

## CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES SÓLIDOS POROSOS MEDIANTE TERMOPOROMETRIA

### Characterization of Porous Solid Materials by means of Thermopometry

#### RESUMEN

Los materiales porosos tienen gran impacto en aplicaciones tecnológicas que involucran transferencia de masa tales como adsorción, catálisis, inmovilización de sustancias, debido a sus características porosas inter- e intrapartícula. Estas características pueden determinarse mediante técnicas como adsorción de nitrógeno e intrusión de mercurio, las cuales son utilizadas para la región micro-meso y macroporosa respectivamente. La termoporometría tiene la ventaja de ser útil en un amplio rango de tamaño de poro.

En este trabajo se propone la termoporometría como una técnica alternativa simple y rápida para análisis rutinarios de sílicas mesoporosas con el fin de determinar diámetro de poro y organización.

**PALABRAS CLAVES:** Distribución de tamaño de poro, DSC, Sílicas Mesoporosas: MCM-41, SBA-15, SBA-16, Tamaño de poro, Termoporometría.

#### ABSTRACT

*Porous materials have a great impact on technological applications that involve mass transfer, such as absorption, catalysis and immobilization of substances, due to its inter - and intraparticle porous characteristics. These characteristics can be determined by means of techniques such as nitrogen adsorption and mercury intrusion, which are used for the micro-meso- and macroporous regions, respectively. Thermoporometry has the advantage of being useful in a wide range of pore sizes.*

*In this work, thermoporometry is proposed as a simple and quick alternative technique for the routine analysis of mesoporous silica in order to determine pore diameter and organization.*

**KEYWORDS:** Distribution of size of pore, DSC, Mesoporous Silica: MCM-41, SBA-15, SBA-16, Pore Size, Thermoporometry.

#### 1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de sólidos porosos es de gran importancia debido al numeroso tipo de aplicaciones en la industria como adsorbentes, fases estacionarias cromatográficas y como soportes para la catálisis. Las técnicas convencionales para determinar las características de porosidad de estos materiales son la adsorción de nitrógeno y la intrusión de mercurio, las cuales requieren tiempos de análisis muy largos y procesos de activación a altos vacíos y temperaturas que pueden causar cambios en las características de la muestra.

La termoporometría es un método calorimétrico mediante el cual se puede determinar el tamaño de poro basado en

la depresión del punto de fusión o cristalización de un líquido confiando en un poro utilizando como equipo para la medición un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)[1-3]

Esta técnica ha sido utilizada durante las dos últimas décadas para la caracterización de sólidos porosos con estructura desorganizada [2, 4-9]. Recientemente se reportan estudios para materiales mesoporosos organizados como sílicas tipo SBA-15 [10].

Las medidas de las señales de temperatura y área de los picos que se observan en el DSC durante el calentamiento o enfriamiento del líquido confinado están directamente relacionadas con el tamaño y la forma del

#### SERGIO URREGO

Ingeniero de Procesos  
Estudiante de Doctorado en  
Ciencia Químicas  
Grupo Ciencia de los Materiales  
Universidad de Antioquia  
[urrego.sergio@gmail.com](mailto:urrego.sergio@gmail.com)

#### CLAUDIA BERNAL

Química  
Estudiante de Doctorado en  
Ciencia Químicas  
Grupo Ciencia de los Materiales  
Universidad de Antioquia  
[clabertz@gmail.com](mailto:clabertz@gmail.com)

#### MÓNICA MESA

Química Farmacéutica, Ph.D.  
Profesora Titular  
Grupo Ciencia de los Materiales  
Universidad de Antioquia  
[mmesacad@gmail.com](mailto:mmesacad@gmail.com)

#### BETTY LÓPEZ

Ingeniera Química, Ph.D.  
Coord. Grupo Ciencia de los  
Materiales  
Universidad de Antioquia  
[blopez@quimbaya.udea.edu.co](mailto:blopez@quimbaya.udea.edu.co)

#### LIGIA SIERRA

Ingeniera Química, Ph.D.  
Profesora  
Grupo Ciencia de los Materiales  
Universidad de Antioquia  
[ligia.sierra@gmail.com](mailto:ligia.sierra@gmail.com)

poro y la superficie química del material. De los datos obtenidos por esta técnica se puede dilucidar además del tamaño de poro, el volumen poroso, la distribución de tamaño de poro y el área de la superficie interna.

Para determinar distribuciones de tamaño de poro debe conocerse a priori la dependencia de la temperatura de fusión y/o congelación del líquido “prueba” con parámetros físicos tales como tensión superficial, ángulo de contacto, calor de fusión, y densidad [2, 5, 6]. Sin embargo, la correlación entre estos parámetros con la química de superficie y las propiedades porosas del material conlleva a dificultades en la transformación directa de las curvas obtenidas por calorimetría a distribuciones de tamaño de poro absolutas. Así el trabajo experimental recurre a menudo al uso de materiales de referencia que han sido caracterizados cuidadosamente por otros métodos, tales como intrusión de mercurio o adsorción de nitrógeno [1, 10].

Los alcances de la termoporometría apenas están en desarrollo, y no existe un método que resuelva la estructura porosa en términos de la conectividad o de la tortuosidad como ya existe con la porosimetría de mercurio o la adsorción de gases. El efecto de las interacciones específicas entre el líquido “prueba” y el sólido poroso es en gran parte desconocido y puede conducir a la interpretación incierta de señales calorimétricas.

La ventaja más importante de esta técnica es que la preparación de la muestra es relativamente sencilla. La mayoría de las veces se utiliza agua como líquido “prueba” ya que los materiales estudiados son hidrofílicos y además su calor de fusión ( $\Delta H_f=334$  J/g) es hasta de un orden de magnitud más grande que la mayoría de los líquidos orgánicos, lo cual aumenta la sensibilidad de la técnica DSC en la determinación de volúmenes pequeños absorbidos de líquido en los poros.

Con el fin de implementar la termoporometría como análisis rutinario para el seguimiento de las características porosas de sílicas mesoporosas organizadas (SMO) [11], en primera instancia se determinan las condiciones experimentales que permitan tener una sensibilidad y resolución comparables con las reportadas en la literatura para algunos materiales SMO (MCM-41 y SBA-15). En este trabajo se analizaron por primera vez materiales SMO tipo SBA-16, observando una correlación entre los tamaños de poro obtenidos por DSC y por adsorción de nitrógeno.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparación de muestras.

En la tabla 1 se presentan las muestras preparadas, para este estudio, según los procedimientos referenciados, con las condiciones de temperatura y tiempo de síntesis

| Muestra | Tipo   | Temp. (°C) - tiempo de síntesis (horas) | Ref. |
|---------|--------|---|------|
| M1      | SBA-15 | 95-120                                  | [12] |
| M2      | SBA-15 | 95-120                                  | [12] |
| M3      | MCM-41 | 100-72                                  | [13] |
| M4      | SBA-16 | 45-28 y 95-39                           | [14] |
| M5      | SBA-16 | 125-120                                 | [15] |
| M6      | SBA-16 | 95-120                                  | [15] |
| M7      | SBA-16 | 95-120                                  | [15] |
| M8      | SBA-16 | 125-24                                  | [16] |

Tabla 1. Descripción de las condiciones de síntesis de las muestras estudiadas.

### 2.2 Medidas con el DSC.

Las variables que se evalúan para optimizar las medidas por DSC son el tratamiento preliminar de la muestra y la rata de calentamiento para obtener su termograma de fusión. Se evalúa la información obtenida para muestras sin activación previa y muestras activadas a 100°C, así como la cantidad de agua y el tiempo de contacto de esta con el material para garantizar un llenado completo de los poros. Los termogramas para las muestras no activadas o los obtenidos con ratas de calentamiento bajas presentan menor sensibilidad.

El siguiente es un protocolo optimizado para realizar las medidas por DSC: 10 a 15 mg de cada material después de activado durante 2 a 14 horas a 100°C a presión atmosférica, se ponen en contacto con 100  $\mu$ l de agua destilada durante 3 horas. La muestra húmeda se coloca en una capsula de aluminio. Los termogramas de fusión se obtienen con el siguiente programa: enfriamiento rápido hasta -60°C durante 0.5 h, seguido por un calentamiento a una rata de 1°C/min hasta la fusión del agua en exceso (por fuera de los poros), en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Q100 TA Instruments.

### 2.3 Medidas de Adsorción de Nitrógeno.

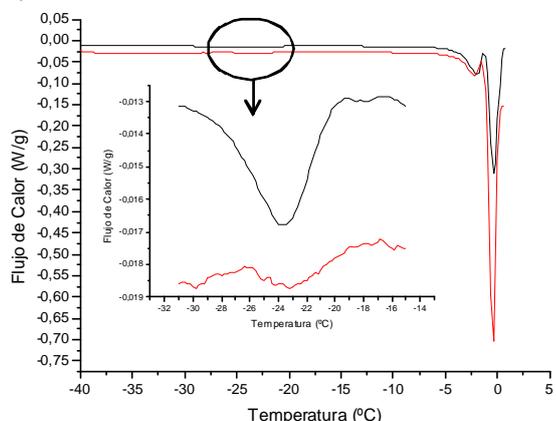
Las muestras se analizan en un equipo ASAP 2010 luego de su activación a 250°C con vacío durante 24 horas. Los datos de diámetros de poro son calculados a partir de las isotermas de adsorción utilizando el modelo BJH para los materiales SBA-15 y MCM-41 (poros cilíndricos) y la corrección IDBdB [17] para los materiales SBA-16 (poros esféricos)

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

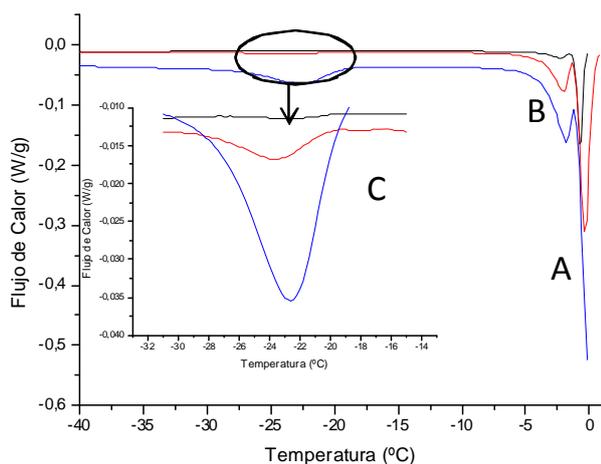
### 3.1 Estandarización del método.

La figura 1 muestra los termogramas de fusión para la sílica M4 (tipo SBA-16) con y sin “activación” previa al análisis térmico. Se observa una señal muy débil, correspondiente al líquido confinado en mesoporos (C), comparada con la señal correspondiente al agua por fuera de los poros (A) y una tercera señal de buena intensidad

(B) asignada la macroporosidad que resulta en la síntesis de este tipo de material. La intensidad de la señal C aumenta con la activación de la muestra y con el aumento en la rata de calentamiento como se observa en la figura 2.



**Figura 1.** Comparación de los termogramas DSC de las muestra M4 (tipo SBA-16) a) Activada (negro), sin activar (Rojo). Ambos obtenidos a una rata de calentamiento de 0.3 °C/min



**Figura 2.** Termogramas de la muestra M4 activada, obtenidos a diferentes ratas de calentamiento: 0.07°C/min (negro), 0.30°C/min (rojo) y 1.00°C/min (verde).

### 3.2 Caracterización de las sílicas mesoporosas SBA-15 y MCM-41.

La depresión en el punto de fusión ( $\Delta T$ ), descrita por la ecuación Gibbs-Thompson [18], es inversamente proporcional al tamaño de poro. Evaluando el tamaño de poro para un modelo dado (poros cilíndricos) y para las sílicas tipo SBA-15 Yamamoto et al. [10] encuentran la siguiente expresión:

$$R = \frac{64.7}{T_0 - T} - 0.23 \quad (1)$$

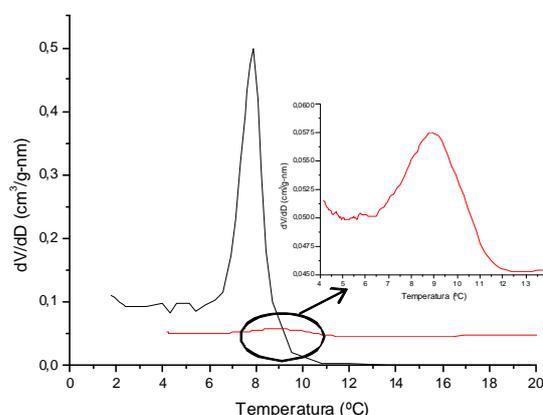
donde R es el radio de poro,  $T_0$  y T son respectivamente la temperatura de fusión del agua en exceso y dentro de los poros.

En la tabla 2 se resumen los diámetros promedio de poro ( $D_{TMP}$ ) calculados para las muestras M1, M2 y M3 (también con poros cilíndricos) teniendo en cuenta esta ecuación y se comparan con los reportados a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno con el modelo BJH

| Muestra | $D_{TMP}$ | $D_{BJH}$ | $D_{LDBdB}$ |
|---------|-----------|-----------|-------------|
| M1      | 9.2       | 8.8       | -           |
| M2      | 9.0       | 7.8       | -           |
| M3      | 2.3       | 2.5       | -           |
| M4      | 5.3       | -         | 6.8         |
| M5      | 11        | -         | 12.4        |
| M6      | 7.8       | -         | 8.3         |
| M7      | 7.7       | -         | 8.6         |
| M8      | 18        | -         | 17.6        |

**Tabla 2.** Diámetros de poro obtenidos a partir de termoporometría y adsorción de nitrógeno.

Los diámetros de poro  $D_{TMP}$  se aproximan al valor  $D_{BJH}$ . Para una determinación mas precisa de estos diámetros esta en proceso una estandarización con muestras que poseen superficie química y diámetro de poro similar, para refinar los valores de las constantes en la ecuación 1. Es importante anotar que esta técnica también posibilita encontrar distribuciones de tamaño de poro [1] tal como se muestra en la figura 3.



**Figura 3.** Comparación de la distribución de tamaño  $D_{TMP}$  y  $D_{BJH}$  para la muestra M2

A menor grado de organización de una sílica mesoporosa mayor es la amplitud de la distribución de tamaño de poro y por lo tanto menor la sensibilidad para la detección de señales en termoporometría. Se observa experimentalmente que muestras sintetizadas con procedimientos similares a los descritos en este trabajo, pero que por difracción de rayos X y adsorción de nitrógeno no confirman una estructura mesoporosa organizada no presentan señal en el termograma

correspondiente a agua confinada en mesoporos. Este resultado puede aprovecharse para definir si una muestra tiene algún grado de orden poroso correspondiente a muestras tipo SMO.

### 3.3 Caracterización de las sílicas mesoporosas tipo SBA-16

En la tabla 2 se muestran los diámetros promedio obtenidos para los materiales M4, M5, M6, M7, M8 con estructura porosa tipo SBA-16 mediante DSC y a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno con el modelo IDBdB, el cual tiene en cuenta la forma esférica de los poros de estos materiales. Los diámetros  $D_{TMP}$  están más desviados de los obtenidos por adsorción de nitrógeno que en el caso de los materiales SBA-15 y MCM-41, probablemente debido a que los parámetros en la ecuación 1 están afectados no solo por las condiciones experimentales y tipo de muestra sino también por el factor de forma de poro. Estos parámetros deberán ser determinados mediante estandarización.

## 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se muestra la potencialidad de la termoporometría como técnica de rutina para la caracterización de la porosidad de materiales SMO. Es necesario refinar la ecuación de Gibbs-Thompson teniendo en cuenta las condiciones experimentales, las características químicas de superficie de la muestra y la estructura de poro.

## 5. BIBLIOGRAFÍA.

[1] M. R. Landry, "Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications", *Thermochimica Acta*, 433, 27-50, 2005  
 [2] M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson and C. Eyraud, "A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry", *Thermochimica Acta*, 21, 59 - 88, 1977  
 [3] G. Fagerlund, "Determination of Pore-Size Distribution from Freezing-Point Depression", *Materiaux et Constructions*, 6, 215 - 225, 1973  
 [4] J. F. Quinson, J. Dumas and J. Serughetti, "Alkoxide Silica Gel: Porous Structure by Thermoporometry", *J. Non-Cryst. Solids*, 79 397, 1986  
 [5] K. Ishikiriyama, M. Todoki and K. Motomura, "Pore Size Distribution (PSD) Measurements of Silica Gels by Means of Differential Scanning calorimetry", *J. Colloid Interface Sci.*, 171, 92, 1995  
 [6] K. Ishikiriyama and M. Todoki, "Pore Size Distribution (PSD) Measurements of Silica Gels by Means of Differential Scanning Calorimetry", *J. Colloid Interface Sci.*, 171 103, 1995

[7] K. Ishikiriyama and M. Todoki, "Evaluation of water in silica pores using differential scanning calorimetry", *Thermochim. Acta*, 256, 213, 1995  
 [8] M. K. Titulaer, J. C. van Miltenburg, J. B. H. Jansen and J. W. Geus, "Thermoporometry applied to hydrothermally aged silica hydrogels." *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 114, 361, 1995  
 [9] O. Barbieri, F. Ehrburger-Dolle, T. P. Rieker, G. M. Pajonk, N. Pinto and A. V. Rao, "Small-angle X-ray scattering of a new series of organic aerogels", *J. Non-Cryst. Solids*, 285, 109, 2001  
 [10] T. Yamamoto, A. Endo, Y. Inagi, T. Ohmori and M. Nakaiwa, "Evaluation of thermoporometry for characterization of mesoporous materials", *J. of Colloid and Interface Science*, 284 614-620, 2005  
 [11] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", *Journal of the American Chemical Society*, 114, 10834-10843, 1992  
 [12] M. Mesa, L. Sierra, B. López, A. Ramirez and J.-L. Guth, "Preparation of Micron-sized Spherical Particles of Mesoporous Silica from a Triblock Copolymer Surfactant, Usable as a Stationary Phase for Liquid Chromatography." *Solid State Sciences*, 5, 1303, 2003  
 [13] L. F. Giraldo, M. Echeverry and B. L. Lopez, "Reinforcement of Polyamide 6 with Nanoparticles", *Macromolecular Symposium*, 2007  
 [14] L. Sierra, S. Valange and J.-L. Guth, "New Mesoporous Silica Materials Synthesized with a Triblock Copolymer Surfactant Having Long PEO Chains: PEO140PPO39PEO140", *15 th international zeolite conference 2007*  
 [15] M. Mesa, L. Sierra, J. Patarin and G. J-L., "Morphology and Porosity Characteristics Control of SBA-16 Mesoporous Silica. Effect of the Triblock Surfactant Pluronic F127 Degradation during the Synthesis", *Solid State Sciences*, 7, 990, 2005  
 [16] C. Bernal, M. Mesa and L. Sierra, "New synthesis of a mesoporous silica by using a polyethilenglycol based surfactant as structure-directing agent and EtoAc as swelling agent", Article in Process  
 [17] P. Kowalczyk, M. Jaroniec, K. Kaneko, A. P. Terzyk and P. A. Gauden, "Improvement of the Derjaguin-Broekhoff-de Boer Theory for the Capillary Condensation/Evaporation of Nitrogen in Spherical Cavities and Its Application for the Pore Size Analysis of Silicas with Ordered Cage-like Mesopores", *Langmuir*, 21, 10530-10536, 2005  
 [18] C. L. Jackson and G. B. McKenna, "The melting behavior of organic materials confined in porous solids", *J. Chem. Phys.*, 93, 9002, 1990