

IMPREGNACIÓN DE PLATINO Y DIMENSIÓN FRACTAL EN DOS TIPOS DE SÓLIDOS MICROPOROSOS

José G. Carriazo*
Mario Barrera-Vargas**
Manuel F. Molina***

Recibido: 30/04/2009

Aceptado: 07/05/2010

RESUMEN

El presente trabajo muestra la modificación de una zeolita-Y y una arcilla pilarizada (tipo saponita) mediante impregnación con diferentes cargas de Pt (catalizadores a base de Pt). Los sólidos se caracterizaron en cuanto a su composición química y su textura. La caracterización textural revela cambios importantes en los sólidos, mostrando que se genera microporosidad en la serie de catalizadores zeolíticos y se bloquean las estructuras microporosas en la serie de catalizadores obtenidos a partir de la arcilla pilarizada. La determinación de la dimensión fractal (mediante el método de Avnir-Jaroniec) indica que la modificación con Pt afecta significativamente las características topográficas de la superficie de la arcilla pilarizada como consecuencia de la posible formación de agregados de Pt.

Palabras clave: arcilla pilarizada, zeolitaY, dimensión fractal, impregnación de Pt.

* Dr. Sc.: Química del Estado Sólido y Catálisis Heterogénea. Investigador del Grupo ESCA (Estado Sólido y Catálisis Ambiental), Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. Profesor del Departamento de Química, Facultad de Ciencias, de la Universidad Nacional de Colombia. Bogotá-Colombia. E-mail: jcarriazog@unal.edu.co

** Dr. Sc.: Catálisis Heterogénea. Profesor del Departamento de Química, Facultad de Ciencia e Ingeniería, de la Universidad de Córdoba. Montería, Colombia. Investigador del grupo Aplicaciones Tecnológicas de Materiales, Universidad de Córdoba. Montería. E-mail: mbarrera@sinu.unicordoba.edu.co

*** M. Sc.: Catálisis Heterogénea. Profesor del Departamento de Química, Facultad de Ciencias, de la Universidad Nacional de Colombia. Bogotá-Colombia. Centro de Catálisis Heterogénea, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. E-mail: mfmolinac@unal.edu.co

PLATINUM IMPREGNATION AND FRACTAL DIMENSION ON TWO TYPES OF MICRO-POROUS SOLIDS

ABSTRACT

This research shows the modification of a zeolite Y and a pillared clay (saponite) by impregnation with different platinum quantities (synthesis of Pt catalysts). The solids were characterized about the chemical composition and texture. The textural characterization reveals important changes in the solids, showing that in the zeolitic catalysts microporosity is formed, whereas in the pillared clay the microporous structures are partially blocked. Fractal dimension (by Avnir-Jaroniec method) indicates that the topographic features of the pillared clay surface are significantly affected due to the modification with platinum, probably as a consequence of platinum clusters formation.

Key words: pillared clay, zeolite Y, fractal dimension, Pt impregnation.

INTRODUCCIÓN

El desempeño de sólidos en las diferentes aplicaciones (adsorción, separación o catálisis) requiere de propiedades estructurales y texturales adecuadas, para lo cual el control de la microporosidad (tamaño, volumen y forma de poros) y el área superficial son aspectos cruciales, puesto que tales parámetros determinan y limitan el empleo exitoso de estos materiales [1, 2]. En catálisis heterogénea, la geometría de la superficie, definida por la forma y tamaño de los poros, controla la difusión de las especies reactantes hacia, y desde, los sitios activos del sólido, determinando así la actividad y la selectividad del catalizador [3, 4]

Tanto las zeolitas como los minerales de arcilla son aluminosilicatos cristalinos. Estructuralmente, las zeolitas se forman de redes tridimensionales de entidades de SiO_4 y AlO_4 unidas mediante oxígenos compartidos. La formación de dicha estructura genera canales y cajas interconectadas que constituyen una red completamente microporosa [3]. La zeolita Y, un tipo de zeolita sintética muy usado en catálisis heterogénea, presenta estructura similar a la faujasita (un mineral natural), que muestra una estructura microporosa de "supercajas" con dimensiones aproximadas de 13\AA de diámetro e interconectadas con cajas menores de aproximadamente 8\AA de diámetro [3]. De otro lado, los minerales de arcilla son aluminosilicatos laminares resultantes de la asociación de entidades tetraédricas de silicatos y capas octaédricas en las cuales un catión Al^{3+} o Mg^{2+} está rodeado por seis grupos hidroxilos o átomos de oxígeno [5, 6]. Estos minerales pueden modificarse mediante procesos de pilarización, convirtiendo las estructuras laminares en sistemas microporosos, lo que se conoce como arcilla pilarizada [7-9].

Las arcillas pilarizadas y las zeolitas son empleadas ampliamente en procesos de catálisis heterogénea [7, 10], como catalizadores o como soportes catalíticos, en reacciones de oxidación de

compuestos orgánicos, reacciones de alquilación, craqueo de hidrocarburos, reacciones de hidrogenación, reacciones de isomerización, y en general en procesos ácido-base. Para tales aplicaciones, es fundamental el conocimiento profundo de las características de la superficie, entre las cuales se destaca su geometría fractal.

Aunque en la actualidad existen varios métodos para determinar la dimensión fractal [11-13], quizá el carácter abstracto del concepto y la dificultad de las relaciones teóricas hacen que este tipo de caracterización sea relativamente poco aplicado. La dimensión fractal, D , es un parámetro empleado para evaluar cuantitativamente la geometría fractal y representa una medida de las irregularidades de la superficie de un sólido [12-14]. El valor de dicho parámetro puede variar de 2 a 3. El valor límite inferior, 2, corresponde a una superficie perfectamente lisa, mientras que el valor límite superior, 3, corresponde a una superficie totalmente irregular o rugosa [11, 13-16]. En este rango de valores, sutiles variaciones (del orden de la segunda cifra decimal) pueden considerarse significativas [12]. Una de las relaciones más simples y empleadas para determinar la dimensión fractal de un sólido a partir de datos de adsorción fue deducida por Avnir y Jaroniec [16] a partir de la ecuación de Frenkel-Halsey-Hill (FHH) y mediante la extensión de la isoterma de Dubinin-Raduskevich. La ecuación derivada por Avnir-Jaroniec es:

$$\ln(n) = K - (3 - D) \ln(A) \quad (1)$$

donde n es la cantidad adsorbida, K es constante y A es el potencial de adsorción [13, 14].

El objetivo del presente artículo es evaluar y comparar las variaciones texturales y topográficas de la superficie de dos tipos de sólidos microporosos (catalizadores) antes y después de ser modificados mediante impregnación con Pt, para lo cual se exploran las variaciones de la dimensión fractal según el método propuesto por Avnir-Jaroniec.

1 PARTE EXPERIMENTAL

1.1 Materiales de partida

Una serie de catalizadores se sintetizó empleando como soporte una zeolita Y (ZY), suministrada por la empresa W. R. Grace Davison, con 36% de Si y 10,9% de Al (relación Si/Al de 3,4), y una capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 78 meq/100g. La segunda serie de catalizadores se preparó a partir de una arcilla pilarizada (Al-PilC, con capacidad de intercambio catiónico de 13 meq/100g) con soluciones polihidroxocatiónicas de aluminio, y cuya síntesis (proceso de pilarización) se encuentra reportada en trabajos anteriores [1, 17]. Para la pilarización se empleó una arcilla natural, proveniente de la región de Yuncillos (España), cuyo componente principal ha sido identificado como una saponita. Esta arcilla posee una CIC de 60 meq/100g y una composición química correspondiente a 55,29% de SO_2 , 5,40% de Al_2O_3 , 1,43% de Fe_2O_3 , 25,23% de MgO , 0,15% de TiO_2 , 0,41% de CaO , 0,75% de Na_2O , 0,30% de K_2O y 0,026% de MnO [18].

1.2 Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se prepararon mediante impregnación húmeda con Pt, para lo cual una masa determinada de sólido (zeolita Y o Al-PilC) se somete a presión reducida, en un rotaevaporador, a una temperatura de 80°C por dos horas, con el fin de minimizar el agua fisiadsorbida en la superficie. Luego se adiciona un volumen apropiado de solución de acetilacetatoplatino(II) (Aldrich, 97%) en dioxano (Merck, 99,5%) y se deja en contacto por 24 horas a temperatura ambiente. El sólido se seca a 80°C durante 2 horas y luego se calcina a 500°C por 2 horas. Los sólidos se designan x%Pt/ZY o x%Pt/Al-PilC (x representa el porcentaje de platino determinado experimentalmente) para los catalizadores sintetizados a partir de la zeolita-Y y para la arcilla pilarizada, respectivamente.

1.3 Caracterización de los sólidos

El contenido de Pt en los sólidos se determinó por absorción atómica, en un espectrofotómetro Varian A10. Las isotermas de adsorción de nitrógeno se tomaron a una temperatura de 77K, en un sortómetro Quantachrome autosorb 1, en el rango P/P_0 de 10^{-5} hasta 0.99. Para ello las muestras se desgasificaron previamente a 300°C, alcanzando presiones menores de 50 μmHg , durante 12 horas. Las áreas superficiales se calcularon mediante el modelo de Langmuir ($\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m b} \left(\frac{1}{P} \right) + \frac{1}{V_m}$, donde V es el volumen adsorbido, P es la presión del gas, V_m es el volumen de monocapa y b es una constante), y las áreas y volúmenes de microporos se determinaron mediante el método de Dubinin-Astakhov

(DA): $\frac{V}{V_0} = \exp \left[- \left(\frac{A}{E_i} \right)^n \right]$, donde V es la cantidad

de gas adsorbido en los microporos, V_0 es la capacidad máxima de adsorción de los microporos, A es el potencial de adsorción, E es la energía de adsorción característica para un sistema gas-sólido determinado y n es una constante [19, 20]. Para todos los cálculos se asume que la molécula de nitrógeno (N_2) ocupa un área de 16,2 Å^2 y que la densidad del nitrógeno condensado en los poros es igual a la del nitrógeno líquido a 77K, $\rho=0,81 \text{ g/cm}^3$ [1, 21, 22] Finalmente, la dimensión fractal se determinó mediante el método de Avnir-Jaroniec, en el rango de presión relativa (P/P_0) comprendido entre 0,08 y 0,2 [13, 14, 16].

2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inicialmente los soportes catalíticos y todos los catalizadores sintetizados se analizaron por difracción de rayos X (DRX) (figura 1), sin observar cambios significativos en la estructura, cristalinidad o tamaño de partícula de los sólidos. Tampoco se detectó fase metálica (Pt) por DRX, debido a las bajas cantidades incorporadas.

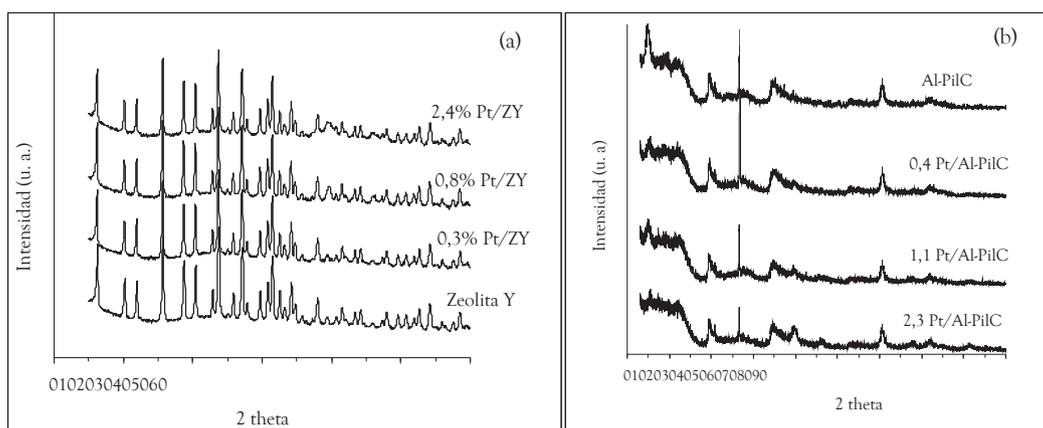


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de los materiales de partida y de los catalizadores: (a) sólidos a base de Pt soportado sobre zeolita, (b) sólidos a base de Pt soportado sobre arcilla pilarizada
Fuente: elaboración propia.

La figura 2 muestra las isotermas de adsorción de los materiales de partida y de los catalizadores sintetizados. Se observa que las isotermas de los sólidos preparados a base de zeolita son claramente de tipo I (según la clasificación de la IUPAC), típicas de adsorción en monocapa, y las correspondientes a los sólidos preparados a base de arcilla pilarizada son tendientes al tipo II (según la clasificación de la IUPAC), características de la adsorción en mono-

capa y multicapa. La forma de las isotermas refleja la predominancia de texturas microporosas en el primer caso, y la existencia de micro y mesoporos en el segundo. Además, es evidente que el proceso de impregnación con Pt conduce a un aumento en la capacidad de adsorción cuando se emplea la zeolita como soporte, y a una disminución de la capacidad de adsorción cuando se emplea la arcilla pilarizada.

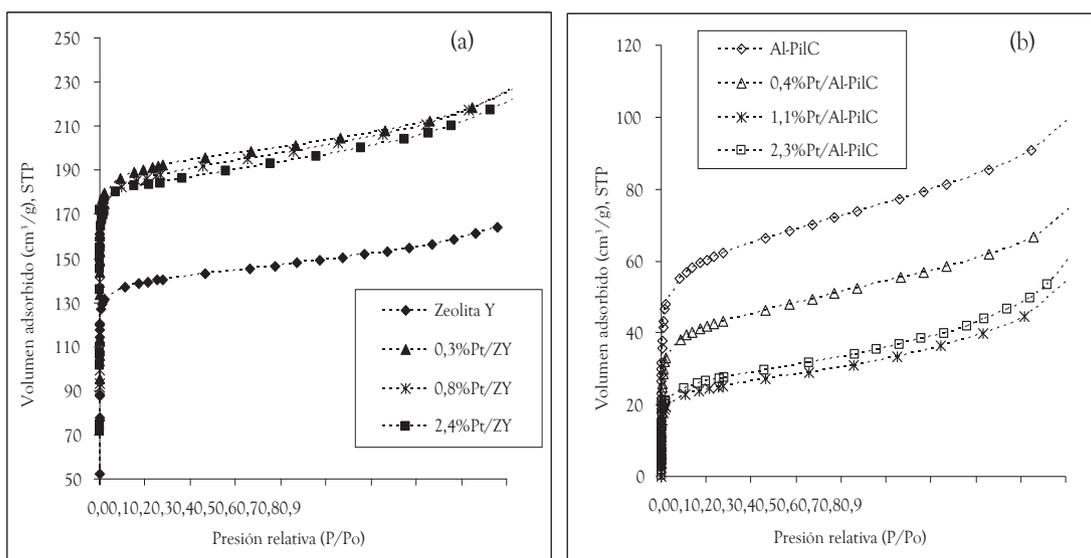


Figura 2. Isotermas de adsorción de los materiales de partida y de los catalizadores: (a) sólidos a base de Pt soportado sobre zeolita, (b) sólidos a base de Pt soportado sobre arcilla pilarizada.
Fuente: elaboración propia.

La tabla 1 resume los valores de área y volumen de microporos para los materiales de partida y para los catalizadores preparados, donde se confirma el efecto favorable de la modificación con Pt sobre la microporosidad de la zeolita y el efecto desfavorable sobre la arcilla pilarizada. En el último caso, la disminución en el área de microporo y volumen de microporo, en la medida en que se aumenta la carga de Pt, ha sido relacionada, en trabajos anteriores, con el posible bloqueo de las estructuras microporosas de la arcilla pilarizada mediante la formación de agregados (clusters) de Pt [1]. En el caso de los sólidos sintetizados a base de zeolita, aunque en principio es evidente el aumento de los valores de área de microporo y volumen de microporo, se observa que dichos valores empiezan a decaer cuando se alcanza cierta cantidad incorporada de Pt (0,8%), como consecuencia del posible crecimiento de los agregados de Pt, sobrepasando la capacidad de alojamiento en los microporos del sólido e iniciando el bloqueo al acceso de las moléculas de adsorbato.

Tabla 1. Principales propiedades texturales de los materiales de partida y de los catalizadores sintetizados.

Sólido	S_L (m^2/g)	S_{mp} (m^2/g)	V_{mp} (cm^3/g)
Zeolita Y	605	595	0,210
0,3%Pt/ZY	821	807	0,285
0,8%Pt/ZY	806	796	0,281
2,4%Pt/ZY	791	776	0,274
Al-PilC	253	275	0,097
0,4%Pt/Al-PilC	175	195	0,069
1,1%Pt/Al-PilC	103	99	0,035
2,3%Pt/Al-PilC	111	85	0,030

S_L = área superficial determinada por el modelo de Langmuir.

S_{mp} = área de microporos. V_{mp} = volumen de microporos.

Fuente: elaboración propia.

En principio, el mejoramiento de las propiedades texturales de la zeolita probablemente podría estar relacionado con los efectos de calcinación de los sólidos, con la consecuente deshidroxilación de la estructura (pérdida de grupos OH), y sin la formación de especies de platino con tamaño suficiente que pudieran generar obstrucción de las estructuras microporosas, sino que, por el contrario, probablemente se generan especies muy pequeñas que se localizan en las cavidades del sólido, llevando a la formación de microporos. La hipótesis anterior puede soportarse en tres eventos fundamentales:

- 1) La gran diferencia de la CIC para los dos soportes (13 meq/100g para la arcilla pilarizada y 78 meq/100g para la zeolita Y). El elevado valor de CIC en la zeolita Y podría permitir una mejor dispersión de las especies de Pt, llevando a la formación de especies de tamaño muy pequeño y distribuidas por toda la superficie microporosa: aunque generalmente se considera que los sitios de intercambio iónico no juegan papel importante en los procesos de impregnación con especies neutras, como el acetilacetato platino(II), los sitios donores de electrones (sitios Brönsted o Lewis en la zeolita) favorecen el anclaje del compuesto de coordinación precursor [23, 24].
- 2) Los mayores valores de área superficial y volumen de microporo en la zeolita Y favorecen la dispersión de la fase metálica. En efecto, se sabe que las especies de platino pueden migrar a través de los canales de la zeolita y localizarse en las cajas mayores [25].
- 3) La calcinación de la zeolita conduce a la deshidroxilación de la estructura del material, con la consecuente generación de porosidad en los sitios donde existen defectos de vacancias, debido a la pérdida de grupos OH y la generación de enlaces siloxano [25].

Por otra parte, la figura 3 y la tabla 2 muestran los resultados de la determinación de la dimensión fractal de los sólidos. El mayor valor de dimensión fractal para la zeolita, comparado con la arcilla pilarizada, revela la mayor rugosidad, y por tanto, la mayor heterogeneidad de la superficie de dicho soporte, correspondiente con su elevada microporosidad. Sin embargo, la modificación de los sólidos con platino conduce a una disminución representativa de los valores de dimensión fractal en la arcilla pilarizada, en cuya serie se observa la disminución

progresiva de dichos valores en la medida en que se aumenta la carga de platino (figura 4). De otro lado, en el caso de los catalizadores zeolíticos no se observa ninguna variación apreciable de la dimensión fractal. Tales resultados revelan la alteración de la rugosidad de la superficie de la arcilla pilarizada, en la cual la impregnación de platino y la consecuente formación de *clusters* conduce a una menor rugosidad, es decir, la superficie se vuelve más lisa como consecuencia del taponamiento de las estructuras microporosas del material.

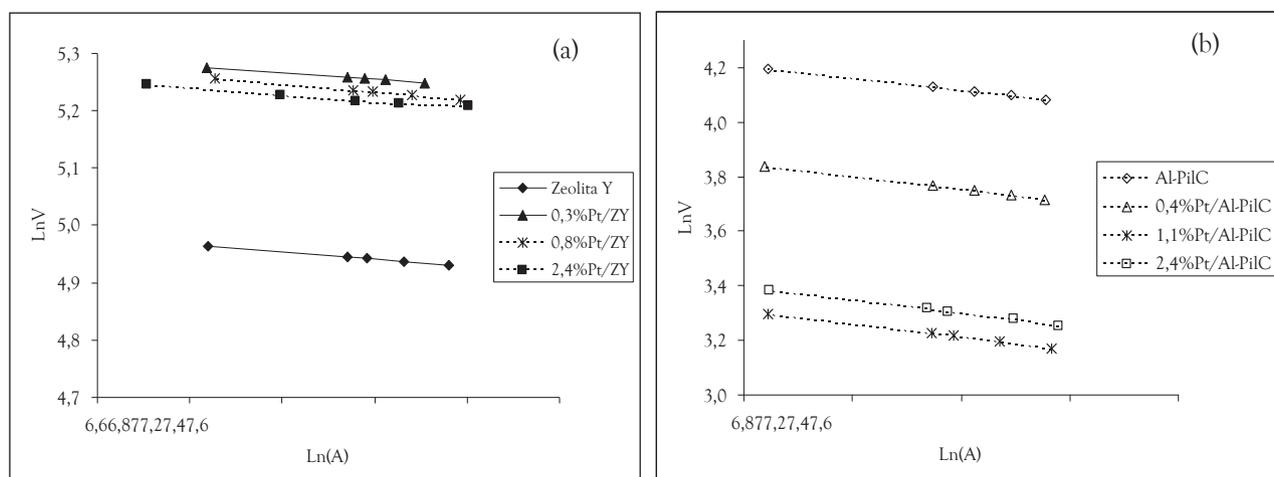


Figura 3. Determinación de la dimensión fractal de los sólidos de acuerdo a la ecuación de Avnir-Jaroniec

Fuente: elaboración propia.

Tabla 2. Dimensión fractal de los sólidos de partida y los catalizadores sintetizados ($0,08 \leq P/P_0 \leq 0,2$).

Sólido	Ecuación	Dimensión fractal (D)	Coficiente de correlación (r)
Zeolita Y	$y = -0,0621x + 5,3875$	2,9379	0,9997
0,3%Pt/ZY	$y = -0,0582x + 5,6738$	2,9418	0,9992
0,8%Pt/ZY	$y = -0,0671x + 5,716$	2,9329	0,9997
2,4%Pt/ZY	$y = -0,0558x + 5,6188$	2,9442	0,9906
Al-PilC	$y = -0,2123x + 5,6469$	2,7877	0,9996
0,4%Pt/Al-PilC	$y = -0,2328x + 5,4294$	2,7672	0,9992
1,1%Pt/Al-PilC	$y = -0,244x + 4,969$	2,7560	0,9986
2,3%Pt/Al-PilC	$y = -0,2454x + 5,0667$	2,7546	0,9971

Fuente: elaboración propia.

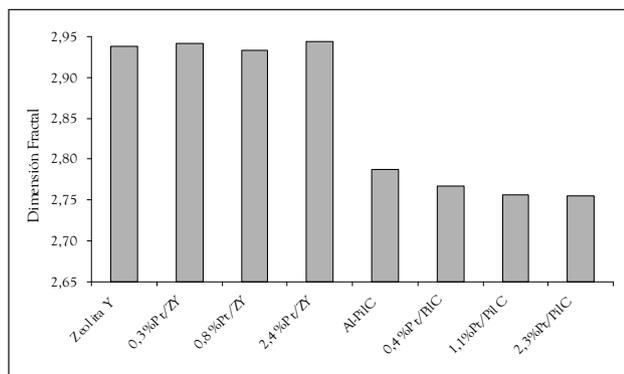


Figura 4. Variación de la dimensión fractal en los diferentes sólidos.

Fuente:elaboración propia

La conservación de los valores de dimensión fractal en los catalizadores sintetizados a partir de la zeolita Y muestra que no ocurren modificaciones topográficas o morfológicas significativas en la superficie del sólido, lo que puede relacionarse con una elevada dispersión de la fase metálica y la posible migración de especies muy pequeñas de platino hacia el interior de la estructura microporosa del soporte.

3 CONCLUSIONES

Finalmente, el análisis de la geometría fractal de los sólidos estudiados aporta información valiosa sobre las características morfológicas de la superficie y complementa enormemente el conocimiento de las estructuras microporosas de dichos sólidos, dos aspectos fundamentales para entender el desempeño catalítico y la selectividad de dichos materiales en una reacción determinada. La dimensión fractal revela cambios significativos en la topografía de la superficie de la arcilla pilariada, como consecuencia de la modificación con Pt. Además, el estudio de la dimensión fractal permite afianzar la idea (discutida en literatura) de la migración de las especies de Pt hacia el interior de las cajas de la zeolita.

REFERENCIAS

- [1] M. Barrera-Vargas *et al.*, "Effect of the platinum content on the microstructure and micropore size distribution of Pt/alumina-pillared clays," *The journal of physical chemistry. B*, no. 109, pp. 23461-23465, 2005.
- [2] A. Gil *et al.*, "Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts," *Catalysis Reviews Science and Engineering*, vol. 50, no. 2, pp. 153-221, 2008.
- [3] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2 ed., New York: McGraw-Hill, 1991, 554 p.
- [4] J. Weitkamp *et al.*, *Shape-Selective Catalysis in Zeolites. In: Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications* Berlin: Springer-Verlag, 1999, 564 p.
- [5] A. C. D. Newman, y G. Brown, *The Chemical Constitution of Clays*, London: Longman Scientific and Technical, 1987, 492 p.
- [6] C. J. B. Mott, "Clay Minerals: An Introduction," *Catalysis Today*, no. 2, pp. 199-208, 1987.
- [7] A. Gil *et al.*, "Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays," *Catalysis Reviews Science and Engineering*, no. 42, pp. 145-212, 2000.
- [8] J. Carriazo *et al.*, "Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity," *Catalysis Today* vol. 107-108, pp. 126-132, 2005.
- [9] J. Carriazo *et al.*, "Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions," *Applied Catalysis* vol. 317, no. 1, pp. 120-128, 2007.
- [10] P. M. M. Blauwhoff *et al.*, *Zeolites as Catalysts in Industrial Processes. In: Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications* Berlin: Springer-Verlag, 1999, 544 p.
- [11] A. DE Stefanis *et al.*, "Study of structural irregularities of smectite clay systems by small angle neutron scattering and adsorption," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 13, pp. 5633-5639, 2007.
- [12] J. Carriazo *et al.*, "Fractal dimension and energetic heterogeneity of gold-modified Al-Fe-Ce Pils'." *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 5, pp. 3354-3360, 2008.

- [13] M. Jaroniec, "Evaluation of the fractal dimension from single adsorption isotherms," *Langmuir*, vol. 11, no. 6, pp. 2316-2317, 1995.
- [14] A. Gil *et al.*, "Fractal dimension of a pillared montmorillonite from nitrogen adsorption at 77K," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 49, no. 3, pp. 639-641, 2004.
- [15] C. G. Sonwane *et al.*, "Characterization of surface roughness of MCM-41 using methods of fractal analysis," *Langmuir*, vol. 15, no. 13, pp. 4603-4612, 1999.
- [16] D. Avnir, y M. Jaroniec, "An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous materials," *Langmuir*, vol. 5, no. 6, pp. 1431-1433, 1989.
- [17] M. Barrera-Vargas *et al.*, "Influence of cerium addition on the synthesis of solids based on platinum supported over alumina-pillared clay," *Scientia et Technica*, vol. 35, pp. 489-493, 2007.
- [18] S. Moreno *et al.*, "Al-, Al, Zr- and Zr-Pillared montmorillonites and saponites: preparation, characterization and catalytic activity in heptane hydroconversion," *Journal of Catalysis*, vol. 182, no. 1, pp. 174-185, 1999.
- [19] S. J. Gregg, y K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, 2 ed., London: Academic Press, 1982, 303 p.
- [20] F. Rouquerol *et al.*, "Adsorption from the gas phase. The experimental approach," en *Handbook of Porous Solids*, F. Schüth *et al.*, eds., pp. 236-275, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2002.
- [21] J. M. Thomas, y W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim, Germany: VCH Verlag, 1997, 669 p.
- [22] G. Leofanti *et al.*, "Surface area and pore texture of Catalysts," *Catalysis Today*, vol. 41, no. 1-3, pp. 207-219, 1998.
- [23] P. Gunter *et al.*, "Surface science approach to modelling supported catalysts," *Catalysis Reviews Science and Engineering*, vol. 39, no. 1 & 2, pp. 77-168, 1997.
- [24] F. A. Cotton, y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 4 ed., Mexico: Limusa, 2001, p.
- [25] G. H. Köhl, "Modification of zeolites," en *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, J. Weitkamp y L. Puppe, eds., p. 564, Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1999.