



Conciencia Tecnológica

ISSN: 1405-5597

contec@mail.ita.mx

Instituto Tecnológico de Aguascalientes
México

Medina Valtierra, Jorge
Materiales inorgánicos con poros ordenados
Conciencia Tecnológica, núm. 24, 2004
Instituto Tecnológico de Aguascalientes
Aguascalientes, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94402405>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

MATERIALES INORGÁNICOS CON POROS ORDENADOS

(Artículo de divulgación científica)

Jorge Medina Valtierra ^{1,2}

²Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. A. López Mateos No.1801 Ote., Fracc. Ojocaliente, Aguascalientes 20256. Tel.: 01449-9105002 Ext.159

¹Centro de Investigaciones en Optica, A. C., Unidad Aguascalientes. Prol. Constitución No. 607, Fracc. Reserva de Loma Bonita, Aguascalientes 20200. E-mail: mvaltierraj@yahoo.com.mx

Resumen

En este escrito se da una descripción breve del desarrollo de los materiales porosos que se usan con fines tecnológicos, inclusive con un perfil nanométrico lo que es una actualidad. Se enfatiza el uso del método sol-gel para la fabricación de diversos sólidos porosos ya sean mesoporosos y macroporosos. Lo anterior se justifica porque un intenso y reciente interés se ha notado en la síntesis de estructuras que combinan dos matrices porosas, nano y macro lo que aumenta la posibilidad de uso y diversifica sus aplicaciones. Estas preparaciones se hacen a través del proceso sol-gel y el uso de plantillas supramoleculares llamados vesículas, lo que vincula la potencialidad de los nanoporos con la flexibilidad de un material macroporoso.

Se hace énfasis en el uso apropiado de plantillas orgánicas, ya sean moléculas, micelas o vesículas que posibilitan la fabricación de diversos sólidos porosos ordenados. Esto se facilita mediante el uso del proceso sol-gel, que emerge como una de las tecnologías apropiadas para este objetivo

Palabras Clave: Sólidos inorgánicos, poros ordenados, macroporos, sol-gel.

Introducción

El proceso sol-gel se refiere a la transición de un sistema coloidal líquido llamado “sol” a una fase sólida llamada “gel”. Esta última fase es una red sólida inorgánica o híbrida que contiene un líquido que comúnmente es el solvente usado. La fase

intermedia durante la transición es un fluido Newtoniano que presenta la ventaja de ser moldeado o estructurado. Al aplicar el proceso sol-gel, es posible fabricar cerámicas o vidrios en una amplia gamma de formas como: microesferas, películas ultra-finas, fibras orgánicas e inorgánicas, membranas microporosas, cerámicas monolíticas, aerogeles o xerogeles extremadamente porosos. La diferencia entre estos últimos materiales estriba en la manera de



eliminar el solvente embebido dentro del gel.

Figura 1. Micro-esferas de un cerámico sintetizado por el proceso sol-gel [1].

Los materiales usados en la preparación del “sol” son usualmente sales de metales inorgánicos o compuestos órgano- metálicos tales como alcoholóxidos metálicos. En un proceso típico sol-gel [2], el precursor es sujeto a una serie de reacciones de hidrólisis y poli-condensación para formar una suspensión coloidal o “sol”. Al avanzar el proceso

más allá del “sol”, se posibilita la formación de materiales cerámicos en diferentes formas. Películas delgadas se pueden obtener sobre un sustrato adecuado por inmersión. Si una porción del sol-gel se coloca en un molde, se forma una pieza de gel húmedo después de un cierto período de añejamiento. Con un tratamiento de secado que puede ser térmico, el gel es convertido en una pieza densa de cerámica o vidrio. Si el líquido es removido del “gel” húmedo, bajo condiciones críticas, se obtiene un material altamente poroso con una bajísima densidad llamado “aerogel”. Esta última técnica fue usada para fabricar el “sólido más ligero del mundo”, 5 mg/cm^3 , que marcó un récord de Guinness en el año 2003 [3].



Fig.2 . El sólido más ligero del mundo (Record de Guinness)

Inclusive el gel poroso obtenido puede ser purificado por diversos métodos químicos o estabilizado térmicamente en un rango de 500 a 800°C. Cuando la viscosidad del sol-gel es ajustada apropiadamente, se pueden formar fibras al aplicar diversos métodos como ultra-rotación, estiramiento o moldeo. También se pueden obtener polvos cerámicos ultra-finos, uniformes o microporosos usando técnicas variadas como: precipitación, rociado con pirólisis o emulsión.

Los materiales porosos

Los materiales porosos ejercen una singular atención debido a sus potenciales aplicaciones como

adsorbentes, mallas moleculares, membranas, soportes o catalizadores.

Este campo inmenso de aplicaciones ha experimentado un crecimiento explosivo que se manifiesta en la organización de diversos simposios específicos, revistas científicas o nuevos libros.

El principio esencial para la formación de poros a cualquier escala, es acomodar una red inorgánica y continua alrededor de bloques orgánicos ensamblados por surfactantes o polímeros definidos como plantillas y que son los ordenadores de la estructura final.

En la síntesis química de materiales, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) reconoce tres categorías de poros; mismas que se presentan en la tabla siguiente.

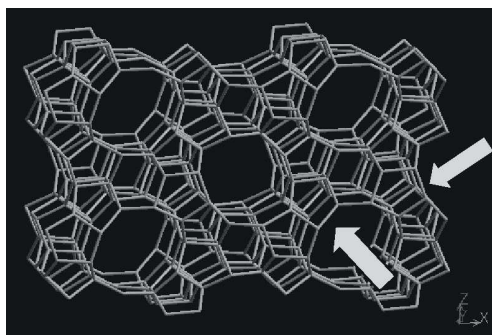
Tabla 1. Categorías en los poros de materiales inorgánicos

Categoría	Tamaño de poro	Material
Microporos	<2 Å (2 nm)	Zeolitas
Mesoporos	20 a 500 Å	Material M41S
Macroporos	>500Å (50 nm)	Silica gel

Los materiales microporosos

Las zeolitas, materiales cristalinos microporosos, son de gran interés debido en gran parte al tamaño simétrico y disposición ordenada de los poros en la estructura y a la gran área superficial que presentan lo que las hace muy atractivas para usarse como adsorbentes y/o como catalizadores. En estos materiales la porosidad se caracteriza por poseer una periodicidad dentro de una estructura cristalina formada principalmente por una red de un aluminosilicato, aunque las variantes respecto al uso de otros metales similares están a la orden del día. En particular, aquellas zeolitas que cuentan con una estructura de canales interconectados tienen un enorme potencial como materiales que reconocen y seleccionan moléculas por su tamaño y forma. Por esta razón, a estos materiales y a otros similares, se les

conoce también como *mallas moleculares* con perfil



selectivo [4].

Fig.3. Estructura de la familia de las zeolitas MFI. Las flechas indican la dirección de dos sistemas de canales diferentes e interconectados. La abertura de los poros está entre 5.2 y 5.6 Å.

Los materiales mesoporosos

La clasificación de poros presentada en la Tabla 1, se modificó en el año de 1993 ya que antes de ese año, ¡sorprendentemente, no se conocían materiales con mesoporos ordenados!. Aunque algunos xerogeles como el desecante hecho de sílice y las arcillas pilareadas se consideran dentro de estos tipos de materiales, en la sílice los poros no son del mismo tamaño ni están ordenados y en las arcillas las aberturas entre las láminas estructurales aunque tienen las mismas dimensiones, no son propiamente poros. Para cubrir este “hueco” respecto a los materiales porosos y de una manera impactante en las actividades de la ciencia de los materiales, a fines de 1992 investigadores de la compañía petroquímica Mobil Co. sintetizaron sólidos mesoporosos ordenados y simétricos al usar cristales coloidales como ordenadores estructurales y a condiciones alcalinas [5]. A partir de ahí se desató una euforia inusitada por fabricar diversos tipos de materiales mesoporosos. Los métodos empleados para el desarrollo de estos materiales, que son principalmente silicatos (silicalita) [6] y aluminosilicatos [7], se han extendido a la fabricación de ceria, titania y alúmina mesoporosas [8]

e inclusive a combinaciones de otros óxidos como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [9]. Algo muy notable ha sido el empleo del método sol-gel para sintetizar estas estructuras pero de una manera más rápida y a temperatura ambiente lo que permite moldear el material mesoporoso en formas variadas como membranas, películas y fibras [10]. Estos materiales pueden exhibir tres tipos de estructuras: Un arreglo hexagonal de cilindros o un sistema bi-continuo de poros o un sistema de laminillas intercaladas. Algunos de estos arreglos presentan áreas superficiales tan grandes que rebasan los $1,200 \text{ m}^2/\text{gr}$ y aquí vale decir que: ¡Un gramo de este material tiene un área equivalente a una, dos o hasta tres canchas de tenis!.

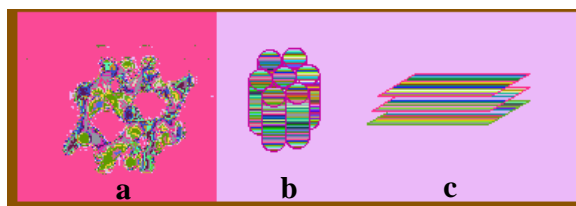


Fig.4. Estructuras mesoporosas de la familia de los materiales M41S. a) cúbica, b) hexagonal y c) Laminar. La abertura de los huecos puede estar entre 2 y 10 nm [11].

Por otro lado, Estas estructuras difieren de las zeolitas al presentar poros más grandes lo que ofrece una interesante posibilidad en el campo de la catálisis heterogénea ya que pueden admitir y convertir moléculas más voluminosas, como aquellas que están presentes en los cortes pesados del petróleo. Con esto, llegan a ser unos verdaderos “nano-reactores”, definición muy a la moda en esta nueva era tecnológica que estamos comenzando a vivir.

Un ejemplo vanguardista en el uso de un material mesoporoso puede ser la inmovilización de una bacteria recientemente descubierta que genera electrones durante el proceso de metabolización de carbohidratos como el azúcar y en ausencia de oxígeno. Los electrones migran a través de moléculas

transportadoras hasta llegar a almacenarse en un metal o en grafito [12]. La eficiencia para esta transformación es aún baja y se necesita usar electrodos almacenadores de gran área superficial. Es obvio que estos electrodos metálicos o de grafito deben de estructurarse bajo un patrón mesoporoso y con toda seguridad, usando el proceso sol-gel.

En la década pasada se tuvo un significativo avance en el desarrollo de nuevos sólidos porosos con estructuras ordenadas en un amplio rango de huecos. Esto ha tenido como resultado la fabricación de materiales con propiedades inusuales y su potencial de aplicación ha sobrepasado sus usos como adsorbentes o como catalizadores, como ejemplo tenemos la inmovilización de enzimas o proteínas dentro de mesoporos de 6 nm de diámetro. Sin embargo existe una amplia gamma de enzimas y por ende de tamaños y frecuentemente mayores a los 6 nm lo que hace necesario el construir materiales con una mayor diversidad en el tamaño de poro y sobre todo dentro del rango de la macroporosidad. Otras posibilidades de uso a los materiales macroporosos están en la microelectrónica y en la medicina, entre otros más.

Los materiales macroporosos

Los materiales macroporosos que se consideran clásicos, son óxidos metálicos amorfos donde la distribución de tamaños de poro es muy amplia y se pueden tener aberturas desde 50 nm o más. En esta familia se encuentran la alúmina, zirconia y titania.

Las dos primeras series; materiales microporosos y mesoporosos, es posible sintetizarlos a través de hidrogeles o sol-geles e inclusive diseñar y pronosticar sus propiedades fisicoquímicas de acuerdo a las condiciones y templates orgánicos empleados. Sin embargo, una paradoja aún mayor es que antes de 1994 no se habían sintetizado materiales con elementos ordenados por un patrón macroscópico, y menos aún de poros, cuyas dimensiones estén dentro

de una escala de submicrométrica a milimétrica, como las especies más pequeñas en el mundo viviente.

La ruta más patente para preparar materiales macroporosos ordenados en las tres dimensiones espaciales es usar una matriz templante compuesta de microesferas de un polímero. El siguiente paso es hacer una impregnación o deposición de la matriz templante u ordenadora con un compuesto organometálico o metálico de tal manera que después de la calcinación se forma la estructura porosa del óxido metálico debido al “quemado” de la matriz orgánica y a la simultánea oxidación del metal [13].

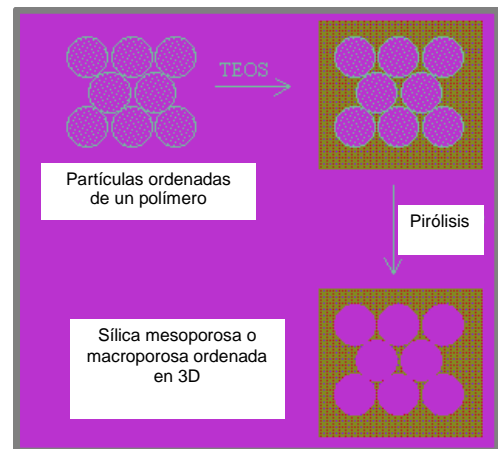


Fig.5. Esquema ilustrativo de una ruta en la síntesis de nuevos sólidos macroporosos

Estos nuevos materiales poseen diferentes diámetros de poro que dependen del tamaño de las esferas orgánicas usadas en la síntesis y el esqueleto puede estar formado por SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , etc., pero es la estructura de SiO_2 la que ha resultado a la fecha la más estable y por ende la más interesante. Los materiales con poros mayores de 50 nm en diámetro, curiosamente están dentro de la escala de algunos materiales naturales como los huecos que presentan los esqueletos de las radiolarias y las diatomeas y no cabe duda, como ya ha sido evidenciado, que su crecimiento natural tiene una gran similitud con la síntesis de algunas estructuras macroporosas. El

procedimiento de síntesis que conocemos y que usa micelas nanométricas y cristales líquidos, preparados a condiciones ácidas o básicas puede extenderse a una escala mayor si somos capaces de producir éstas especies químicas y sobre todo de estabilizarlas. Ya se han preparado grandes micelas llamadas vesículas o macromicelas de un mismo tamaño, que se forman de capas alternas de agua y surfactante [14], o bien se componen de esferas de moléculas orgánicas envueltas por una capa de un surfactante polar a semejanza de una naranja (macromicela de la figura 6) [15]. En ambos casos, la última capa (que es de surfactante) o la única capa de surfactante protege y estabiliza la vesícula aunque también puede sufrir interacciones con los compuestos órgano-metálicos que forman el caparazón inorgánico al final del proceso. Uno de estos procedimientos envuelve la interacción de dos superficies, una oleica y otra acuosa, interfase que sirve de transporte de las moléculas de surfactante propiciando su rearrreglo fuera de la vesícula (Fig. 6). Esta modificación puede dar como resultado una combinación de diferentes estructuras en un mismo material.

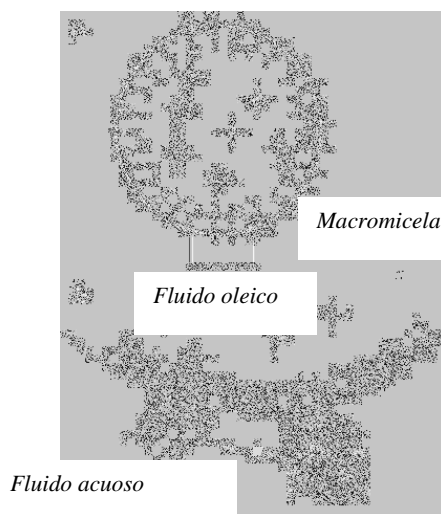


Fig.6. Transporte del surfactante desde la superficie de la vesícula ¹⁶

Un paso posterior es la mineralización de las vesículas y su estabilización para después calcinarse y formar un esqueleto de la sílice o del metalosilicato.

Para mantener la premisa tecnológica actual de que “entre más pequeño es más eficiente”, la combinación correcta de las especies orgánica-surfactante-alcohóxico, además de un pH ligeramente ácido en el sol-gel, posibilita el reacomodo de la capa de surfactante sobre la vesícula, para dar como resultado dos estructuras macroporosa y mesoporosa combinadas en un solo material [16]. El acomodo inicial de micelas y la estructura inorgánica que resulta se esquematizan en la siguiente figura.

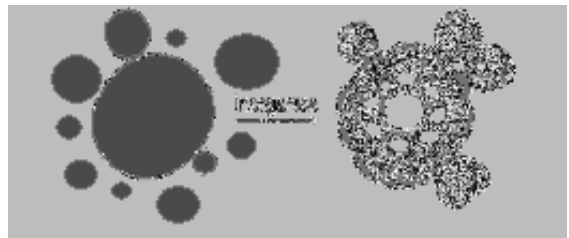
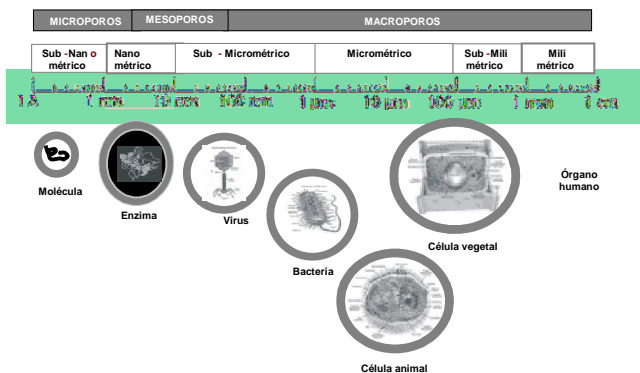


Fig.7. Combinación de las estructuras mesoporosa y macroporosa [17].

La clasificación de los poros en materiales inorgánicos

La tecnología de superficies ha alcanzado la escala nanométrica porque se tiene como premisa que la reducción en tamaño hace más eficiente su aplicación. Sin embargo, los cambios y retos tecnológicos también se dirigen a la preparación y caracterización de materiales a escala mayor sobre todo para aplicaciones especiales como aquellas derivadas del encapsulamiento de enzimas, virus o bacterias. Esto se esquematiza en la tabla 2, donde se hace una comparación entre los diámetros de poro en los sólidos inorgánicos y los tamaños de las especies y elementos vivos más pequeños.

Tabla 2. Clasificación de los poros inorgánicos



Como se forman las macroestructuras

En el desarrollo de estructuras mesoporosas a condiciones alcalinas (pH alrededor de 11), la formación del composito original, material que combina dos fases químicas, está plenamente dirigido por la interacción entre la parte positiva de un surfactante orgánico polar y la parte negativa de las especies inorgánicas de silicio o de otro metal creando nanomicelas de aproximadamente el doble del tamaño del surfactante usado.

Si se agrega una molécula auxiliar orgánica y se maneja un pH ácido por debajo del punto isoeléctrico del silicio, la interacción del compuesto de silicio con el surfactante se da a través de su parte positiva usando puentes hidrógeno de carácter débil, así las moléculas orgánicas se van adicionando en el centro de la micela hacia donde se dirigen las cadenas orgánicas del surfactante, formando así la vesícula micelar.

De esta manera, alrededor de una gran micela orgánica se concentran las moléculas de surfactante que interaccionan con el compuesto organo-metálico de Si y además estabiliza el sistema resultante, que se forma de gotas oleicas. El compuesto organo-metálico puede hidrolizarse y aglomerarse alrededor de la vesícula formando la macroestructura que refleja el tamaño y forma de las vesículas. Una vez que se

calcina este sistema micelar se transforma en un sólido inorgánico con poros bien ordenados, como objetivo principal del diseño molecular.

Referencias

- [1] D.G. Schuckin, R.A Caruso, Chem Commun. (Advanced Article 2003) 1478-1479.
- [2] L.L. Hench, J.K. West, Chem. Rev. 90 (1990) 33-72.
- [3] <http://www.solgel.com/News/sgnews.htm>, visitado el 15 de Octubre de 2003.
- [4] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [5] H. Koch, A. Liepold, K. Roos, M. Stocker, W. Reschetilowski, Chem. Eng. Technol. 22 (1999) 807-811.
- [6] X.S. Zhao, M.G.Q. Lu, C. Song, J. of Molecular Catal. A: Chemical, 191(2003) 67-74.
- [7] V. Umamaheswari, M. Palanichamy, V. Murugesan, J. of Catal. 210 (2002) 367-374.
- [8] W. Deng, P. Bodart, M. Pruski, B. H. Shanks, Microporous and Mesoporous Materials 52 (2002) 169-177.
- [9] Ch. Subrahmanyam B. Louis, F. Rainone, B. Viswanathan, A. Renken, T.K. Varadajan, Catal. Commun. 3 (2002) 45-50.
- [10] Q. Lu, D. Chen, X. Jiao, J. of Sol-Gel and Technol. 25 (2002) 243-248.
- [11] J. Grunes, J. Zhu, G.A. Somorjai, Chem. Commun. (Advanced Article 2003) 1.
- [12] J. Adams, Newsweek (24 de Septiembre de 2003) p8.
- [13] S. Barry, E. Sorensen, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2852.
- [14] S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombis, A. Lough, G.A. Ozin, Nature 378 (2 November 1995) 47.
- [15] A.D. Dinsmore, M.F. Hsu, M.G. Nikolaidis, M. Marquez, A.R. Bausch, D.A., Science 298 (1 November 2002) 1006.
- [16] S. Schacht, Q. Huo, I.G. Voigt-Martin, G.D. Stucky, F. Schuth, Science 273 (9August 1996) 768.
- [17] C. J. Brinker, Curr. Opinion in Solid State & Mater. Sci. 1 (1996) 798.