

# *Tamices Moleculares modificados con Metales de Transición por Incorporación Directa*

Natalia Cuello<sup>1</sup>, Verónica Elías<sup>1,3</sup>, Mónica Crivello<sup>1</sup>, Marcos Oliva<sup>2,3</sup>, Griselda Eimer<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> CITEQ, FRC-UTN, Maestro López y Cruz Roja, Ciudad Universitaria, (5016) Córdoba, Argentina

<sup>2</sup> FaMAF-UNC, Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, (5016) Córdoba, Argentina

<sup>3</sup> CONICET [ncuello@cbasicas.frc.utn.edu.ar](mailto:ncuello@cbasicas.frc.utn.edu.ar)

**Resumen** - En este trabajo se prepararon silicatos mesoporosos del tipo MCM-41 modificados con metales de transición (Fe, Co) mediante el método de síntesis directa. Se evaluó la influencia del contenido de metal variando la relación molar inicial de Si/Metal (120, 60 o 20).

Las diferentes meso-estructuras obtenidas se caracterizaron mediante DRX, UVvis-RD, adsorción de N<sub>2</sub> y se estudió su comportamiento magnético a temperatura ambiente. Todas las muestras mostraron un comportamiento típicamente paramagnético, lo que indica una alta dispersión de las especies metálicas. Se observó además una importante contribución superparamagnética para la carga mayor de Fe, indicando mayor interacción magnética entre las nano-especies.

**Palabras Claves:** Mesoporosos, Hierro, Cobalto, Incorporación Directa, Magnetismo

## **Molecular Sieves Modified with Transition Metals by Direct Incorporation**

**Abstract** - In this work, MCM-41 mesoporous silicates were prepared and modified with transition metals (Fe, Co) by a direct synthesis method. The influence of the metal content was tested varying the initial molar Si/Metal ratio (120, 60 or 20).

The different meso-structures obtained were characterized by XRD, UVVIS-RD, N<sub>2</sub> adsorption and the magnetic behavior was studied at room temperature. All samples showed typical paramagnetic behavior, indicating high dispersion metal species. There was also an important superparamagnetic contribution for samples with the highest iron loading, indicating a greater magnetic interaction between the nano-species.

**Keywords:** Mesoporous, Iron, Cobalt, Direct Incorporation, Magnetism

## INTRODUCCIÓN

La capacidad de los tamices moleculares mesoporosos para adsorber selectivamente distintos sustratos o para actuar como reservorios para una variedad de nano-partículas depende del diámetro de poros del material y de las modificaciones químicas de su superficie. La mayoría de estos materiales están constituidos por unidades diamagnéticas como la sílice; sin embargo cuando estos materiales son modificados con metales de transición evidencian fuertes cambios en su comportamiento magnético lo que ha permitido su aplicación en procesos de separación magnética o de transporte y liberación controlada de fármacos. Entre estos materiales se destacan los del tipo MCM-41 debido a su estructura de ordenamiento hexagonal de poros unidimensio-

nales cuyos diámetros pueden controlarse entre 2 y 10 nm y sus altas áreas específicas (alrededor de 800 m<sup>2</sup>/g).

## EXPERIMENTAL

Los materiales mesoporosos del tipo Fe-MCM-41 se prepararon por síntesis directa utilizando TEOS como fuente de Si, nitrato férrico (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) como fuente de Fe y CTMABr como agente plantilla. La composición molar del gel fue: Si/Fe=120, Si/Fe=60 ó Si/Fe=20 y OH/Si=0.5, surfactante/Si=0.12, H<sub>2</sub>O/Si=132. El pH de la síntesis se ajustó a 12 agregando una solución acuosa 2M de hidróxido de sodio (NaOH). En una síntesis típica el H<sub>2</sub>O, la solución de NaOH y el CTABr se mezclaron bajo agitación en baño de 40°C por dos minutos. Se dejó enfriar a 25°C, se agregó el TEOS y la fuente de Metal. Se mantuvo en agitación 4 horas a temperatura ambiente y luego 3 hs a 70°C. Finalmente la mezcla se filtró, lavó y secó a 60°C por 12 h. Por último el agente plantilla se evacuó de las muestras mediante calentamiento (2°C/min) bajo flujo de N<sub>2</sub> (5 ml/min) hasta 500°C durante 6 h y posterior calcinación a 500°C durante 6 h bajo flujo de aire (5 ml/min).

Los materiales mesoporosos del tipo Co-MCM-41 se prepararon por síntesis directa siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente.

La composición molar del gel fue: Si/Co=120, Si/Co=60 ó Si/Co=20 respectivamente. Las muestras se nombraron como Fe-MCM(x) o Co-MCM(x), indicando x la relación molar Si/Metal.

Los materiales sólidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractor Philips PW 3830 con radiación Cu-Kα (λ=1,5418 Å).

Las determinaciones de adsorción de N<sub>2</sub> para la estimación del área superficial fueron hechas en un equipo Pulse Chemisorb. Los espectros de Reflectancia Difusa en el Ultravioleta-Visible (UVvis-RD) se recolectaron en un espectrómetro de doble haz Perkin Elmer en el rango de longitud de onda de 200 nm a 600 nm. Las medidas de magnetización se realizaron en un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interferente Device), modelo MPMS XL7 de la marca Quantum Design con un campo máximo aplicado de 1T.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observó en los patrones de DRX a bajo ángulo de todas las muestras (Fig. 1a y 1b) 3 picos correspondientes a los planos (100), (110) y (200) característicos de estos materiales con ordenamiento hexagonal (Do, 2005). Los patrones de DRX a alto ángulo no evidenciaron la presencia de fases cristalinas de óxidos de Fe o Co. Esto indicaría que estos óxidos están presentes como especies demasiado pequeñas como para ser detectadas por DRX encontrándose, probablemente, dentro de los mesoporos y altamente dispersas sobre la superficie.

La Fig. 2a pertenece a los espectros de UVvis-RSD correspondientes a todas los materiales modificados con Fe. Éstos evidenciaron una intensa banda de absorción característica de las especies de metal aislado coordinado tetraédricamente en la red mesoporosa (200-300 nm) que indicaría la incorporación del metal dentro de la estructura (Allia, 1999; Macario, 2005; Chmielarz, 2006). La contribución de otra banda de absorción a mayores longitudes de onda (300-480 nm) puede atribuirse a muy pequeñas especies metálicas oligonucleares (MeO)<sub>n</sub> o “nano-clusters” de O–Me (Allia, 1999; Macario, 2005; De Stefanis, 2007). Finalmente una tercera banda (480-650 nm) puede asignarse a la formación de nano-partículas de los óxidos del metal, probablemente en su fase más estable hematita, aunque no pudiéndose descartar la maghemita (Lu, 2007; De Stefanis, 2007).

La Fig. 2b pertenece a los espectros de UVvis-RSD de los materiales modificados con Co. Se puede observar una banda alrededor de 260 nm, generalmente asignada a una transferencia de carga desde el oxígeno ligado a iones Co<sup>2+</sup> en simetría tetraédrica (Bhoware, 2006; Yuan, 2001) sugiere la presencia de especies de Co<sup>2+</sup> aisladas en la matriz. Por otro lado absorciones entre 300 y 400 nm pueden ser originadas por transiciones electrónicas características de Co<sup>3+</sup> en entorno tetraédrico desordenado lo que sugiere la oxidación de Co<sup>2+</sup> a Co<sup>3+</sup> después de la calcinación (Khodakov, 2005; Yuan, 2001) en tanto la absorción entre 400 y 600 nm puede ser

Muestra	Área (m <sup>2</sup> /g)
Fe-MCM(120)	530
Fe-MCM(60)	1056
Fe-MCM(20)	936
Co-MCM(120)	664
Co-MCM(60)	468
Co-MCM(20)	586

Tabla 1 - Áreas específicas de los tamices moleculares

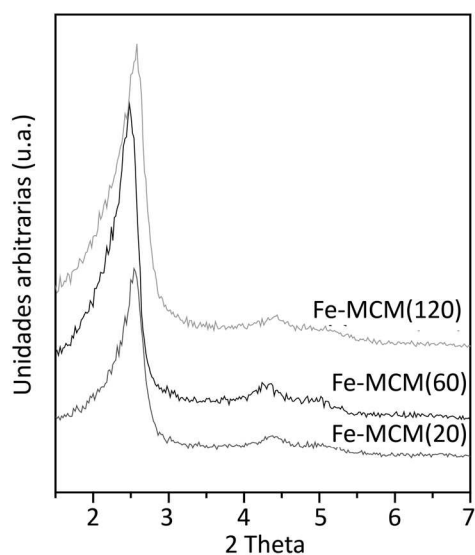


Figura 1a - DRX de bajo ángulo para las muestras Fe-MCM(x)

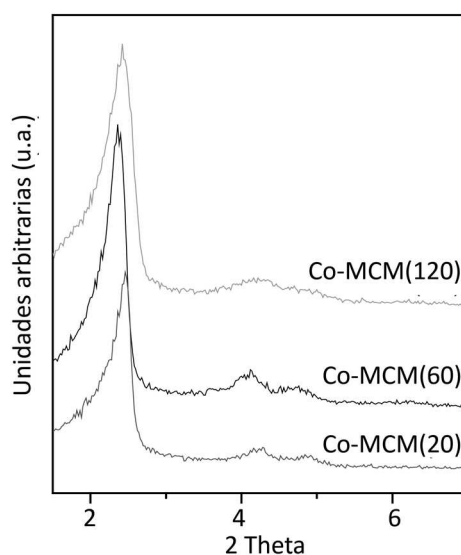


Figura 1b - DRX de bajo ángulo para las muestras Co-MCM(x)

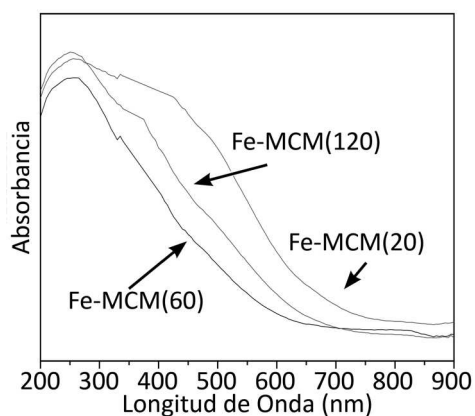


Figura 2a - Espectro UVvis-DRS para las muestras Fe-MCM(x)

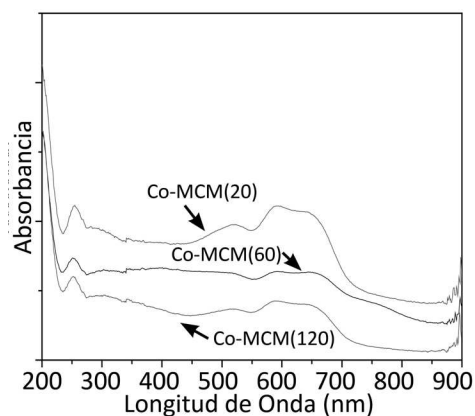


Figura 2b - Espectro UVvis-DRS para las muestras Co-MCM(x)

asignadas a las especies  $\text{Co}^{2+}$  octaédrico, probablemente presentes en clusters de óxido de cobalto (Bhoware, 2007, Vetrivel, 2005; Smeets, 2008). Por último, la región de absorción entre 600 y 800 nm indica la presencia de óxido de cobalto en forma de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  donde los iones  $\text{Co}^{2+}$  están en coordinación tetraédrica e iones  $\text{Co}^{3+}$  están en posiciones octaédricas (Bhoware, 2007; Smeets, 2008).

Se observa en los espectros de ambos metales una mayor intensidad en las bandas para los mayores contenidos de metal ( $\text{Si}/\text{M} = 20$ ).

Los ciclos de histéresis, magnetización vs campo aplicado a temperatura ambiente evidenciaron diferentes comportamientos magnéticos dependiendo de la dispersión y tamaño de partículas de las especies metálicas. Se evidenció en la muestra Fe-MCM(20) dos contribuciones, una paramagnética y otra superparamagnética, adjudicada esta última a los nano-clusters y pequeñas nano-partículas de óxido de hierro que pudieran encontrarse finamente distribuidas y con un tamaño menor al diámetro crítico que las hace encontrarse en un régimen superparamagnético mientras los demás contenidos de Fe mostraron un carácter predominantemente paramagnético debido a la presencia de Fe aislado en red.

Por otro lado las muestras modificadas con Co exhibieron, en todos sus contenidos, un comportamiento paramagnético (Chen, 2010). Para ambos metales la susceptibilidad paramagnética disminuye con el menor contenido de metal (Fig. 3a y 3b).

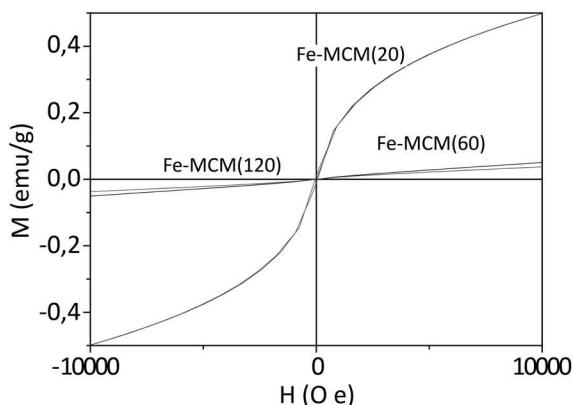


Figura 3a - Magnetización vs Campo aplicado para las muestras Fe-MCM(x)

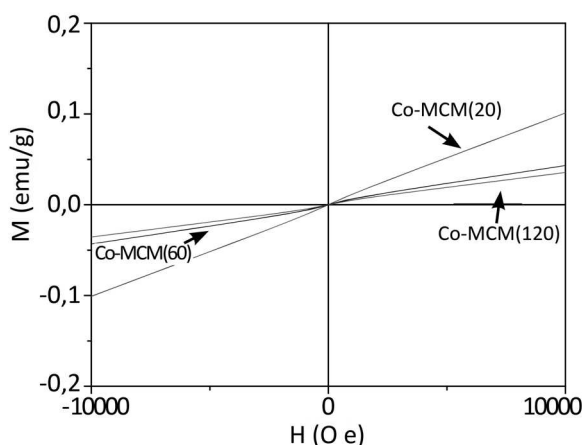


Figura 3b - Magnetización vs Campo aplicado para las muestras Co-MCM(x)

## CONCLUSIONES

Se prepararon tamices moleculares de Fe-MCM-41 por un método de síntesis de incorporación directa con Fe y Co.

Las dependencias de la magnetización con el campo magnético aplicado resultaron consistentes con la presencia de dos contribuciones al lazo de histéresis: una paramagnética originada en los iones magnéticos aislados y una superparamagnética (para el caso de Fe-MCM(20)) asociada a la presencia de pequeños cluster de especies que contienen Fe.

## REFERENCIAS

Do, Kim, Park, Hong, Suh, Lee, "Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol on Ti-containing MCM-41" *Catalysis Today*, Vol.101, p. 299-305, (2005).

Allia, Coisson, Knobel, Tiberto y Vinai, "Magnetic hysteresis based on dipolar interactions in granular magnetic systems" *Phys. Rev. B* Vol.60, p. 12207, (1999).

Macario, Katovic, Giordano, Iucolano y Caputo, "Synthesis of mesoporous materials for carbon dioxide sequestration", *Microporous and Mesoporous Materials* Vol. 81, p. 139, (2005).

Chmielarz, Kustrowski, Dziembaj, Cool y Vansant, "Catalytic performance of various mesoporous silicas modified with copper or iron oxides introduced by different ways in the selective reduction of NO by ammonia" *App. Cat. B* Vol. 62, p. 369, (2006).

De Stefanis, Kaciulis y Pandolfi, "Preparation and characterization of Fe-MCM-41 catalysts employed in the degradation of plastic materials" *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 99, p. 140, (2007).

Lu, Zheng, Liu y Mu, "Fe-containing mesoporous silicates with macro-lamellar morphology", *Microporous and Mesoporous Materials* Vol.106, p. 28, (2007).

Bhoware, Shylesh, Kamble, Singh, "Cobalt-containing hexagonal mesoporous molecular sieves (Co-HMS): Synthesis, characterization and catalytic activity in the oxidation reaction of ethylbenzene" *Journal of molecular catalysis A*, Vol. 255, p.123-130, (2006).

Yuan, Chen, Wang, Li, "Synthesis and characterization of silicon and cobalt substituted mesoporous aluminophosphates" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.179, p. 253-259, (2001).

Khodakov, Zholobenko, Bechara, Durand, "Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering and mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15" *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 79, p. 29-39, (2005).

Bhoware, Singh, "Characterization and catalytic activity of cobalt containing MCM-41 prepared by direct hydrothermal, grafting and immobilization methods" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 266, p. 118-130, (2007).

Vetrivel, Pandurangan, "Co and Mn impregnated MCM-41: their applications to vapour phase oxidation of isopropylbenzene" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol.227, p. 269-278, (2005).

Smeets, Meng, Corthals, Leeman, Schoonheydt, "Co-ZSM-5 catalysts in the decomposition of N<sub>2</sub>O and the SCR of NO with CH<sub>4</sub>: Influence of preparation method and cobalt loading" *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 84, p. 505-513, (2008).

Chen, Chen, Guo, "Field-dependent low-field enhancement in effective paramagnetic moment with nanoscaled Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>" *Journal Applied Physic*, Vol. 108, 073907; doi: 10.1063/1.3475249, (2010).