Pérez, S Buhman, C Urbina, A Garcia. Síntesis y caracterización de materiales aluminosilicatos compuestos ZSM-5/MCM-41. **Avances en Química**, **6(2)**, 29-37 (2011).
- F Imbert, C Moreno, A Montero, B Fontal, J Lujano. Venezuelan natural aluminosilicates as a feedstock in the synthesis of zeolite A. **Zeolites**, **14**, 374-378 (1994).
- I Jaimes, Síntesis a partir de Aluminosilicatos Naturales de zeolitas tipo A. Trabajo Especial de Grado, Universidad de Los Andes (2000).
- Y Contreras. Síntesis de zeolitas ZSM-5 y Mordenita a partir de caolín venezolano. Trabajo Especial de Grado, Universidad de Los Andes (2002).
- Museo Geológico Virtual de Venezuela, PDVSA-Intevep (1997): <http://www.pdv.com/lexico/museo/minerales/caolin.htm>. (consultado 05/03/2012)
- H Olphen, Clay Colloid Chemistry. Segunda Edición. Editorial John Wiley & Sons. New York (1977).
- E Sosa. Síntesis y Caracterización de Aluminosilicatos Micro y Mesoporosos a Partir de Caolín Venezolano. Trabajo Especial de Grado de MSc, Universidad de Los Andes (2011).
- E Sosa, F Aguirre, P Rodríguez, A Uzcátegui, A Mora, J Fernández, G González y F Imbert. Nueva Síntesis de Materiales Nano (MCM-41), Subnanoporosos (ZSM-5) y compuestos ZSM-5/MCM-41 a partir de Caolín Venezolano. Efecto de la Relación CTAB/Si. **Acta Microscópica**, **20(2)**, 157-164 (2011).
- F Kang, Q Wang, S Xiang. Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolin as aluminium source. **Mat. Lett.**, **59**, 1426-1429 (2005)
- D Vu, M Miyamoto, N Nishiyama, Y Egashira, K Ueyama. Selective formation of *para*-xylene over H-ZSM-5 coated with polycrystalline silicalite crystals. **J. Catal.**, **243**, 389-394 (2006).
- G Attard, J Glyle, C Göltner. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. **Nature**, **378**, 366-368 (1995).
- G Giannetto, A Montes, G Rodríguez. Zeolitas, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas (2000).
- J Groen, L Peffer, J Moulijn, J Pérez-Ramírez. Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, **241**, 53-58 (2004).
- J Groen, L Peffer, J Moulijn, J Pérez-Ramírez. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. **Micropor. Mesopor. Mater.**, **69**, 29-34 (2004).
- X Wei, P Smirniotis. Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication. **Micropor. Mesopor. Mater.**, **97**, 97-106 (2006).
- G Wang, Y Wang, Y Liu, Z Liu, Y Guo, G Liu, Z Yang, M Xu, L Wang. Synthesis of highly regular mesoporous Al-MCM41 from metakaolin. **Appl. Clay Sci.**, **44**, 185-188 (2009).
- J Yu, J Shi, L Wang, M Ruan, D Yan. Preparation of high thermal stability MCM-41 in the low surfactant/silicon molar ratio synthesis system. **Mat. Lett.**, **48**, 112-116 (2001).
- S Gregg, K Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2da edición, Academic Press, London (1982).
- R. Xu, W Pang, J Yu, Q Huo, J Chen. Chemistry of zeolites and related porous materials, Ch 8 Synthesis, structure and characterization of mesoporous materials, John Wiley & Sons, Singapore (2007).
- M Clemente-León, E Coronado, A Forment-Aliaga, J Martínez-Agudo, P Amorós. Mn<sup>12</sup> single-molecule magnets incorporated into mesoporous MCM-41 silica. **Polyhedron**, **22**, 2395-2400 (2003)