



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00160

Matrícula: 2123803245

Efecto de la curvatura y composición química superficial de silices SBA-15 en el comportamiento de la entalpía isostérica de adsorción.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 16:00 horas del día 12 del mes de junio del año 2019 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. OREST PIZIO
DRA. ISSIS CLAUDETTE ROMERO IBARRA
DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS
DR. SALOMON CORDERO SANCHEZ
DR. ARMANDO DOMINGUEZ ORTIZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: ISAAC JHONNATAN PEREZ HERMOSILLO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



Pérez H. Isaac

ISAAC JHONNATAN PEREZ HERMOSILLO

ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALBA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. OREST PIZIO

VOCAL

DRA. ISSIS CLAUDETTE ROMERO IBARRA

VOCAL

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

VOCAL

DR. SALOMON CORDERO SANCHEZ

SECRETARIO

DR. ARMANDO DOMINGUEZ ORTIZ



Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Departamento de Química

**Efecto de la curvatura y composición química superficial de sílices
SBA-15 en el comportamiento de la entalpía isostérica de adsorción**

Tesis que presenta:

IBQ. Isaac Jhonnatan Pérez Hermosillo

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias (Química)

Dirigida por:

Dr. Juan Marcos Esparza Schulz

Dr. Armando Domínguez Ortíz

Jurado:

Dra. Issis Claudette Romero Ibarra

Dr. Orest Pizio

Dr. Maximiliano J. Asomoza Palacios

Dr. Salomón Cordero Sánchez

Dr. Armando Domínguez Ortíz

Ciudad de México, Junio del 2019

“La ciencia no sabe de países, porque el conocimiento le pertenece a la humanidad y es la antorcha que ilumina el mundo. La ciencia es el alma de la prosperidad de las naciones y la fuente de todo progreso”

Louis Pasteur (1822-1895)

Agradecimientos

Quiero agradecer especialmente a mis asesores el Dr. Juan Marcos Esparza Schulz y el Dr. Armando Domínguez Ortíz por su paciencia y comprensión durante el desarrollo de este trabajo de tesis, así como sus enseñanzas, consejos y por su gran calidad humana, sin su ayuda este trabajo no habría sido posible.

Agradezco a mis sinodales: Dra. Issis Romero, Dr. Orest Pizio, Dr. Maximiliano Asomoza, Dr. Salomón Cordero y Dr. Armando Domínguez por tomarse el tiempo de revisar este trabajo y contribuir con sus comentarios a mejorarlo.

Por otra parte, agradezco a todos mis compañeros y amigos que me rodearon durante mi estancia en la UAM-I, una parte de ellos está plasmada en este trabajo. Entre los que se encuentran Reyna Ojeda, Obdulia Medina, Ommar, Eréndira, Reyna Alférez, Armin, Julio Cesar, entre otros.

También agradezco a mis profesores que me brindaron su conocimiento y visión de la química, Dr. Marcos Esparza, Dr. Armando Domínguez, Dr. Isaac Kornhauser, Dr. Alberto Rojas, Dr. Francisco Tzompantzi, Dr. Fernando Rojas, Dr. Andrés Arana, Dr. Marcelo Galván, Ignacio González entre otros.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización del doctorado (Becario: 485432).

Del laboratorio de resonancia magnética nuclear de la UAM-I, al maestro Marco Antonio Vera Ramírez y al maestro Atilano Gutiérrez Carrillo por todas las enseñanzas y disponibilidad para realizar los análisis de resonancia.

Mi más sincero agradecimiento a mi esposa Adriana Cadena Pérez por su apoyo y comprensión. A mi familia, mi madre Paula Hermosillo Guerrero, mis hermanos Karla, Marisela, Raudel y Enrique por su gran cariño y apoyo. Y a pesar de que ya no se encuentra con nosotros a mi padre Carlos Pérez que a su manera siempre estuvo conmigo.

Índice

Tesis que presenta:	ii
Resumen.....	1
Glosario	3
Introducción	6
Planteamiento del problema	10
Hipótesis.....	10
Objetivos	10
Objetivo general.....	10
Objetivos específicos.....	10
Capítulo 1 “Antecedentes sobre: Síntesis, caracterización y rehidroxilación de materiales mesoporosos ordenados de sílice (MMO-Si)”	11
Sinopsis.....	11
Introducción	11
1.1 Síntesis de MMOs de sílice.....	12
1.1.1 Reacciones de hidrólisis y condensación del TEOS	14
1.1.2 Extracción del tensoactivo de los MMO-Si.....	16
1.2 Factores que determinan la morfología de los poros en los MMO-Si	17
1.3 Sólido modelo SBA-15	18
1.4 Composición química de la superficie de sílices amorfas	19
1.5 Relación entre la rehidroxilación y la solubilidad de los materiales de sílice	21
1.6 Técnicas de caracterización.....	23
1.6.1 Análisis termogravimétrico	23
1.6.2 Resonancia magnética nuclear.....	25
1.6.3 Adsorción volumétrica de nitrógeno.....	27
1.6.4 Difracción de rayos X (DRX).....	39
Capítulo 2 “Entalpía isostérica de adsorción: Aspectos generales”	41
Sinopsis.....	41
Introducción	41
2.1 Conceptos generales de los sistemas de adsorción gas-sólido.....	41
2.2 Entalpía isostérica de adsorción: descripción termodinámica.....	43
2.3 Obtención de la entalpía isostérica de adsorción	46
2.3.1 Método 1: aplicación de una ecuación tipo Clausius – Clapeyron.....	47

2.3.2 Método 2: calorimétrico	48
2.4 Comportamiento de la entalpía isostérica de adsorción en función del cubrimiento, n^a	49
2.5 Influencia del confinamiento en la adsorción	51
Capítulo 3 “Metodología experimental”	53
Sinopsis.....	53
3.1 Reactivos	53
3.2 Síntesis del material SBA-15.....	53
3.3 Múltiples síntesis de materiales SBA-15	54
3.4 Tratamientos de calcinación de materiales SBA-15.....	54
3.5 Tratamiento de rehidroxilación de materiales SBA-15	54
3.6 Isotermas de adsorción de CH_4 y CO_2 sobre materiales SBA-15	55
Capítulo 4 “Variaciones en la magnitud de las propiedades del material SBA-15: debidas al método de síntesis y al proceso de calcinación”	56
Sinopsis.....	56
Introducción.	56
4.1 Desviación estándar de las propiedades de materiales SBA-15 intrínsecas del método de síntesis.....	56
4.1.1 Adsorción volumétrica de nitrógeno.....	56
4.1.2 Difracción de rayos X (DRX).....	59
4.1.3 Análisis termogravimétrico (ATG)	60
4.2 Variabilidad en las propiedades de materiales SBA-15 debidas al proceso de calcinación....	63
4.2.1 Propiedades texturales: adsorción volumétrica de nitrógeno.....	63
4.2.2 Difracción de rayos X.....	66
4.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)	68
4.2.4 Tendencias en las propiedades del material SBA-15 al incrementar la temperatura de calcinación	70
4.3 Conclusiones.....	72
Capítulo 5 “Rehidroxilación de materiales SBA-15”	73
Sinopsis.....	73
Introducción	73
5.1 Evolución de las propiedades texturales de los materiales sometidos al tratamiento hidrotérmico.....	73
5.1.1 Adsorción volumétrica de nitrógeno.....	73
5.1.2 Difracción de rayos-X	77

5.2 Modificación de la concentración de grupos silanol.....	79
5.2.1 Análisis termogravimétrico	79
5.2.2 Resonancia magnética nuclear ²⁹ Si	81
5.3 Efecto de la solubilidad de la sílice en las propiedades texturales y concentración de grupos silanol del material SBA-15	84
5.4 Conclusiones.....	86
Capítulo 6 “Entalpía isostérica de adsorción sistemas:.....	87
SBA-15/CO ₂ y SBA-15/CH ₄ ”	87
Sinopsis.....	87
Introducción	87
6.1 Sistema: SBA-15/CO ₂	87
6.1.1 Isotermas de adsorción de CO ₂ en materiales SBA-15 calcinados a diferentes temperaturas.....	87
6.1.2 Entalpía isostérica de CO ₂ en materiales SBA-15 calcinados a diferentes temperaturas	88
6.2 Sistema SBA-15/CH ₄	92
6.2.1 Isotermas de adsorción de CH ₄ en materiales SBA-15 calcinados a diferentes temperaturas.....	92
6.2.2 Entalpía isostérica de CH ₄ en materiales SBA-15 calcinados a diferentes temperaturas	92
6.3 Entalpía isostérica en materiales SBA-15-RH	94
6.3.1 Sistemas SBA-15-RH/CH ₄	94
6.3.2 Sistemas SBA-15-RH/CO ₂	97
6.4 Comportamiento de la Entalpía isostérica en función de α_{OH}	101
6.5 Comportamiento de la entalpía isostérica en función del radio de poro	102
6.6 Efectos de la curvatura sobre la entalpía isostérica de adsorción en sílices.....	103
6.7 Conclusiones.....	104
Capítulo 7: Conclusiones y perspectivas	105
Conclusiones	105
Perspectivas	106
Capítulo 8: Referencias	107
Anexo A “Estudio de la cinética de rehidroxilación del material SBA-15 calcinado a 550 °C”	114
Descripción del experimento	114
Resultados	114

Resumen

En la adsorción de gases sobre sólidos el término calor isostérico de adsorción ha sido empleado erróneamente para nombrar a la entalpía isostérica de adsorción, este error conceptual minimiza su carácter de función de estado. Esta función de estado permite obtener un valor de la energía de interacción entre un gas y un sólido, de esta manera, se ha convertido en una medida necesaria para determinar la afinidad de gases sobre sólidos.

Los valores de la entalpía isostérica de adsorción para una gran cantidad de sistemas de adsorción sólido-gas han sido determinados y es posible consultarlos en la literatura. De esta manera, los análisis de estos resultados han permitido reconocer la importancia que tienen en la adsorción de gases las propiedades del sólido como lo son: el tamaño de los poros y la composición química superficial del sólido. Sin embargo, determinar de manera experimental el efecto que tienen por separado estas propiedades sobre la adsorción de gases es todavía un reto.

El avance en la ciencia de los materiales, en la última década del siglo XX, ha permitido estudiar con mayor detalle el fenómeno de adsorción. De tal manera, que se han reportado diversos materiales a los cuales se les puede controlar el tamaño de poro, sólidos conocidos como materiales mesoporosos ordenados (MMO). Uno de los MMO más estudiado es el Santa Barbara Amorphous-15, mejor conocido como SBA-15, el cual presenta poros cilíndricos arreglados de manera hexagonal, parecidos a los panales de abejas. Este material está constituido por sílice amorfa, por lo que presenta en su superficie grupos siloxano o silanol.

Con la finalidad de determinar los efectos del tamaño de poro (curvatura) y composición química superficial sobre la entalpía isostérica de adsorción, en este trabajo se sintetizaron una serie de materiales SBA-15, a los cuales se les controló: (i) el tamaño de poro, para lo cual se emplearon calcinaciones a diferentes temperaturas, y (ii) la concentración superficial de los grupos silanol, mediante procesos hidrotérmicos. Sobre esta serie de materiales se analizó el comportamiento de la entalpía isostérica de adsorción de dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4).

El análisis de los resultados permitió concluir que en los sistemas SBA-15/ CH_4 la entalpía isostérica de adsorción presenta un valor constante, independientemente de las características del material SBA-15. Por otra parte, en los sistemas SBA-15/ CO_2 un aumento de la concentración de grupos silanol en el material SBA-15 genera un incremento de la entalpía isostérica de adsorción; mientras que un incremento del tamaño de poro también genera un aumento. Estos resultados indican que la curvatura, en la escala de los mesoporos, controla las interacciones entre grupos silanol superficiales. De esta manera, a mayor curvatura (menor diámetro de poro) se presentan más

interacción entre grupos silanol vecinos y menor es la entalpia isostérica de adsorción de CO₂; mientras que a menor curvatura (mayor diámetro de poro) se favorece la entalpia isostérica de adsorción de CO₂.

Glosario

TC = Temperatura de Calcinación

TCs = Temperaturas de Calcinación

RH = Rehidroxilación

TH = Tratamiento Hidrotérmico

THs = Tratamientos Hidrotérmicos

a_s = Área superficial específica obtenida por medio del método BET

BET = Brunauer, Emmett, Teller

V_T = Volumen total de poros

V_{mes} = Volumen de mesoporos

V_m = Volumen de microporos

D = Diámetro medio de poro

d_{100} = Distancia interplanar del plano (1 0 0)

t = Se emplea para designar uno de los siguientes conceptos;

1.-Espesor de la pared del material SBA-15; 2.- Espesor de la capa adsorbida

n_X = Cantidad adsorbida del gas X

n_{mono} = Capacidad adsorbida de la mono capa

θ = Cobertura de la fase adsorbida

MMO = Material Mesoporoso Ordenado

MMO-Si = Material Mesoporoso Ordenado de Sílice

CMC = Concentración Micelar Crítica

TMC = Temperatura Micelar Crítica

DRX = Difracción de Rayos X

RMN = Resonancia Magnética Nuclear

ATG = Análisis termogravimétrico

Conceptos Termodinámicos

$\Delta_{\text{ads}}\hat{h}$ = Entalpía isostérica de adsorción

T = Temperatura del sistema

P = Presión del sistema

A = Área de la fase sólida

R = Constante de los gases ideales

S = Entropía del sistema

S^{a} = Entropía de la fase adsorbida

S^{g} = Entropía de la fase gaseosa

S^{s} = Entropía de la fase sólida

μ^{g} = Potencial químico de la fase gaseosa

μ^{a} = Potencial químico de la fase adsorbida

h^{a} = Entalpía de la fase adsorbida

h^{g} = Entalpía de la fase gaseosa

n^{a} = Moles de la fase adsorbida

n^{g} = Moles de la fase gaseosa

V^{g} = Volumen molar de la fase gas

V^{a} = Volumen molar de la adsorbida

Q = Energía liberada o ganada por el sistema en forma de calor 7

\bar{M} = Masa molar del adsorbato

θ_0 = Fracción de la superficie del sólido no ocupada

θ_1 = Fracción de la superficie ocupada por moléculas adsorbidas

E = Energía de adsorción

A_1 = Coeficiente de condensación, representa la probabilidad de que una molecular sea adsorbida después de sufrir una colisión con la superficie del sólido

N = Cantidad de moléculas gaseosas que impactan sobre un sólido por unidad de área y segundo

N_{ads} = Número de moléculas que se impactan sobre la superficie del sólido y son adsorbidas por unidad de área y segundo

N_{des} = Velocidad a la cual las moléculas adsorbidas abandonan la superficie por unidad de área

N_m = Número de moléculas adsorbidas en una monocapa completa de área unitaria

\bar{N} = Constante de Avogadro

ν_1 = Frecuencia de vibración del adsorbato normal a la superficie donde esta adsorbido

W = Peso de la fase adsorbida

W_m = Peso total de la monocapa

W / W_m = Representa el peso de la fase adsorbida relativo al peso completo de la monocapa

Introducción

A principios del siglo XX Polanyi promovió el uso de la adsorción de gases para la caracterización de las superficies de los sólidos (adsorbentes), considerando que cada sistema gas-sólido presenta una curva característica, que representan el potencial que emana el sólido sobre el gas. Este planteamiento llevó a Langmuir a proponer la formación de una monocapa de adsorbato (gas adsorbido) sobre la superficie de ciertos adsorbentes, con esta consideración es posible conocer el área superficial de los adsorbentes. Posteriormente, Brunauer, Emmett, Teller (BET) formularon un método para la obtención del volumen de la monocapa adsorbida en sistemas donde se produce la formación de multicapas, el cual lleva las iniciales de sus nombre. Este desarrollo conlleva a acuñar el término cobertura, el cual hace referencia al número de capas formadas en el adsorbente, *i.e.* a la cantidad adsorbida dividida entre el valor de la monocapa ($\theta = n_{\text{ads}}/n_{\text{mono}}$). De esta manera es factible pensar que cada capa adsorbida presenta un espesor t , cuyo valor depende de la molécula de gas adsorbida.

La adsorción de gases es uno de varios métodos experimentales disponibles para la caracterización del área superficial y el tamaño de poro de materiales porosos. Entre otros métodos que permiten obtener parámetros texturales se encuentran la difracción de rayos X a ángulo bajo, la porosimetría de mercurio, métodos de resonancia magnética nuclear, microscopias electrónicas (transmisión y dispersión). A pesar de tales métodos, la adsorción de gases es el más empleado ya que permite analizar un amplio tamaño de poros que va de los 0.35 nm hasta 100 nm, lo cual incluye el intervalo completo que va de los microporos (<2 nm), mesoporos (entre 2 nm y 50 nm) y macroporos (> 50 nm). Adicionalmente, es una técnica conveniente de usar ya que no es destructiva, ni costosa.¹

El análisis de los resultados obtenidos mediante técnicas de adsorción ha sido posible gracias al estudio termodinámico de sistemas capilares en condiciones isotérmicas. Estos permiten predecir a qué presión la capa adsorbida se vuelve inestable y se lleva a cabo el fenómeno conocido como condensación capilar, el cual consiste en el cambio de fase gas \rightarrow líquido a una presión menor a la de saturación a una temperatura constante. De esta manera, es conocido que la condensación capilar en sistemas de adsorción sólido-gas está relacionada con la presencia de poros en los sólidos, y es posible describirla macroscópicamente mediante la ecuación de Kelvin. Además, empleando esta ecuación Barrett-Joyner-Halenda (BJH) desarrollaron un método que permite obtener la distribución de tamaño de poro.^{1,2} Es importante señalar que estos métodos y teorías se basan en ideas macroscópicas de la adsorción.

El desarrollo de la descripción microscópica del fenómeno de adsorción ha sido posible en las últimas décadas del siglo XX gracias al desarrollo de computadoras con gran capacidad de cálculo, y a la evolución de la teoría de los funcionales de la densidad.³ Estos avances han hecho posible reproducir mediante cálculos las principales características de las isothermas de adsorción, como lo condensación capilar y el ciclo de histéresis. Como consecuencia se ha logrado obtener con mayor precisión en el valor del tamaño de los poros de los sólidos, reduciendo el error hasta en un 30 % respecto a las teorías clásicas en materiales con poros menores a 8 nm.⁴ Sin embargo, es necesario conocer la geometría del poro, la composición química de la superficie y la conectividad entre los poros; los cuales son difíciles de determinar.

Bajo este contexto, las isothermas de adsorción de nitrógeno se han convertido en la herramienta más empleada para la obtención de propiedades texturales de sólidos porosos, sin embargo, su uso en la obtención de información de la interfase adsorbente-adsorbato, mediante el cálculo de la entalpía isostérica de adsorciónⁱ, ha sido poco explorado. Esto como consecuencia de la labor adicional que genera la obtención de ésta a través de isothermas a diversas temperaturas o mediante equipos de calorimetría.⁵⁻⁷ El conocimiento de la entalpía permite caracterizar de manera más eficiente la energía de interacción de un adsorbato con un adsorbente, lo cual es de vital importancia en el diseño de sistemas de separación y almacenamiento de gases, así como sistemas de enfriamiento, además de mejorar la descripción del fenómeno de adsorción.⁸

La energía de interacción sólido-gas es controlada por el sistema de adsorción (que incluye ambas fases sólida y gaseosa), y puede ser medida mediante el valor de la entalpía isostérica a baja cobertura. Sin embargo, para un mismo sistema (*i.e.* un gas específico en contacto con un sólido de composición química conocida) la energía de interacción puede ser distinta al incrementar la cantidad adsorbida.⁹ Estas variaciones son atribuidas a diferencias en las propiedades texturales de la fase sólida, principalmente a que presentan diferentes tamaños de poro, los cuales originan los efectos de confinamiento.

El comportamiento de la entalpía isostérica de adsorción es una especie de huella digital de los sólidos, consecuencia de que los materiales presentan propiedades difíciles de reproducir, como lo son el área superficial, composición química superficial, tamaño medio de poro, tamaño partícula y el estado cristalino, y *a priori* no es posible predecirla para un sistema específico sólido-gas, haciendo necesaria su obtención experimental.¹⁰ De esta manera, este parámetro termodinámico

ⁱ Comúnmente encontrado con el nombre de calor isostérico de adsorción

puede ser de utilidad para explorar como el tamaño de poro afecta la energía de interacción adsorbato-adsorbente, y así lograr una mejor descripción del fenómeno de adsorción.

A finales del siglo pasado el descubrimiento de los materiales mesoporosos ordenados (MMOs) hicieron posible controlar el orden en el espacio de los mesoporos, además de su geometría.¹¹ Estas características los han convertido en materiales modelos para el estudio de fenómenos de adsorción. De esta manera, diversos grupos de investigación han dirigido estudios para determinar la entalpía isostérica de adsorción de diversos gases sobre MMOs, y asocian los cambios en la magnitud de la entalpía sólo a efectos de confinamiento, *i.e.* tamaño de poro.¹²⁻¹⁴ Sin embargo, la mayoría de los MMOs son matrices de sílice, la cual puede presentar diversos grupos silanol en su superficie, haciéndolos superficies químicamente heterogéneas para la adsorción de ciertos gases.¹⁵

En particular el MMO SBA-15 presenta mesoporos no interconectados de geometría cilíndrica y ordenados de manera hexagonal, además, presentan una distribución de tamaño de poro uniforme, por lo que han sido empleados en el perfeccionamiento de las teorías de adsorción, como lo es la teoría de los funcionales de la densidad no localizada (NLFDT, por sus siglas en inglés).^{16,17} El poder garantizar la geometría cilíndrica de los poros en el material SBA-15 permitió en este trabajo desarrollar análisis de las contribuciones de grupos silanol superficiales del sólido y el tamaño de poro (curvatura) a la entalpía isostérica de adsorción a baja cobertura (bajas presiones).

En el presente trabajo de tesis se distribuye el contenido de la siguiente manera:

El capítulo 1 describe las propiedades de los materiales mesoporosos ordenados de sílice y la ruta de síntesis más empleada en su obtención. Estos materiales presentan un orden y geometría de poro característicos, por lo que se presenta una breve descripción de algunos de estos. Se presenta una descripción de la composición química de las sílices, con enfoque a los grupos silanol superficiales y el papel que estos desempeñan en su interacción con otras moléculas. Finalmente, son descritas las técnicas empleadas en la caracterización de los materiales SBA-15, presentando una brevemente descripción de los fundamentos, para posteriormente analizar la información que permiten obtener y cómo interpretarla.

El capítulo 2 presenta la descripción termodinámica de un sistema con presencia de una fase gas adsorbida sobre un sólido. Se describen las aproximaciones realizadas para obtener una expresión tipo Clausius-Clapeyron que permite medir experimentalmente la entalpía isostérica de adsorción. El uso de esta ecuación hace posible obtener la entalpía isostérica de adsorción mediante las isostéricas, las cuales se calculan a través de isotermas de adsorción obtenidas a distintas

temperaturas. De esta manera, el uso de la entalpía isostérica de adsorción en función de la cantidad adsorbida permite obtener información sobre las interacciones energéticas del gas con la superficie.

El capítulo 3 presenta una descripción de los materiales y la metodología empleada en este trabajo de tesis. Aquí se describe el método de síntesis empleado, los procesos de calcinación aplicados, y los tratamientos hidrotérmicos implementados. Finalmente, se presenta el esquema de cómo se llevaron a cabo las mediciones de la entalpía isostérica de los materiales obtenidos.

El capítulo 4 aborda los resultados de las variaciones en las propiedades texturales del material SBA-15 tanto las intrínsecas del método de síntesis como las originadas por los tratamientos de calcinación. Los resultados obtenidos indican que la síntesis descrita en este trabajo permite sintetizar materiales SBA-15 con una desviación estándar menor al 5% en el área superficial específica y tamaño de poro al reproducir la síntesis. Por otra parte, el estudio de la temperatura de calcinación permitió determinar que a 950 °C el sólido presenta un colapso de su estructura porosa, sin embargo, temperaturas de calcinación inferiores permiten controlar uniformemente el tamaño de poro.

El capítulo 5 presenta los resultados de la modificación de las concentraciones de los grupos silanol superficiales de los materiales SBA-15 mediante los tratamientos hidrotérmicos. Los resultados demuestran que se incrementó la concentración de grupos silanol superficiales (rehidroxilación). Finalmente, se explica cómo la disolución y el depósito de la sílice podría ocasionar los cambios en las propiedades texturales observados.

El capítulo 6 presenta los resultados obtenidos sobre la entalpía isostérica de adsorción de dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4), en función de la cantidad adsorbida, para cada uno de los materiales obtenidos. Primero se discute el efecto de la temperatura de calcinación sobre la adsorción de estos gases, y su posible origen. Después, se analizan los cambios en la entalpía isostérica de estos gases con los materiales que han sido rehidroxilados. Por último, se analizan los efectos de la concentración de grupos silanol superficiales y el tamaño medio de poro sobre la magnitud y comportamiento de la entalpía isostérica de adsorción de CO_2 y CH_4 .

Finalmente el capítulo 7 presenta las conclusiones obtenidas de realizar este trabajo. Se concluye que en los sistemas SBA-15/ CH_4 la entalpía isostérica de adsorción es independiente de las características del material SBA-15. Por otra parte, en los sistemas SBA-15/ CO_2 la entalpía isostérica de adsorción presenta un aumento al aumentar la concentración en los grupos silano, sin importar el tamaño de poro (curvatura). Sin embargo, a mayor curvatura la interacción entre grupos silanol vecinos aumentan, y producen. Sin embargo, estos resultados conllevan a realizar más

cuestiones sobre la sensibilidad de la entalpía isostérica de adsorción, las cuales se plantean en las perspectivas, capítulo 8.

Planteamiento del problema

La entalpía isostérica de adsorción es un parámetro que permite obtener información de la interacción adsorbato-adsorbente. ¿Es posible diferenciar mediante esta función termodinámica las contribuciones de la composición química superficial y las de confinamiento (tamaño de poro) sobre la energía de adsorción?

Hipótesis

Los materiales SBA-15 permitirán generar un conjunto de materiales modelo, en los cuales se controle la concentración de silanoles superficiales y el tamaño medio de poro. Haciendo un análisis de la entalpía isostérica de adsorción en éstos, se podrán separar las contribuciones debidas al confinamiento en el interior de mesoporos y la composición química de la superficie del adsorbente.

Objetivos

Objetivo general

Obtener las contribuciones del confinamiento en el interior de mesoporos (curvatura) y la composición química de la superficie del adsorbente sobre la entalpía isostérica de adsorción en sistemas SBA-15/CO₂ y SBA-15/CH₄.

Objetivos específicos

- 1.- Modificar de manera controlada el tamaño medio de poro de materiales SBA-15.
- 2.- Controlar la concentración por nanómetro cuadrado de grupos hidroxilo sobre la superficie de los materiales SBA-15, sin alterar las propiedades texturales de los mismos.
- 3.- Analizar la adsorción en sistemas SBA-15/CO₂ y SBA-15/CH₄.
- 4.- Obtener el comportamiento de la entalpía isostérica de adsorción en función de la cantidad adsorbida para cada uno de los sistemas.
- 5.- Estudiar de manera independiente los efectos del confinamiento (curvatura) y composición química superficial sobre la magnitud de la entalpía isostérica de adsorción a baja cobertura.

Capítulo 1 “Antecedentes sobre: Síntesis, caracterización y rehidroxilación de materiales mesoporosos ordenados de sílice (MMO-Si)”

Sinopsis

El descubrimiento de los materiales mesoporosos ordenados de sílice (MMO-Si) ha ampliado diversos campos de investigación, algunos se han dedicado a estudiar los mecanismos de formación, mientras que otros buscan aplicaciones. Diversos estudios han permitido conocer la influencia de los precursores y las condiciones de reacción sobre las propiedades texturales y la composición química de los materiales resultantes. En este capítulo se presenta una breve descripción de los mecanismos de formación y de la composición química superficial de los MMO-Si, antes y después de un proceso de rehidroxilación. Finalmente se presenta una descripción de las técnicas de caracterización utilizadas.

Introducción

A finales del siglo XX, los materiales porosos habían sido implementados en diversos procesos industriales (químicos y físicos), destacando las zeolitas, por su incorporación a los procesos catalíticos. El principal interés sobre las zeolitas fue su estructura cristalina, conformada por un conjunto de microporos ordenados (poros menores a 2.0 nm) que permiten llevar a cabo reacciones químicas. Por otra parte, en los materiales mesoporosos (poros entre 2.0 y 50.0 nm) no había sido posible lograr una morfología de poros definida, ni un acomodo espacial de los mismos, alejándolos del interés industrial.¹⁸ Sin embargo, en los años 90's la compañía Mobil y algunos científicos japoneses descubrieron, de manera independiente, sílices mesoestructuradas.^{11,19} En el reporte de la corporación Mobil, el tensoactivo catiónico bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3-Br$, CTAB, por sus siglas en inglés) fue implementado en la preparación de una estructura de sílice con mesoporos altamente ordenados, bajo condiciones hidrotérmicas y en medio alcalino, conocida como **MCM-41**. Este descubrimiento, aumentó la escala en el tamaño de poros ordenados que se pueden obtener en materiales porosos y abrió el camino a un mayor número de posibles aplicaciones industriales.

El descubrimiento del material MCM-41 fue el punto de partida para la síntesis de una gran variedad de MMO-Si, con diversas morfologías y orden en el espacio, *e.g.* MCM-48, SBA-15, SBA-16, KIT-6 y MSU-X. A pesar de presentar diferentes características texturales todos estos materiales están formados a base de sílice, haciendo de estos poco interesantes en la industria de los catalizadores, sin embargo, la modificación de su superficie con moléculas orgánicas o inorgánicas les confiere nuevas propiedades físicas y químicas distintas a las iniciales.²⁰ Por esta razón es

importante caracterizar de manera correcta las superficies de las sílices y así poder implementar el mejor método de modificación.

La connotación: material mesoporoso ordenado (MMO), enfatiza dos de sus características distintivas: i) por una parte, el control en las dimensiones de sus poros (en el intervalo de mesoporos)²¹, y ii) por otra parte, se resalta la forma en que se arreglan los poros en el interior del material, de manera ordenada; a pesar de ser un material amorfo en su arreglo atómico, se puede hacer una analogía con las estructuras atómicas de cristales. Actualmente se encuentran reportadas diversas síntesis para la fabricación de MMO-Si, éstas hacen posible controlar la geometría, tamaño y distribución de los poros. Tratamientos térmicos posteriores a la síntesis permiten obtener materiales con diferente tamaño medio de poro, y conservar la misma morfología y geométrica de sus poros.^{16,22} Estos materiales son de interés en la realización de estudios de fenómenos de adsorción en sistemas confinados, y permiten obtener una mejor descripción de este fenómeno. Sin embargo, los MMO-Si no poseen una superficie químicamente homogénea, lo cual tiene un impacto directo en el fenómeno de adsorción.²³

A continuación se presenta una descripción de los métodos de síntesis de MMO-Si y posteriormente se describen los grupos químicos presentes en la superficie de estos. Finalmente se presenta una descripción de los métodos de caracterización implementados en este trabajo y su finalidad.

1.1 Síntesis de MMOs de sílice

La ruta de síntesis, denominada: **método de plantilla suave** emplea moléculas anfifílicasⁱⁱ, conocidas como tensoactivos, las cuales bajo cierta concentración generan micelas en un medio acuoso. Debido a que las micelas pueden ser comparadas con moldes a escala nanoscópica este método también es conocido como **método de ahormado**.²⁴

La síntesis de MMO-Si se realiza mediante el método de ahormado, usando como agentes estructurantes moléculas orgánicas o supramoléculas de surfactantes y polímeros, *e.g.* EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (Pluronic P123) para SBA-15, EO₇₀PO₅₀EO₇₀ (Pluronic F127) para SBA-16²⁵, bromuro de cetiltrimetilamonio (C₁₆H₃₃N (CH₃)₃-Br, CTAB) para MCM-41^{18,26-28} y MCM-48^{29,30} y tensoactivos biodegradables de óxido de polietileno (PEO) para MSU-X.^{28,31} Además de estas supramoléculas y polímeros, algunos otros materiales como resina³² y ADN³³⁻³⁵ también se pueden utilizar para preparar MMO-Si.

ⁱⁱ Moléculas que poseen un extremo hidrofóbico (soluble en agua) y otro que es hidrófobo (insoluble en agua).

El método de la plantilla suave se ha refinado usando dos estrategias de síntesis: mediante la formación de verdaderos cristales líquidos y por medio de fuerzas cooperativas de auto-ensamblaje (Mostrado en Figuras 1.1).³⁶ Con base en los conocimientos actuales, el ensamble cooperativo entre las moléculas orgánicas y precursores de sílice, involucra la formación de compositos orgánicos-inorgánicos durante la preparación de MMO-Si. En otras palabras, la formación de los mesoporos ordenados, geometría específica y características texturales de los productos finales son definidos por la nano-estructura que forma el auto-ensamble de las micelas híbridas de moléculas orgánicas y especies inorgánicas de silicio. Los factores que influyen en el auto-ensamblaje orgánico-inorgánico son: la hidrólisis y la condensación de especies silicato, la forma de micelas, la presencia de sales inorgánicas. Además, la presencia de co-tensioactivos y co-solventes afectan la morfología de los productos finales.³⁷⁻⁴⁰

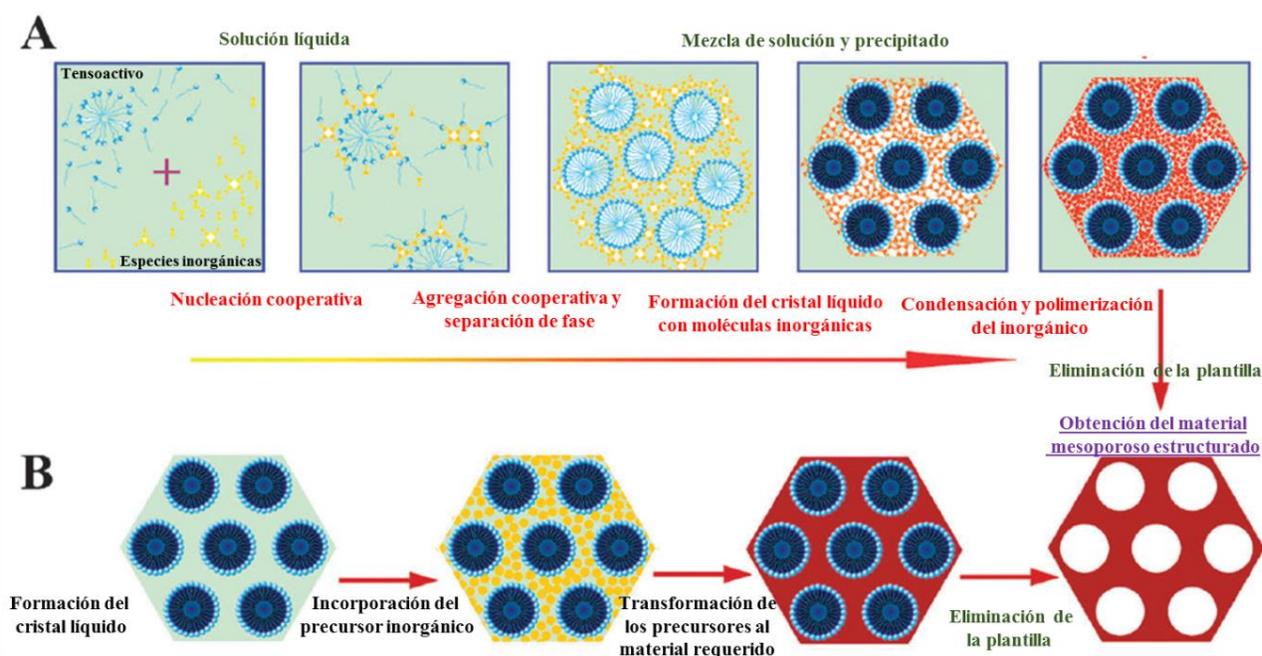


Figura 1.1 Representación esquemática del método de la plantilla suave mediante dos estrategias de síntesis: A) auto-ensamblaje cooperativo y B) la formación de un cristal líquido como plantilla para dar lugar a materiales mesoporosos ordenados ³⁶

El auto-ensamblaje orgánico-inorgánico es impulsado por enlaces no covalentes débiles, como los son las interacciones por puente de hidrógeno, las fuerzas de van der Waals y los enlaces electrovalentes; interacciones que se dan entre el tensoactivo y las especies inorgánicas. Estas fuerzas producen una reacción sinérgica integrada y compleja que facilita el proceso de condensación de la especie inorgánica de manera cooperativa.¹¹ La concordancia de la densidad de carga en la interfase orgánico-inorgánica gobierna el proceso de ensamblaje, resultando así en la

separación de fases y reorganización, lo que finalmente lleva a la formación de un arreglo tridimensional con la menor energía. Los tamices moleculares mesoporosos pueden obtenerse tras la eliminación del tensoactivo.

Por otra parte, la formación de cristales líquidos se basa en mesofases de micelas, formando verdaderos o semi-cristales líquidos, los cuales son producidos por la alta concentración de tensoactivo y generan una auténtica interfase que actúan como plantilla.⁴¹ La condensación de precursores inorgánicos se da en torno de las micelas, formando así las estructuras ordenadas. Después de la condensación, al igual que en la estrategia anterior, el MMO puede obtenerse removiendo el tensoactivo.

Los métodos de síntesis empleados en la fabricación de MMO-Si involucran el proceso sol-gel, en donde la fuente de silicio se obtiene principalmente del tetraetilortosilicato (TEOS, Figura 1.2). El proceso sol-gel es un método químico que involucra la presencia de un solvente, en el cual se produce la hidrólisis y condensación del alcóxido de interés²⁰. A continuación se presenta una descripción de estos dos procesos.

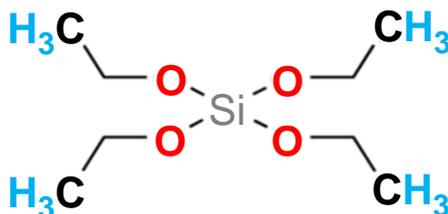


Figura 1.2 Estructura del tetraetilortosilicato (TEOS)

1.1.1 Reacciones de hidrólisis y condensación del TEOS

En la Figura 1.3 se presenta un mecanismo propuesto para la reacción de **hidrólisis** en medio ácido.^{23,42} Esta inicia por el ataque electrofílico de un protón sobre uno de los átomo de oxígeno, perteneciente a alguno de los grupos etoxi de la molécula de TEOS (paso 1), lo cual produce la desestabilización de la carga en el átomo de silicio, por lo que sufre un ataque nucleofílico por parte de la molécula del agua, conllevando a un estado de transición que termina produciendo un alcohol (paso 2). Finalmente, el protón es recuperado, dando como resultado una molécula con propiedades ácidas (paso 3). El medio ácido tiene la finalidad de promover la completa hidrólisis y al mismo tiempo aumentar la rapidez de la misma.

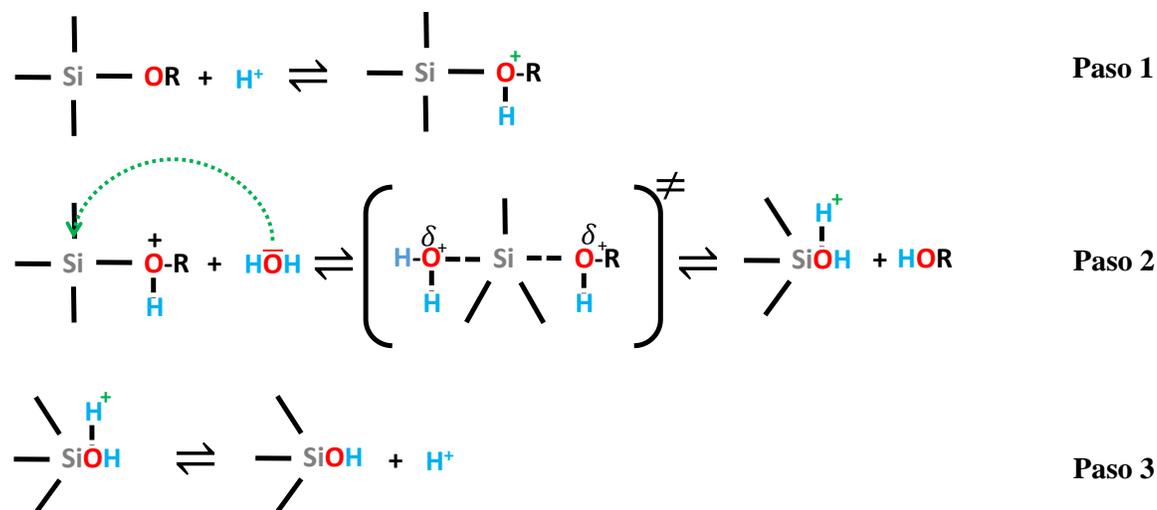


Figura 1.3 Reacción de hidrólisis del TEOS en medio ácido, se obtienen como producto un alcohol, un silicio ácido y se recupera el protón.

Por otro lado, la reacción de condensación ocurre inmediatamente después de la hidrólisis, debido a que las moléculas de carácter ácido son muy reactivas y reaccionan rápidamente entre sí. Esto conlleva a una reacción de condensación en la cual se forma un enlace siloxano y se produce agua, como se muestra en la Figura 1.4(A).

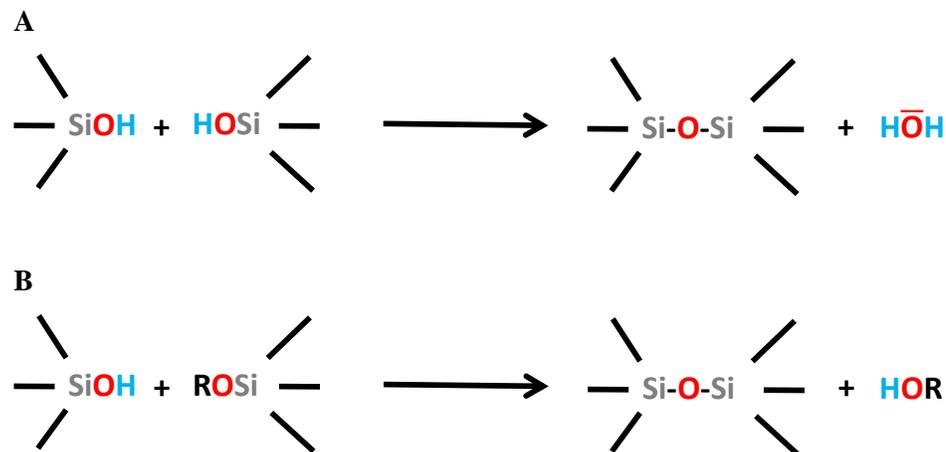


Figura 1.4 Reacción de condensación: A) entre dos moléculas ácidas y B) entre una molécula ácida y un grupo etoxi.

Sin embargo, el proceso de condensación también puede ocurrir a través de la reacción entre una molécula con propiedades ácidas y un grupo etoxi, Figura 1.4(B), lo cual produce un enlace siloxano con la formación de un alcohol.

Ambas reacciones se puede dar tanto en medio ácido como en medio básico. Debido a que no todas las moléculas de TEOS se hidrolizan inmediatamente, las reacciones de hidrólisis y

condensación ocurren simultáneamente. La velocidad relativa de estos dos procesos determina la estructura del material. En un medio ácido la reacción de hidrólisis es más rápida que la condensación.²⁰ Por otra parte, en un medio básico la condensación es favorecida, lo que genera polímeros de sílice más ramificados.

1.1.2 Extracción del tensoactivo de los MMO-Si

Una vez terminada la síntesis de los MMO-Si, los métodos para la remoción de tensoactivo ocluido en el interior de los poros pueden llevarse a cabo por: calcinación^{16,22}, extracción con solventes, digestión por microondas o radiación ultravioleta. La mayoría de estas presenta alguna desventaja, por ejemplo, las extracciones químicas suelen ser incompletas y las calcinaciones producen cambios estructurales y pérdida de grupos silanol en los MMO-Si, debido a las temperaturas utilizadas en el proceso (típicamente superiores a 500 °C) y los tiempos de aplicación (mayores a 4 horas).

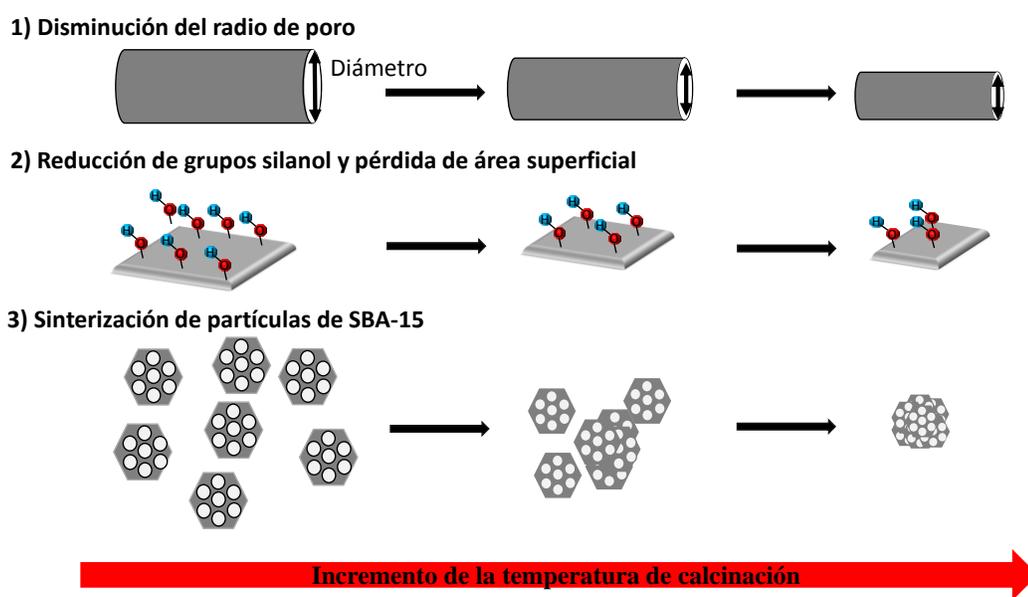


Figura 1.5 Efectos producidos por el incremento de la temperatura de calcinación: 1) Disminución del radio medio de poro; 2) reducción de grupos silanol y pérdida de área superficial, y 3) sinterización entre partículas del material SBA-15.

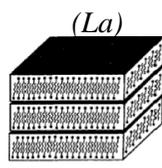
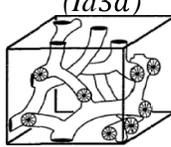
Estudios previos en el área de fisicoquímica de superficies de la UAM-I, referentes a la síntesis del material SBA-15, mostraron que es posible la extracción por completo del tensoactivo P-123 mediante calcinación a 350 °C por 4 horas, lo cual produce pequeños cambios texturales y una ligera pérdida de grupos silanol.^{16,43} Los principales efectos del incremento en la temperatura de calcinación son: i) una disminución de los grupos silanol del material, debido a que se promueve la

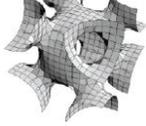
reacción de condensación; ii) decremento del tamaño medio de poro y pérdida de microporosidad; iii) disminución del volumen total de poro y del área superficial específica, resultado de la sinterización entre partículas del material (estos efectos son ilustrados en la Figura 1.5).

1.2 Factores que determinan la morfología de los poros en los MMO-Si

En la preparación de los MMO-Si los métodos para modificar la geometría, la distribución del tamaño y el orden en el espacio de los poros del material son de gran interés. Las características de estos parámetros se debe principalmente a la forma que adquieren las micelas, la cual depende de: la concentración de tensoactivo, la temperatura, la presencia de sales y otros tensoactivos, entre otras. De esta manera, es necesario tener en cuenta que en un sistema tensoactivo-solvente las micelas se puede obtener mediante el incremento de la concentración del tensoactivo (conocida como: concentración micelar crítica, CMC) o debido al aumento de la temperatura (Temperatura micelar crítica, TMC). En ambos casos es necesario fijar el valor de una variable y variar la otra. Las formas que adquieren las micelas se presentan mediante diagramas de zonas de predominio, los cuales son generalmente bidimensionales, por lo que se analizan dos variables y se fijan las demás. Así, la combinación de estas variables puede formar micelas con distintas morfologías, siendo las más comunes: cilíndricas, esféricas y laminares. Por otra parte, en la síntesis de un material, el orden espacial de los poros, dada una morfología específica, también se ve afectado por estas variables, *e.g.* poros de morfología cilíndrica ordenados de manera hexagonal (SBA-15) u ordenados en tres dimensiones (KIT-6).⁴⁴ En la Tabla 1.1 se presentan algunos de los MMO-Si reportados, así como su morfología y orden de poro.

Tabla 1.1 Morfologías y orden de poro en MMO-Si

Materiales	Estructura de poro (Grupo espacial)	Dimensiones del poro	Referencias
MCM-50	 <p>(La)</p>	Intervalo de 3.4 a 4.4 nm	45
MCM-48 KIT-6	 <p>(Ia$\bar{3}d$)</p>	Intervalo de 2.6 a 4.5 nm Intervalo de 5.0 a 10 nm	46 47

MCM-41	$(P6mm)$ 	Intervalo de 4 a 10 nm	48
SBA-15		Intervalo: 5 a 30 nm	49
SBA-16	$(Im\bar{3}m)$ 	*Conexiones: 2 nm Cavidades: 5 a 8 nm	50
SBA-1	$(Pm\bar{3}n)$ 	*Conexiones: 0.2 nm, Cavidades: 1.5 a 2.2 nm	51
SBA-6		*Conexiones: 2.0 nm, Cavidad: 3.3 a 4.1 nm	

*Nota: Los valores de los intervalos de tamaño de poro pueden variar si se realizan modificaciones a la síntesis.

1.3 Sólido modelo SBA-15

En 1998 se reporta por primera vez la obtención del material denominado: Santa Bárbara Amorfo número 15, mejor conocido como SBA-15 por la abreviación de su nombre.^{52,53} El SBA-15 se distingue por ser un material ordenado que presenta: i) un ordenamiento hexagonal de poros cilíndricos, ii) gran área superficial específica, iii) mesoporos en el intervalo de 4.6-30 nm, iv) presencia de microporos que interconectan a los mesoporos a través las paredes contiguas entre poros adyacentes y, v) gran estabilidad térmica y mecánica. En la Figura 1.6 se presentan gráficamente estas características. Es pertinente mencionar también que éste posee estabilidad química, lo que lo convierte en un material muy prometedor en la implementación como soporte catalítico.

Una síntesis típica de este material involucra la presencia del tenso-activo pluronic 123, designado comercialmente como P-123, el cual es un polímero constituido por cadenas de monómeros etoxi (EO) y propoxi (PO) con una proporción $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$. Este tipo de tenso-activos son conocidos como copolímeros en tribloques. Los grupos etoxi son parcialmente solubles en agua, mientras los grupos propoxi no lo son, haciendo de esta una molécula de naturaleza anfifílica, y posibilitando la formación de micelas bajo ciertas condiciones. Por otra parte, la fuente de silicio frecuentemente empleada es el TEOS, como ya se mencionó anteriormente. La síntesis se realiza en medio ácido, generalmente empleando HCl 2.0 M para acidificar el medio, y se

consideran dos etapas durante la síntesis, la primera consiste en la agitación del sistema de reacción a una temperatura cercana a la ambiente (25.0 °C), y la segunda etapa sin agitación y a una mayor temperatura, conocida como etapa de envejecimiento.

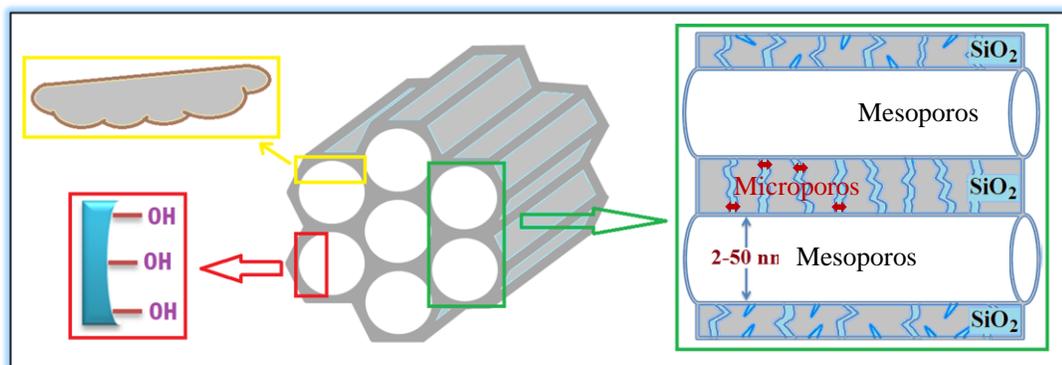


Figura 1.6 Representación esquemática de las características distintivas del material SBA-15. En el centro se muestra la forma hexagonal en la que se arreglan los poros. En el lado izquierdo se resalta la posible existencia de rugosidad y la presencia de grupos hidroxilo sobre la superficie del material. Por otra parte, en el lado derecho se muestra cómo se encontrarían los microporos interconectando los mesoporos, en caso de estar presentes.¹⁶

1.4 Composición química de la superficie de sílices amorfas

La composición química de la superficie de la sílice ha sido ampliamente estudiada por un gran número de investigadores; los trabajos más destacados son los hechos por *Iler* y *L.T. Zhuravlev*, realizados de manera independiente. De acuerdo a éstos estudios, se reconocen que en todas las matrices amorfas y cristalinas de la sílice están presentes principalmente dos grupos: silanoles y siloxanos (Figura 1.7), de los cuales los grupos silanol son los responsables de la reactividad química de la superficie.

Respecto a los grupos silanol, éstos pueden además subdividirse como: *i) grupos aislados o libres* (Figura 1.7 (a)), cuya característica radica en que el átomo de silicio de la superficie presenta tres enlaces siloxano (hacia el interior de la fase sólida) y un enlace con un grupo hidroxilo, *ii) silanoles vecinales*, caracterizados por la interacción por puente de hidrógeno entre dos grupos silanol contiguos, asociados a dos átomos de silicio distintos y que se encuentran lo suficientemente cerca (Figura 1.7 (b)) y *iii) silanol geminal*, el cual consiste de dos grupos hidroxilo enlazados a un mismo átomo de silicio (Figura 1.7 (c)). Cabe resaltar que los grupos hidroxilos en los silanoles geminales están demasiado cerca como para formar un puente de hidrógeno, mientras que en los silanoles libres se tiene una mayor separación. La presencia de grupos silanol, en cualquiera de las formas descritas, le confieren propiedades hidrofílicas a las superficies de la sílice. Por otra parte,

los grupos siloxano son los principales componentes de la matriz sólida del material, no representa una gran reactividad química y le confieren a la matriz del material características hidrófobas.⁵⁴

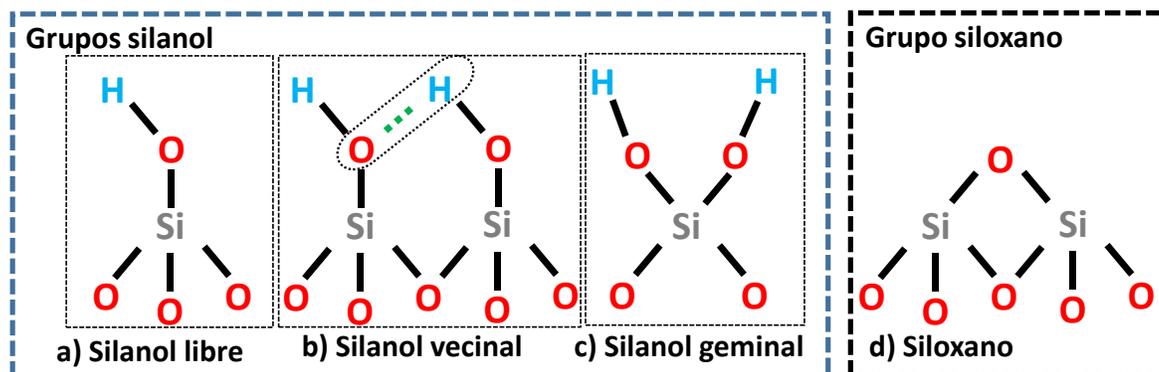


Figura 1.7 Composición química de la superficie de las sílices. Dentro del rectángulo azul se presentan los tres tipos de grupos silanol que podrían estar presentes a) silanol libre; b) silanol vecinal, el ovalo punteado resalta la presencia de un enlace de hidrógeno entre dos hidroxilos contiguos; c) silanol geminal. Por otra parte, en el interior del rectángulo negro se presenta el: d) grupo siloxano.

Una manera de cuantificar la concentración superficial es mediante el cálculo del *número de silanol*, α_{OH} , el cual proporciona la cantidad de grupos hidroxilo por nanómetro cuadrado, la manera de obtenerlo es mediante la expresión:

$$\alpha_{OH} = \frac{\delta_{OH} * N_A * 10^{-21}}{a_s} \quad (1.1)$$

Donde:

α_{OH} = Número de silanol (OH/nm)

δ_{OH} = Concentración de grupos hidroxilo (mmol/g)

N_A = Constante de Avogadro

a_s = Área superficial específica (m²/g)

La metodología para la cuantificación de la concentración de grupos hidroxilo, δ_{OH} , se encuentra ampliamente discutida en la literatura.⁵⁴ La mayoría de los métodos permite determinar la concentración de hidroxilos total, es decir, los grupos superficiales y los estructuralesⁱⁱⁱ, lo cual hace imposible diferenciar su respectiva contribución de manera específica. En ciertos casos los grupos estructurales podrían o no estar presentes en un material dado, no obstante, su cantidad podrían ser

ⁱⁱⁱ Grupos silanol que no tienen contacto con el exterior y se encuentran en el interior de la matriz sólida

inaccesibles para su determinación y dependen de los tratamientos térmicos que haya recibido la muestra de sílice y de sus propiedades texturales (tamaño de poros principalmente); se ha reportado que su porcentaje oscila entre 1 y 20 %.⁵⁵

Por otro lado, los trabajos encaminados en la determinación de α_{OH} , por parte de *Zhuravlev*, se basaron en la sustitución del protón, H^+ , del grupo silanol, por un deuterio, D^+ , de esta manera se produce un incremento en la masa de la sílice. El intercambio sólo se da en lugares accesibles a las moléculas de agua deuterada, por lo que se consideró que la superficie era la única que se veía afectada en este intercambio. Con esta consideración, la masa de los materiales se determinaba antes y después de la deuteración mediante un análisis de espectroscopia de masas, lo cual permitió, de manera indirecta, determinar la concentración de grupos silanol superficiales. *Zhuravlev*, con base en el resultado de 100 muestras, con diferentes propiedades texturales, determinó que el valor de α_{OH} para una superficie completamente hidroxilada es una constante fisicoquímica con un valor de $4.6 \pm 0.5 \text{ OH/nm}^2$, la cual es independiente del origen y estructura de la sílice.⁵⁶ Sin embargo, algunos de los valores reportados para α_{OH} en literatura son superiores a 5.1, argumentando que el valor calculado por *Zhuravlev* se realizó considerando errores en la determinación del área superficial de los materiales.⁵⁵ De esta manera, se debe tener cuidado en las determinaciones de los parámetros implicados en la ecuación (1.1); actualmente no existe un valor universalmente aceptado de α_{OH} para una superficie completamente hidroxilada e incluso no existe un método exacto para su determinación.

1.5 Relación entre la rehidroxilación y la solubilidad de los materiales de sílice

La rehidroxilación (RH) es el proceso mediante el cual una sílice recupera grupos hidroxilos superficiales, los cuales se pierden durante la aplicación de tratamientos de calcinación.⁴² El tiempo en el cual se realiza la RH en una sílice es función de varios parámetros, como lo son: i) las propiedades texturales del material, ii) la temperatura de calcinación a la cual fue sometido, iii) del tipo de proceso utilizado, es decir, se pone en contacto directo con agua o con vapor de agua, y iv) la temperatura a la que se lleva a cabo la RH. Generalmente para una sílice calcinada a mayor temperatura el proceso de RH requiere de mayor tiempo en contacto con agua para lograr una completa RH, *e.g.* una sílice calcinada durante 10 horas a 1173 K requiere varios años en contacto con el agua a temperatura ambiente para una alcanzar una completa RH, sin embargo, si es tratada por 10 horas a la temperatura de ebullición del agua se consigue una completa RH de la superficie.⁵⁶

El proceso de RH comienza al poner en contacto la sílice deshidroxilada con agua, y se lleva a cabo a través de dos pasos, el primero consiste en la adsorción de moléculas de agua sobre

grupos silanol ya existentes en la muestra, mientras que en el segundo paso, dicha molécula adsorbida induce la hidrólisis de los enlaces siloxano próximos, produciendo dos nuevos grupos silanoles (proceso inverso a la condensación entre dos silicios ácidos, mostrada en 2.4).²³

Durante la RH de las sílices también se da el fenómeno de su disolución, asociado con la formación de la especie reactiva: $\text{Si}(\text{OH})_4$, denominada ácido silícico, así como la presencia de polímeros de menor tamaño formados por esta especie.⁵⁷ Bajo esta perspectiva podría pensarse que es posible disolver por completo la sílice, sin embargo, la sílice en solución alcanza un estado de equilibrio con sílice no soluble, expresada por la siguiente reacción:

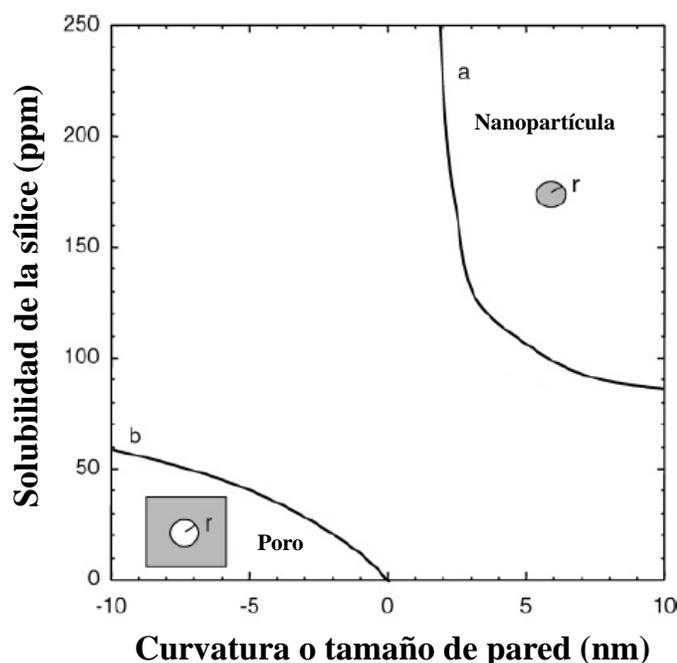


Figura 1.8 Solubilidad de la sílice amorfa en función de su curvatura o radio de pared. Nota: las partículas convexas presenta un radio positivo, mientras que los poros cóncavos presenta una curvatura negativa.

La solubilidad de la sílice en agua es función del pH del medio y presenta un aumento considerablemente a valores de pH superiores a 8.6.⁵⁷ Además del pH otros factores que afectan la solubilidad son: la temperatura, la presión y la naturaleza de la fase sólida, *i.e.* tamaño de partícula, grado de condensación de la sílice, tamaño de poro y morfología de las partículas. Un aumento en la temperatura para cualquier sistema sílice-agua ocasiona un incremento de la solubilidad.⁴⁸ Por otra parte, la curvatura del material, determinada por la morfología y porosidad del mismo, también tiene un impacto en ésta, así se ha reportado que una superficie convexa tiene mayor solubilidad que una cóncava.⁵⁷ El interior de los poros de un material de sílice es poco soluble, ya que representa una superficie cóncava, y su solubilidad disminuye al reducirse el diámetro de éstos, lo

cual se presenta gráficamente en la Figura 1.8. Algunos ejemplos de valores aceptados para la solubilidad de la sílice en agua a pH 7.0 son: 120 ppm a 25 °C y 400 ppm a 100 °C, bajo presión autógena^{iv} 58.

1.6 Técnicas de caracterización

La importancia de las técnicas de caracterización está contenida en la información que se puede inferir de los resultados de las mismas. Debido a esto, se presenta una breve descripción de los fenómenos implicados en cada una de las técnicas utilizadas en el presente trabajo, así como la información que se obtuvo de cada una de éstas.

1.6.1 Análisis termogravimétrico

En este trabajo, el análisis termogravimétrico (en inglés abreviado TGA) es utilizado para la cuantificación de la concentración de grupos silanol de los materiales SBA-15. Esta determinación se hace de manera indirecta analizando la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura. En sílices calcinadas, esta pérdida se asocia a dos fenómenos, el primero es la liberación de agua fisisorbida, la cual se da a bajas temperaturas, mientras el segundo se debe a la condensación de grupos silanol, producido a temperaturas mayores, como se muestra en la Figura 1.9. Sin embargo, el intervalo de la primera etapa está fuertemente relacionado con el tamaño de los poros del material. Debido a esto, se encuentra reportado que la pérdida de agua puede ocurrir en dos intervalos de temperatura, para materiales sin microporos esto ocurre entre 25 y 130 °C, mientras que en materiales microporosos puede ocurrir en el intervalo de 25 a 200 °C.^{54,56} Por otro lado, la etapa dos ocurre de manera inmediata o incluso durante el transcurso de la primera lo cual conlleva a cierta incertidumbre en la determinación de la concentración de grupos silanol.

La condensación ocurre cuando dos grupos silanol reaccionan entre sí para dar paso a la formación de un enlace siloxano y una molécula de agua, ver sección 1.2.1. De esta manera, en los termogramas de las muestras analizadas se considera que las pérdidas de peso observadas sólo se deben a la pérdida de agua, ya sea fisisorbida o por condensación de grupos silanol. Considerando el respectivo balance de materia se obtiene la siguiente fórmula para calcular la **concentración de grupos silanol**:

^{iv} Presión generada por el sistema bajo las condiciones de temperatura y volumen establecidas.

$$\delta_{OH} = \frac{2[WL(T_0) - WL(T_{final})]}{100MM_{H_2O}} \quad (1.3)$$

Donde:

$WL(T_0) - WL(T_{final})$ Corresponde al peso perdido entre T_0 inicial y T final

MM_{H_2O} es la masa molar del agua.

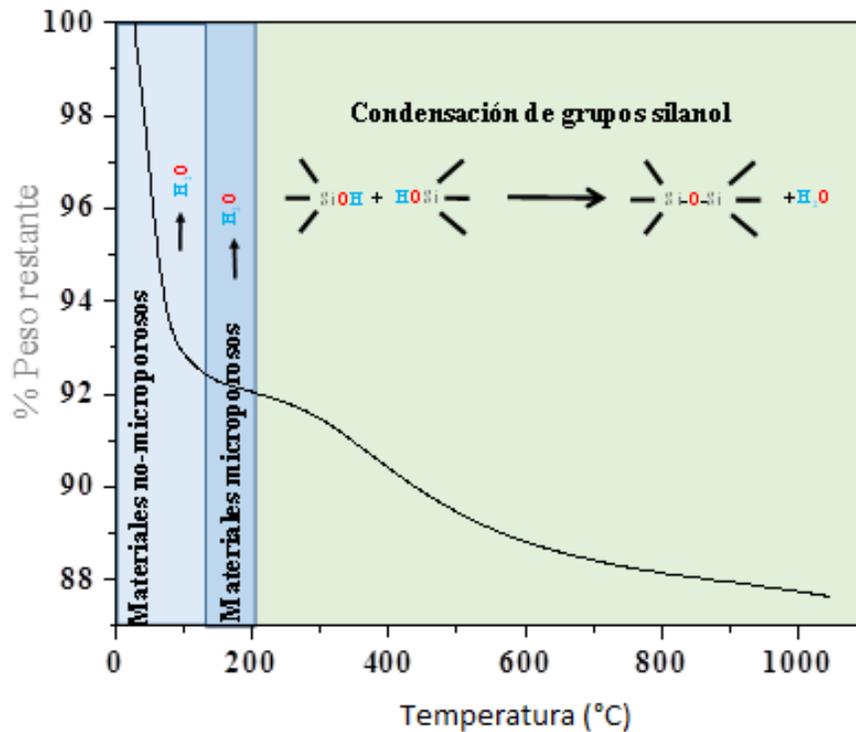


Figura 1.9 Etapas asociadas a un termograma. A bajas temperaturas es liberada el agua fisisorbida, esta etapa termina a diferente temperatura para materiales microporos y no-microporosos. Finalmente a temperaturas superiores se da la condensación de grupos silanol, generando enlaces siloxanos y moléculas de agua, las cuales se pierden en forma de vapor.

En este trabajo el análisis termogravimétrico se realizó utilizando un equipo marca Perkin Elmer modelo Diamond TGA/DTA, con portamuestras de platino y se usó un peso de muestra de 7 a 17 mg. Las muestras fueron calentadas a una velocidad constante de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, desde temperatura ambiente hasta $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un flujo de nitrógeno de 50 mL min^{-1} . Bajo estas condiciones se realizaron todos los análisis.

1.6.2 Resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) es un fenómeno espectroscópico, *i.e.* asociado a la interacción de ondas electromagnéticas con la materia, en el cual se involucra el spin nuclear (propiedad intrínseca del núcleo atómico). Cualquier elemento de la tabla periódica presenta un spin nuclear, en algunos casos su valor es cero y no son activos a esta técnica; además cada uno de los isótopos difiere en su valor de spin. En el caso del silicio el isotopo activo en RMN es el ^{29}Si y tiene un valor de spin de $1/2$. El spin nuclear puede visualizarse clásicamente como una carga en movimiento, que en este caso son las cargas positivas del núcleo (protones), las cuales giran sobre su propio eje, sin embargo, su verdadero origen se atribuye a consecuencias cuánticas y relativistas.⁵⁹

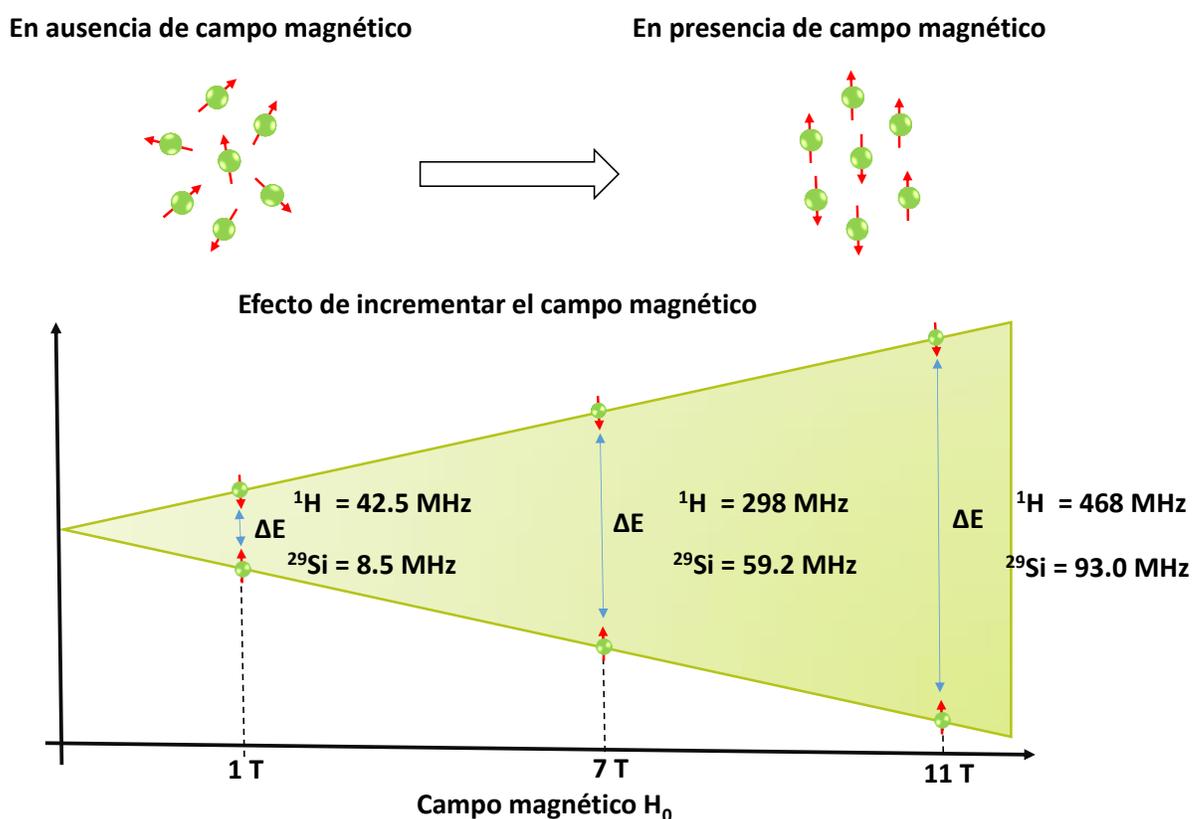


Figura 1.10 En la parte superior se representa como los espines nucleares se ordenan en presencia de un campo magnético. En la parte inferior, se muestra el desdoblamiento para los núcleos de ^{29}Si y ^1H con un spin de $1/2$ y como el incremento del campo magnético produce un aumento de ΔE (Diferencia entre el estado de menor y de mayor energía), expresando en MHz.

Los espines nucleares atómicos no presentan una orientación definida bajo condiciones normales, es decir, están en niveles de energía degenerados. Para orientarlos es necesario someter los átomos a un campo magnético intenso, más de cien mil veces el campo magnético terrestre. El

número de orientaciones dependen del valor del spin nuclear, siendo el número mínimo de orientaciones dos. Cada una de las orientaciones tiene asociada una energía y presenta una población definida. Los núcleos pertenecientes a la población de menor energía pueden acceder al estado de mayor energía mediante la absorción de un fotón, el cual debe presentar la energía (frecuencia) adecuada para interactuar con el spin nuclear. Esta energía está en el orden de las radio frecuencias, 3.0 Hz a 300.0 GHz. Por razones históricas, la intensidad de los imanes usados en RMN se expresa en MHz; tomando el valor de la radio frecuencia (en MHz) necesaria para interactuar con el hidrógeno (protón) en el campo generado por ese imán. La Figura 1.10 presenta la orientación para los núcleo ^1H y ^{29}Si con spin 1/2 en un campo magnético en función de la energía necesaria para cambiar de un estado de menor energía a uno de mayor energía, la energía incrementa al aumentar el campo magnético.

La técnica resultaría poco útil si sólo distinguiera núcleos atómicos de un isotopo específico, ya que de esta manera sólo mostraría la presencia de algún elemento. Sin embargo, el campo magnético neto para un núcleo se ve afectado por su ambiente químico, lo cual se conoce como apantallamiento. Como consecuencia, es posible distinguir núcleos de un elemento en posiciones magnéticamente no equivalentes, lo que hace de esta técnica una poderosa herramienta para la elucidación de estructuras atómicas.

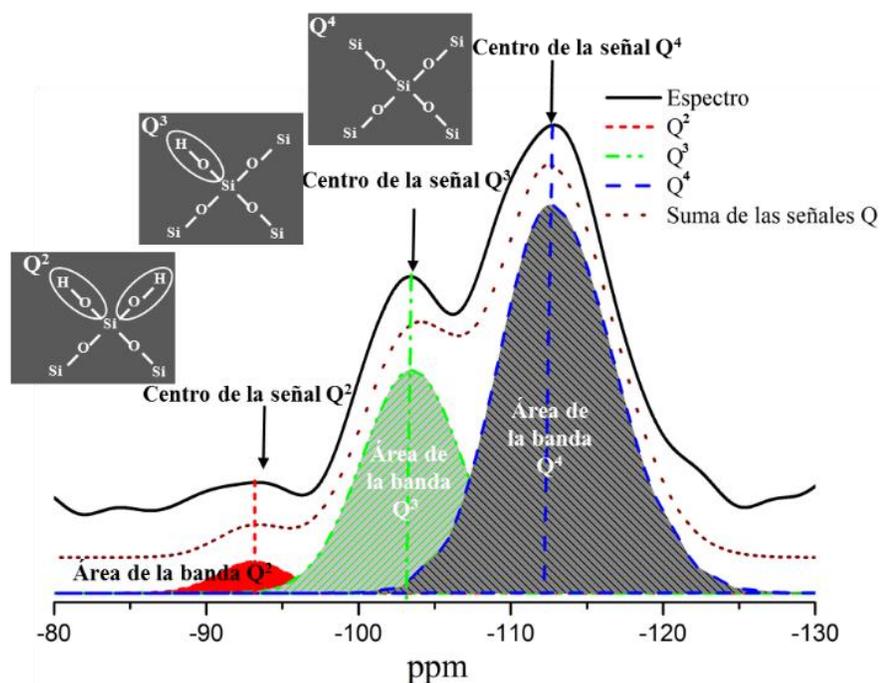


Figura 1.11 Desconvolución de un espectro de RMN de ^{29}Si . En rojo se muestra el área correspondiente a los grupos silanol geminales (banda Q²), en verde la correspondiente a los silanoles libres (banda Q³) y en negro la asociada a los grupos siloxano (banda Q⁴).

Los espectros de RMN de ^{29}Si permiten hacer un **análisis cualitativo** de las especies de silicio presentes en el material SBA-15.¹⁵ Para esto, es necesario realizar una desconvolución de los espectros obtenidos, encontrando las poblaciones relativas de las diferentes especies silanol en el material dado. La Figura 1.11 ilustra el proceso de desconvolución de un espectro de ^{29}Si , mostrándose a que banda (conocidas como bandas Q) del silicio están asociadas cada una de las especies del material. Es posible apreciar las señales en diferentes posiciones debido a que el átomo de silicio está en un ambiente químico diferente en cada uno de los 3 casos. En este trabajo, para cada banda Q, se determinó el centro de la señal usando el máximo de la intensidad correspondiente al intervalo de cada banda, como se señala en la Figura 1.11. Los valores obtenidos son: $Q^2 = -93.1 \pm 0.3$, $Q^3 = -103.3 \pm 0.4$, $Q^4 = -112.2 \pm 0.4$, valores que concuerdan con los encontrados en la literatura.⁴²

El área de la banda Q^4 representa una medida de los enlaces siloxano en la muestra y es denominado grado de condensación. Por otro lado, la suma de las áreas correspondientes a Q^2 y Q^3 divididas por el total del área, se asocia a las especies silanol. De acuerdo a esto, es posible usar la razón: $Q^2 / (Q^2 + Q^3)$ y $Q^3 / (Q^2 + Q^3)$ para ponderar la contribución de cada una de las especies de silanol respecto a la concentración total de silanoles.¹⁵

Los espectros RMN ^{29}Si reportados en este trabajo se obtuvieron con un espectrómetro marca Bruker model Advance II-300 (7,05 T) operando a una radio frecuencia de 59.62 MHz. En la adquisición de los espectros de ^{29}Si se utilizó un pulso de desacoplamiento de alta potencia (HPDEC, por sus siglas en inglés) con giro en ángulo mágico (MAS, por sus siglas en inglés) y la muestra se hizo rotar a 6 kHz, condiciones que permiten desacoplar las señales. Para garantizar una relajación completa se usó un tiempo de relajación de 20 s, mientras que el tiempo de adquisición fue de 8 ms, evitando adquirir una gran cantidad de ruido. Se acumularon un total de 3689 señales para cada muestra. Los espectros obtenidos fueron contrastados con el espectro del tetrametilsilano, compuesto común mente empleado como referencia, con la finalidad de reportar en unidades de ppm y no MHz.

1.6.3 Adsorción volumétrica de nitrógeno

El fenómeno de adsorción en la interfase sólido-gas y la terminología implementada en su descripción se presentan con mayor detalle en el Capítulo 2. El estudio de este fenómeno ha permitido aplicar la técnica de adsorción de vapores para la obtención de las propiedades texturales de materiales sólidos. Esta técnica permite obtener la cantidad adsorbida bajo condiciones controladas, siendo la más implementada la temperatura constante y variando la presión del sistema; la gráfica obtenida es conocida como isoterma de adsorción. La forma de la isoterma depende del

sistema adsorbato-adsorbente, además de su morfología (i.e. tamaño e interconexión de los poros presentes).¹

Un hueco sobre la superficie del material es considerado como poro cuando su profundidad es mayor que su anchura. La forma de reportar la anchura (tamaño) de los poros depende de la morfología de los mismos, de esta manera para el caso de poros cilíndricos o esféricos será el diámetro, mientras que para poros entre placas se emplea la distancia entre las placas, como se muestra en la Figura 1.12.²¹ Estas morfologías producen cambios en el potencial de adsorción del material y modifica la presión relativa a la cual se lleva a cabo la condensación capilar.

Geometría de poros

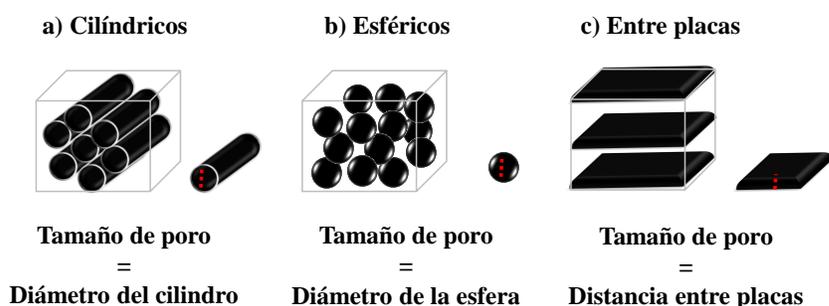


Figura 1.12 Formas geométricas más comunes presentadas por los poros y cómo reportar el tamaño de poro. En negro se representa los huecos en el material.

En las isotermas de adsorción se reconocen varias etapas distinguibles, presentadas en la Figura 1.13. En la curva de adsorción (curva roja de la Figura 1.13, cuadros) se distinguen las siguientes etapas: i) a bajas presiones ocurre el llenado de microporos, en caso de estar presentes; ii) posteriormente ocurre la formación simultánea de la mono-multicapa, *i.e.* no es posible obtener sólo una capa adsorbida homogénea sobre toda la superficie del material (monocapa), debido a que los sitios de mayor energía en la superficie del material pueden adsorber más de una molécula antes de que sitios de menor energía adsorban; iii) en caso de materiales mesoporosos se presenta un incremento abrupto en la cantidad adsorbida asociado con el fenómeno conocido como: condensación capilar y, iv) finalmente, la adsorción observada cerca de la presión relativa igual a uno se atribuye a diversos fenómenos, algunos de ellos son: condensación entre partículas primarias del material, adsorción en todo el exterior de éstas partículas, el comienzo de la condensación en macroporos y para poros entre placas paralelas, todavía puede considerarse como una región de condensación capilar.

En todo proceso de adsorción, una vez alcanzada la saturación se lleva a cabo la disminución en la presión relativa, es decir, el proceso de desorción (curva verde de la Figura 1.13, círculos), durante este proceso, se puede seguir un camino distinto a la adsorción, dando lugar al fenómeno conocido como histéresis. El origen y mecanismos de la histéresis de adsorción todavía es un tema abierto a discusión.⁴² Sin embargo, se han propuesto algunos modelos con la finalidad de tener una mejor comprensión de ésta, algunos de ellos son: cambios de estados meta-estable asociados con la condensación capilar y modelos de redes (debido a la interconectividad de sus elementos huecos) principalmente.¹ La forma asociada a un ciclo de histéresis está directamente relacionada con la forma geométrica de los poros y la posible interconexión entre éstos. La IUPAC acepta una clasificación de estos ciclos y de las isoterma de adsorción con base en la forma que presentan, la más reciente clasificación se puede consultar en el artículo “*Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*”.²¹ En este trabajo todas las isoterma esperadas son como la mostrada en la Figura 1.13, la cual según la clasificación de la IUPAC es tipo IV(a) con un ciclo de histéresis H1, por lo que no se muestra la clasificación completa.

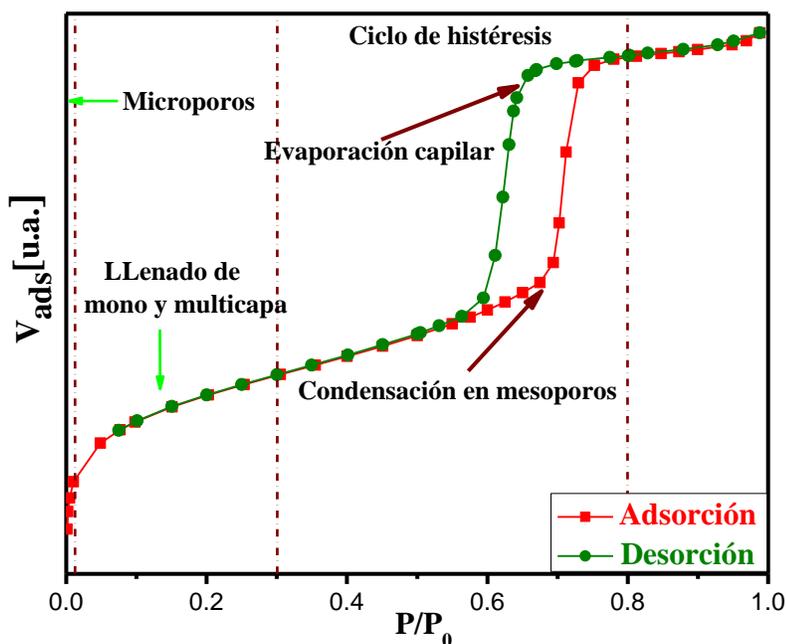


Figura 1.13 Etapas asociadas a una isoterma de adsorción en función del intervalo de presión relativa.

El análisis de las isoterma permite obtener los parámetros texturales, para ello es necesario usar ciertas teorías o técnicas comparativas. En la obtención del área superficial específica la teoría más aceptada es la de **Brunauer, Emmett y Teller (Teoría BET)**, la cual es una mejora a la ecuación propuesta por Langmuir.

La ecuación de Langmuir se construye asumiendo que la adsorción está limitada a la formación de una sola capa de moléculas de adsorbato sobre la superficie del material sólido (monocapa). De acuerdo a la teoría cinética de los gases la cantidad de moléculas, N , que se impactan por unidad de área y por segundo sobre la superficie del sólido está dada por:

$$N = \frac{\bar{N}P}{\sqrt{2\pi\bar{M}RT}} \quad (1.4)$$

Donde \bar{N} es la constante de Avogadro, P la presión del adsorbato, \bar{M} la masa molar del adsorbato, R la constante de los gases y T es la temperatura absoluta del sistema. Si θ_0 es la fracción de la superficie que no está ocupada (*i.e.* sin moléculas adsorbidas) entonces el número de colisiones contra la superficie no ocupada por unidad de área y por segundo es:

$$\frac{dN}{dt} = kP\theta_0 \quad (1.5)$$

Donde k representa: $\bar{N}/\sqrt{2\pi\bar{M}RT}$. El número de moléculas que se impactan sobre la superficie y son adsorbidas en cada unidad de área de la superficie por segundo es:

$$N_{ads} = kP\theta_0A_1 \quad (1.6)$$

Donde A_1 es el coeficiente de condensación y representa la probabilidad de que una molecular sea adsorbida después de sufrir una colisión con la superficie.

La velocidad a la cual las moléculas adsorbidas abandonan la superficie por unidad de área y por segundo está dada por:

$$N_{des} = N_m\theta_1v_1e^{-E/RT} \quad (1.7)$$

Donde N_m es el número de moléculas adsorbidas en una monocapa completa de área unitaria, θ_1 es la fracción de la superficie ocupada por moléculas adsorbidas, E es la energía de adsorción, v_1 es la frecuencia de vibración del adsorbato normal a la superficie donde esta adsorbida. El producto $N_m\theta_1$ representa el número de moléculas adsorbidas por unidad de área. Multiplicado por v_1 convierte a este número de moléculas a la máxima velocidad a la cual estas pueden escapar de la superficie. El termino $e^{-E/RT}$ representa la probabilidad que una molécula adsorbida posea la cantidad de energía adecuada para superar la energía potencial de atracción de la superficie. De esta manera, la ecuación 1.7 contiene todos los parámetros para describir la velocidad a la cual las moléculas abandonan la superficie por unidad de área.

En el equilibrio la velocidad de adsorción y de desorción son iguales. Igualando 1.7 y 1.6:

$$kP\theta_0A_1 = N_m\theta_1v_1e^{-E/RT} \quad (1.8)$$

Considerando que $\theta_0 = 1 - \theta_1$, se obtiene:

$$N_m\theta_1v_1e^{-E/RT} = kPA_1 - \theta_1kPA_1 \quad (1.9)$$

Entonces:

$$\theta_1 = \frac{kPA_1}{N_mv_1e^{-E/RT} - kPA_1} \quad (1.10)$$

Asignando:

$$K = \frac{kA_1}{N_mv_1e^{-E/RT}} \quad (1.11)$$

Sustituyendo 1.11 en 1.10, resulta:

$$\theta_1 = \frac{KP}{1 + KP} \quad (1.12)$$

En la ecuación 1.11 se asume que la energía de adsorción, E, es constante, lo cual implica una superficie energéticamente homogénea.

$$\theta_1 = \frac{N}{N_m} = \frac{W}{W_m} \quad (1.13)$$

Donde N y N_m son las moléculas en la incompleta y completa monocapa, respectivamente, mientras que W/W_m representa el peso de la fase adsorbida relativo al peso completo de la monocapa. Sustituyendo 1.13 en 1.12 se tiene:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (1.14)$$

Esta ecuación es la ecuación de Langmuir para describir isothermas tipo I, según la clasificación de la IUPAC. Reacomodando la ecuación 1.14 se obtiene:

$$\frac{P}{W} = \frac{1}{KW_m} + \frac{P}{W_m} \quad (1.15)$$

De esta manera, un gráfico de P/W contra P dará una línea recta con pendiente $1/W_m$ e intercepción con la ordenada de $1/KW_m$ de los cuales puede ser calculado W_m y K . Teniendo el valor de la monocapa, W_m , el valor del área superficial S_t puede ser calculado de la siguiente manera:

$$S_t = N_m A_x = \frac{W_m \bar{N} A_x}{\bar{M}} \quad (1.16)$$

Donde A_x y \bar{M} son el área transversal y el peso molecular del adsorbado, respectivamente, y \bar{N} es la constante de Avogadro.

Debido a que la adsorción se da generalmente en sólidos con potenciales de atracción no homogéneos, originados por: cavidades donde las moléculas pueden interactuar con átomos superficiales en más de un plano, o por presencia de diferentes grupos químicos superficiales.

Los sitios con mayor potencial de atracción son cubiertos más rápido cuando la presión incrementa, lo cual no implica que haya adsorción en sitios de menor potencial. Esto implica que el tiempo de permanencia en un sitio de mayor potencial es mayor. De esta manera, cuando la presión incrementa se aumenta la posibilidad de que alguna molécula se impacte y se adsorba en un sitio que ya contenía previamente una molécula. Por lo tanto, antes de completar la cobertura de la monocapa es posible comenzar a formar sitios con más de una molécula adsorbida, es decir, con más de una capa. En realidad, no existe una presión a la cual la superficie contenga exactamente una completa monocapa físicamente adsorbida.

Brunauer, Emmett y Teller, extendieron la teoría de Langmuir para determinar el número de moléculas necesarias para formar una monocapa, a pesar de que jamás se haya formado una monocapa. La teoría BET asume que las moléculas que se encuentran en las capas superiores están en equilibrio dinámico con la fase vapor. Debido a que el equilibrio es dinámico, la verdadera localización de las superficie con sitios cubiertos por una, dos o más capas puede variar pero el número de moléculas en cada capa permanece constante.

Considerando el equilibrio entre las moléculas desorbidas y adsorbidas propuesto en la formulación hecha por Langmuir, para la primera capa, ecuación 1.8.

$$kP\theta_0 A_1 = N_m \theta_1 v_1 e^{-E_1/RT} \quad (1.17)$$

De manera análoga para la segunda capa

$$kP\theta_1 A_2 = N_m \theta_2 v_2 e^{-E_2/RT} \quad (1.18)$$

En general, para la n-va capa se tiene:

$$kP\theta_{n-1} A_n = N_m \theta_n v_n e^{-E_n/RT} \quad (1.19)$$

La teoría BET asume que tanto v , E y A permanecen constantes para la segunda capa y las capas superiores. Esta suposición se puede justificar sólo si se considera que la segunda capa y las superiores son equivalentes al estado líquido. Indudablemente esto es realidad en capas alejadas de la superficie pero es muy cuestionable para las más cercanas, debido a fuerzas de polarización. Usando esta suposición se puede escribir una serie de ecuaciones empleando L como el calor de licuefacción.

$$kP\theta_0 A_1 = N_m \theta_1 v_1 e^{-E_1/RT} \quad (1.20)$$

$$kP\theta_1 A = N_m \theta_2 v e^{-L/RT} \quad (1.21)$$

$$kP\theta_2 A = N_m \theta_3 v e^{-L/RT} \quad (1.22)$$

Y en general, para la segunda capa y superiores:

$$kP\theta_{n-1} A = N_m \theta_n v e^{-L/RT} \quad (1.23)$$

De estas ecuaciones se obtiene que:

$$\frac{\theta_1}{\theta_0} = \frac{kPA_1}{N_m v_1 e^{-E_1/RT}} = \alpha \quad (1.24)$$

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{kPA}{N_m v e^{-L/RT}} = \beta \quad (1.25)$$

$$\frac{\theta_3}{\theta_2} = \frac{kPA}{N_m v e^{-L/RT}} = \beta \quad (1.26)$$

$$\frac{\theta_n}{\theta_{n-1}} = \frac{kPA}{N_m v e^{-L/RT}} = \beta \quad (1.27)$$

Entonces:

$$\theta_1 = \alpha \theta_0 \quad (1.28)$$

$$\theta_2 = \beta\theta_1 = \alpha\beta\theta_0 \quad (1.29)$$

$$\theta_3 = \beta\theta_2 = \alpha\beta^2\theta_0 \quad (1.30)$$

$$\theta_n = \beta\theta_{n-1} = \alpha\beta^{n-1}\theta_0 \quad (1.31)$$

El número total de moléculas adsorbidas en el equilibrio es:

$$N = N_m\theta_1 + 2N_m\theta_2 + \dots + 3N_m\theta_n = N_m(\theta_1 + 2\theta_2 + \dots + n\theta_n) \quad (1.32)$$

Sustituyendo los valores de $\theta_1, \theta_2, \dots$ de las ecuaciones 1.28 a 1.31 se obtiene:

$$\frac{N}{N_m} = \alpha\theta_0(1 + 2\beta + 3\beta^2 \dots + n\beta^{n-1}) \quad (1.33)$$

Debido a que se asume que α y β son constante, se puede escribir:

$$\alpha = C\beta \quad (1.34)$$

De esta manera se puede definir a C usando las ecuaciones 1.24 a 1.27 como:

$$\frac{A_1v}{A_2v_1} e^{(E_1-L)/RT} = C \quad (1.35)$$

Sustituyendo $C\beta$ por α en la ecuación 1.33 se obtiene:

$$\frac{N}{N_m} = C\theta_0(\beta + 2\beta^2 + 3\beta^3 \dots + n\beta^n) \quad (1.36)$$

La suma entre paréntesis da como resultado $\beta/(1-\beta)^2$, de esta manera 1.36 se convierte

en:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\theta_0\beta}{(1-\beta)^2} \quad (1.37)$$

Por otra parte, es necesario que la suma de las fracciones de la unidad, es decir:

$$1 = \theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n \quad (1.38)$$

Entonces:

$$\theta_0 = 1 - (\theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \theta_n \quad (1.39)$$

Sustituyendo 1.39 en 1.37 se obtiene:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} \theta_n \right) \quad (1.40)$$

Remplazando el valor de θ_n en la ecuación 1.40 con $\alpha\beta^{n-1}\theta_0$ de la ecuación 1.31 conlleva

a:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left(1 - \alpha\theta_0 \sum_{n=1}^{\infty} \beta^{n-1} \right) \quad (1.41)$$

Y sustituyendo $C\beta$ en lugar de α de la ecuación 1.34 se obtiene:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left(1 - C\theta_0 \sum_{n=1}^{\infty} \beta^n \right) \quad (1.42)$$

La suma en la ecuación 1.42 es:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \beta^n = \beta + \beta^1 + \beta^2 + \dots + \beta^n = \frac{\beta}{1-\beta} \quad (1.43)$$

Entonces:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left(1 - C\theta_0 \frac{\beta}{1-\beta} \right) \quad (1.44)$$

De la ecuación 1.37 tenemos que:

$$\frac{N}{N_m} \frac{1}{\theta_0} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \quad (1.45)$$

Entonces la ecuación 1.44 se convierte en:

$$1 = \frac{1}{\theta_0} \left(1 - C\theta_0 \frac{\beta}{1-\beta} \right) \quad (1.46)$$

Por lo que:

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \frac{C\beta}{1-\beta}} \quad (1.47)$$

Usando el valor de θ_0 de la ecuación 1.37 se obtiene:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)(1-\beta+C\beta)} \quad (1.48)$$

Cuando β es igual a la unidad, N/N_m se vuelve infinito. Esto físicamente sólo puede ocurrir cuando el adsorbato condensa sobre la superficie o cuando $P/P_0 = 1$.

Escribiendo la ecuación 1.27 para $P = P_0$, se obtiene:

$$1 = \frac{kP_0A}{N_m v e^{-L/RT}} \quad (1.49)$$

Pero:

$$\beta = \frac{kPA}{N_m v e^{-L/RT}} \quad (1.50)$$

Entonces:

$$\beta = \frac{P}{P_0} \quad (1.51)$$

Introduciendo este valor para β en la ecuación 1.48 se obtiene:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0} \right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \left(1 - \frac{P}{P_0} + C \left(\frac{P}{P_0} \right) \right)} \quad (1.52)$$

Recordando que $N/N_m = W/W_m$ de la ecuación 1.13 y acomodando la ecuación 1.52 se obtiene la ecuación BET en su forma final:

$$\frac{1}{W \left[\frac{P_0}{P} - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1.53)$$

Donde:

C = Constante asociada con la afinidad del adsorbente hacia el adsorbato

$$\frac{P}{P_0} = \text{Presión relativa}$$

W = Cantidad adsorbida a cierta presión relativa (unidades másicas)

W_m = Cantidad adsorbida por la monocapa (mismas unidades másicas que W)

La determinación de W_m se obtiene al graficar: $\frac{1}{W\left[\frac{P_0}{P}-1\right]}$ en función de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$, obteniendo así una línea recta que depende del intervalo de presión para cada muestra; la intercepción al origen dará como resultado el término $\frac{1}{W_m C}$, mientras la pendiente será igual a $\frac{C-1}{W_m C}$. A partir de esto es posible obtener los valores de C y W_m .

Es generalmente aceptado el intervalo de presión relativa (0.05 a 0.35) para realizar el análisis BET, intervalo propuesto por Brunauer. Sin embargo, en materiales con microporos este intervalo debe ser modificado pues se puede estar sobreestimando la capacidad de la monocapa, llegando a generar variaciones de hasta un 30 % en el área obtenida. De esta manera, es necesario usar criterios que permitan obtener información reproducible, y poder hacer comparaciones entre materiales más objetivas. J. Rouquerol *et al.* han propuesto dos criterios con esta finalidad⁶⁰, los cuales son considerados en este trabajo:

1.- La ecuación de la línea recta proporcionada por la ecuación 1.53 debe tener un valor positivo en la ordenada al origen, *i.e.* no debe tener un valor de C negativo, el cual carece de sentido.

2.- Para la gráfica de $W(P^0-P)$ en función de P/P^0 , permite acotar o encontrar el valor de P/P^0 superior del intervalo de análisis, asociado con el máximo de la curva mencionada.

Estos criterios no garantizan la obtención del área superficial real de los materiales (Debido a consideraciones de la teoría BET y posibles lugares inaccesibles al gas usado en el análisis), sin embargo, sí garantiza un método sistemático en la obtención de un valor para el área BET, que puede ser comparado con resultados obtenidos en diferentes lugares.

Otro de los métodos clásicos utilizados en la adsorción es el conocido método de los gráficos t ó **método t-plot**, el cual proporciona información sobre el volumen de microporos. El método consiste en graficar el volumen adsorbido de una muestra de interés en función del espesor de la capa adsorbida, t , de un sólido de referencia o isoterma estándar. Se reconoce que existen ecuaciones que expresan de manera analítica la funcionalidad del espesor de la capa adsorbida en función de la presión relativa, es decir: $t(P/P_0)$, las cuales han sido obtenidas al analizar un gran

número de adsorbentes no porosos con valores similares de la constante C de BET. Una de las ecuaciones más populares fue obtenida por Boer, ver ecuación 1.54, la cual describe la adsorción de nitrógeno a 77 K sobre superficies de óxidos no porosos, como por ejemplo, materiales de SiO₂.

$$t = \left[\frac{13.99}{\log(P_0/p) + 0.034} \right]^{1/2} \quad (1.54)$$

Con respecto a la obtención del tamaño medio de poro, existen diversos métodos, basados en la ecuación de Kelvin, la cual se explica en el capítulo 2. El método más citado es el propuesto por **Barret, Joyner y Halenda (método BJH)**, sin embargo, en los últimos años, gracias a las características estructurales tan uniformes de los MMO-Si, se ha demostrado que dicho método subestima el tamaño de los poros.^{61,62} La teoría emergente de los funcionales de la densidad, combinada con el método de Montecarlo, ha permitido realizar un análisis más preciso para determinar el tamaño de poros en intervalos que van desde los microporos hasta los mesoporos.⁶³ Los análisis para la determinación del tamaño de poro en este trabajo se realizaron usando la teoría de los funcionales de la densidad no localizados (NLFDT, por sus siglas en inglés), sobre la curva de adsorción, estos cálculos consideran una geometría de poro cilíndrica y un potencial para un sistema sílice-nitrógeno a 77 K.

En el campo de la adsorción de nitrógeno, sobre sólidos porosos, es necesario considerar la geometría de los poros contenidos en el material y en el caso de sólidos con poros cilíndricos abiertos por ambos extremos y sin interconexiones entre sí, las isothermas obtenidas son tipo IV(a) con ciclo de histéresis tipo H1, éste es precisamente la isoterma que se obtiene para los materiales SBA-15. También se ha reconocido que los materiales SBA-15 presentan una combinación de tamaños de poros que puede ir desde los microporos hasta los mesoporos, por lo que es necesaria una cuidadosa caracterización de los mismos.

Los materiales fueron analizados en un equipo Micromeritics ASAP 2020 a temperatura de nitrógeno líquido (77 K). Antes de realizar las mediciones todas las muestras fueron desgasificadas a 100 °C por 12 h. Los cálculos de las propiedades texturales se realizaron considerando lo que se indicó anteriormente. La distribución del tamaño del poro (PSD, por sus siglas en inglés), el área superficial específica y el volumen de microporos se calculó con la ayuda del software Autosorb versión 1.51.

Las isothermas de adsorción de CO₂ y CH₄ fueron obtenidas en un equipo Quantachrome Autosorb , al cual se le acopló un baño térmico para obtener isothermas a temperaturas de 263, 268 y

273 K. Todas las muestras fueron desgasificadas a 200 °C por tres horas antes de realizar las mediciones, asegurando una completa eliminación del agua fisisorbida.

1.6.4 Difracción de rayos X (DRX)

Debido al arreglo hexagonal que presentan los poros cilíndricos en los materiales SBA-15 y su similitud con el orden de las estructuras cristalinas es posible implementar esta técnica para su caracterización. Sin embargo, las dimensiones de los poros en los materiales SBA-15 son del orden de nm y no en el orden de Å, como ocurre en el caso de los arreglos cristalinos. Es así que la ley de Bragg debe ser aplicada a ángulos bajos, es decir, menores a 10°. El patrón de difracción a ángulo bajo en estructuras porosas ordenadas permite observar los planos de difracción. En el caso del material SBA-15 debe presentar un arreglo hexagonal de poros cilíndricos, lo cual resulta en la presencia de tres planos. En la Figura 1.14 se presenta un difractograma característico de éste tipo de materiales, donde se muestra los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), correspondientes al orden hexagonal de poros cilíndricos.

La Ley de Bragg está descrita por:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen}\theta \quad (1.55)$$

Donde:

n = número entero, normalmente se usa n = 1

λ = longitud de onda de los Rayos X, para el caso del Cu es 0.154 nm

d = distancia entre los planos de red cristalina

θ = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

A partir de ésta es posible obtener la distancia del plano (1 0 0), d_{100} , mostrado en la Figura 1.14.

Otra relación de gran importancia en la caracterización del SBA-15 es la que permite calcular la distancia entre los centros de poros contiguos, la cual se denota con el símbolo a_0 . Se puede demostrar (Figura 1.14) que la relación entre a_0 y el plano d_{100} está dada por:

$$a_0 = \frac{2 * d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (1.56)$$

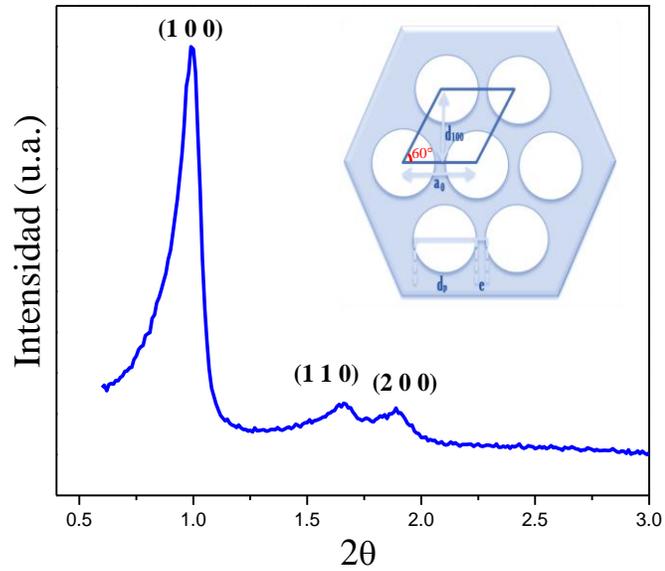


Figura 1.14 Difractograma característico de un material SBA-15. La Figura muestra que distancias representan los parámetro a_0 , el plano (1 0 0), el diámetro de poro (D), el espesor de la pared (e) y el ángulo formado entre una línea recta uniendo dos centros de poro para un arreglo hexagonal.

Y con este resultado se puede obtener el valor del espesor medio de la pared, t , del material con la siguiente relación entre el parámetro a_0 y el diámetro promedio de poro D (Normalmente obtenido por el análisis de las isotermas de adsorción):

$$t = a_0 - D \quad (1.57)$$

Capítulo 2 “Entalpía isostérica de adsorción: Aspectos generales”

Sinopsis

Uno de los parámetros termodinámicos más importantes que permite obtener información sobre la energía de interacción adsorbente-adsorbato, en todo proceso de adsorción de gases o vapores, es la entalpía isostérica de adsorción. La magnitud de dicho parámetro depende de las propiedades texturales así como de la naturaleza química de la superficie de cada material. Un aspecto aún en estudio es el relacionado con la determinación de la contribución de cada una de estas propiedades a la entalpía isostérica de adsorción.

Introducción

Una molécula en la fase vapor, posee un valor de su energía potencial distinto al que tendría sobre la superficie del adsorbente; la diferencia, depende de las interacciones que tienen lugar entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente, es decir, de la naturaleza química de ambas. Además, las moléculas de adsorbato poseen cierta energía cinética debida a su movimiento de traslación, rotación y vibración, que es independiente de la energía potencial tanto en la fase vapor como en la fase adsorbida. La energía total en el proceso de adsorción, es la suma de la energía cinética y de la variación de la energía potencial, el valor de este cambio se mide de manera indirecta mediante la entalpía isostérica de adsorción. En el presente capítulo se analizan los fundamentos termodinámicos y los conceptos fundamentales para la interpretación de la entalpía isostérica de adsorción

2.1 Conceptos generales de los sistemas de adsorción gas-sólido

La región particular que separa a dos fases, en la cual pueden ocurrir proceso de adsorción, se denomina: **interfase**. Las moléculas localizadas en la interfase están en un ambiente diferente de las que se encuentran en las fases volumétricas del sistema. Un rasgo característico de toda interfase es su naturaleza heterogénea, tanto en sus propiedades físicas como químicas.⁶⁴ Por ejemplo, en un sistema compuesto por una fase sólida y un gas^v (Figura 2.1), las moléculas que se encuentran en la zona de contacto entre ambas fases presentan un entorno molecular diferente a cualquiera de las encontradas en las dos fases. Así, el término interfase hace referencia a la superficie geométrica, aparentemente bidimensional, que separa a dos fases.

^v En este trabajo el término gas y vapor se utiliza indistintamente, sin embargo, es pertinente aclarar que el termino vapor comúnmente es empleado a temperaturas a las cuales la fase gas puede condensar.

El fenómeno de **adsorción** se puede definir como el enriquecimiento de uno o más componentes en la capa interfacial; en el caso de adsorción de gases sobre sólidos se considera la interfase: gas-sólido.⁶⁵ El sólido es denominado **adsorbente** y el gas, el cual será adsorbido, es denominado **adsorbible**, mientras que el fluido, el cual se encuentra adsorbido, es denominado **adsorbato** (Como se muestra en la Figura 2.1).²¹ La cantidad adsorbida de gas sobre la superficie del sólido depende de la temperatura T, la presión P, y la energía de interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

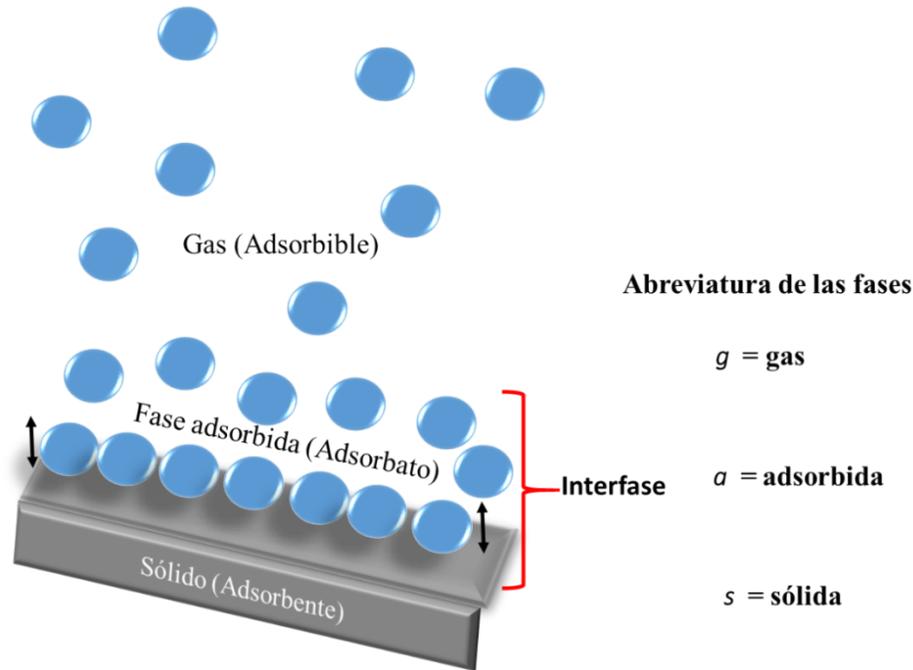


Figura 2.1 Representación de un sistema de adsorción con interfase: sólido – gas. Se observa que el sistema presenta una fase sólida (adsorbente), una fase adsorbida (adsorbato) y una fase gas (adsorbible).

Dependiendo de la fuerza de interacción adsorbente – adsorbato, los procesos de adsorción pueden dividirse en dos categorías: quimisorción y fisisorción. La **quimisorción** o adsorción química (de naturaleza irreversible), se caracteriza por la formación de enlaces químicos entre las moléculas de adsorbato y del adsorbente, este proceso condiciona la formación de por lo menos una capa de adsorbato químicamente unido al adsorbente. Por otra parte, el proceso de **fisisorción** (de naturaleza reversible) ocurre sin formación de enlace entre el adsorbente y el adsorbato, permitiendo la determinación de las propiedades texturales de los adsorbentes, debido a que presenta las siguientes ventajas:

* La energía de interacción adsorbente-adsorbato es baja, lo cual no genera cambios en la superficie del sólido.

* Las moléculas de adsorbato no están restringidas a un lugar fijo y son libres de migrar cubriendo toda la superficie del sólido e incluso accediendo a cada uno de los huecos del adsorbente, llenándolos por completo de líquido en su punto de saturación, permitiendo así obtener el volumen total de poro.

* Tiempos de equilibrio relativamente rápidos, con excepción en sólidos que contienen poros de dimensiones del orden de la molécula del adsorbible, en donde los procesos de difusión limitan el tiempo de equilibrio.

2.2 Entalpía isostérica de adsorción: descripción termodinámica

La adsorción de gases o vapores sobre sólidos porosos, es un proceso espontáneo (*i.e.* $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$) que implica el ordenamiento de moléculas del adsorbibles, desde la fase gas a la fase adsorbida, dando lugar a la disminución en la entropía del sistema, es decir, $\Delta S < 0$ (ver Figura 2.1). Por lo anterior, el proceso es de naturaleza exotérmica, $\Delta H < 0$, favoreciéndose a bajas temperaturas.

La entalpía isostérica de adsorción ($\Delta_{ads}h$) se define como la diferencia entre la entalpía molar de un adsorbible presente en la fase gas y la entalpía molar en la fase adsorbida:

$$-\Delta_{ads}h = h^g - h^a \quad (2.1)$$

Se utiliza un símbolo negativo para obtener una magnitud positiva de este parámetro. Los índices **g** y **a** hacen referencia a la fase gas y la fase adsorbida respectivamente. El término h^a contempla la energía de interacción entre el sólido y el adsorbato. Mientras que el punto sobre la h denota la energía implicada en cada etapa del proceso de adsorción, antes de alcanzar el estado de saturación del adsorbato, es decir, se trata de una cantidad diferencial, asociada con cierta cantidad adsorbida y no para todo el proceso de adsorción. Es importante hacer la aclaración que el término comúnmente empleado en la literatura para designar a la entalpía isostérica de adsorción ($\Delta_{ads}h$), es “calor isostérico de adsorción (q_{st})”, lo cual se debe a razones históricas. Sin embargo, la unión internacional de química pura y aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) recomienda el uso del término entalpía isostérica de adsorción, considerando que este nombre resalta su sentido termodinámico como función de estado.³

Existen varios formalismos en la obtención de una expresión matemática para $\Delta_{ads}h$, en función de variables experimentalmente medibles, cada uno de estos conllevan a expresiones prácticamente idénticas.⁶⁶⁻⁶⁸ A continuación se presenta un desarrollo para la obtención de dicha expresión partiendo de la definición de $\Delta_{ads}h$ como el cambio infinitesimal de energía δQ que ocurre cuando un número infinitesimal de moléculas, δn , de la fase gas es transferido, (Bajo condiciones de presión (P), temperatura (T) y área del adsorbente (A) constantes) hacia la fase adsorbida, lo cual se expresa como:

$$-\Delta_{ads}h = \left(\frac{\partial Q}{\partial n^a} \right)_{P,T,A} \quad (2.2)$$

Considerando además que para un cambio infinitesimal en Q se cumple también:

$$-dQ = TdS \quad (2.3)$$

Donde S es la entropía de todo el sistema, que para el sistema de adsorción completo se considera la contribución de: el adsorbente (s), adsorbato (a) y el adsorbible (g), es decir:

$$S = S^s + S^g + S^a \quad (2.4)$$

Por otra parte, en la mayoría de los procesos de fisisorción la fase sólida (adsorbente) no intercambia materia, ni presenta cambios conformacionales en su estructura. De esta manera es posible relacionar los moles de la fase gas con los de la de fase adsorbida:

$$dn^g = -dn^a \quad (2.5)$$

Es decir, por cada mol ganado o perdido de la fase adsorbida sucede lo contrario en la fase gas. Considerando las ecuaciones 2.3 a 2.5, y recordando que se ha considerado la fase sólida inerte, la ecuación 2.2 se puede escribir de la siguiente manera:

$$-\Delta_{ads}h = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n^a} \right)_{P,T,A} = -T \left[\left(\frac{\partial S^g}{\partial n^g} \right)_{P,T} - \left(\frac{\partial S^a}{\partial n^a} \right)_{P,T,A} \right] \quad (2.6)$$

Por otro lado, también es necesario considerar los cambios en el potencial químico de ambas fases, teniendo en cuenta que para este sistema las variables naturales son T, P y A. Así para el caso de la fase adsorbida (μ^a) se tiene:

$$d\mu^a = \left(\frac{\partial\mu^a}{\partial T}\right)_{P,A} dT + \left(\frac{\partial\mu^a}{\partial P}\right)_{T,A} dP + \left(\frac{\partial\mu^a}{\partial A}\right)_{T,P} dA \quad (2.7)$$

A partir de la siguiente relación, obtenida mediante las relaciones de Maxwell aplicadas a la ecuación de Helmholtz de la fase adsorbida:⁶⁶

$$\left(\frac{\partial\mu^a}{\partial T}\right)_{P,A} = -\left(\frac{\partial S^a}{\partial n^a}\right)_{P,T,A} \quad (2.8)$$

es posible reescribir la diferencial total de μ^a de la siguiente forma:

$$d\mu^a = -\left(\frac{\partial S^a}{\partial n^a}\right)_{P,T,A} dT + V^a dP + \left(\frac{\partial\mu^a}{\partial A}\right)_{T,P} dA \quad (2.9)$$

donde V^a representa el volumen molar de la fase adsorbida.

Para la fase gas, la expresión del potencial químico queda de la siguiente forma:

$$d\mu^g = -\left(\frac{\partial S^g}{\partial n^g}\right)_{P,T} dT + V^g dP \quad (2.10)$$

siendo V^g el volumen molar de la fase gas.

Ahora bien, bajo el principio de igualdad de potenciales químicos en el equilibrio, 2.9 y 2.10 deben de ser iguales, no olvidando que hay una cantidad de moles adsorbida fija, n^a , sobre un área constante de adsorbente igual a A:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{n^a,A} = \frac{\left(\frac{\partial S^g}{\partial n^g}\right)_{P,T} - \left(\frac{\partial S^a}{\partial n^a}\right)_{P,T,A}}{V^g - V^a} \quad (2.11)$$

De esta manera, al usar esta expresión y sustituirla en la ecuación 2.6 se obtiene la siguiente relación:

$$-\Delta_{ads}h = q_{st} = T(V^g - V^a) \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{n^a,A} \quad (2.12)$$

Una de las limitantes implicadas en la ecuación 2.12 es la imposibilidad de tener información experimental sobre la magnitud del volumen molar de la fase adsorbida, sin embargo, es muy pequeño comparado con el volumen de la fase gas, por lo que esta ecuación se reduce a:

$$V^g - V^a \approx V^g \quad (2.13)$$

$$-\Delta_{ads}h = q_{st} = TV^g \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{n^a,A}$$

Considerando que la fase gas cumple con la ecuación del gas ideal: $V^g P = RT$, la ecuación 2.13 se reduce a:

$$-\Delta_{ads}h = \frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{n^a,A} = RT^2 \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial T} \right)_{n^a,A} \quad (2.14)$$

En resumen, las consideraciones más relevantes en la obtención de la ecuación (2.14) son:

(i) El sólido, responsable de la adsorción, es químicamente inerte y no se deforma al ocurrir la adsorción. Este hecho generalmente es cierto en la mayoría de los casos, sin embargo, para algunos polímeros y materiales flexibles esta aproximación no es necesariamente verdadera.

(ii) El comportamiento de la fase gas está descrito por la ecuación del gas ideal, lo cual es justificable en las condiciones a las cuales se realizaron las mediciones de adsorción en este trabajo, sin embargo, a altas presiones no necesariamente son correctas.

(iii) El volumen de la fase adsorbida es despreciable respecto al de la fase gas.

2.3 Obtención de la entalpía isostérica de adsorción

Es posible obtener la magnitud de $\Delta_{ads}h$ a partir de dos metodologías:

i) A partir de la construcción de las denominadas isostéras de adsorción, las cuales son curvas de P en función de T, donde la cantidad de moles adsorbida es constante, y se obtienen a partir de un conjunto de isothermas de adsorción a diferentes temperaturas.

ii) Por métodos calorimétricos (propios de cada sistema). La IUPAC recomienda el uso de calorímetros, sin embargo, son costosos y necesitan ser cuidadosamente calibrados.²¹

En diversos trabajos se ha demostrado que las mediciones de $-\Delta_{ads}h$ por ambos métodos a baja presión presentan diferencias de sólo 2.0 kJ mol⁻¹, y bajo estas condiciones ambos métodos son confiables.^{69,70}

2.3.1 Método 1: aplicación de una ecuación tipo Clausius – Clapeyron

La ecuación 2.14 puede reescribirse como:

$$-\Delta_{ads}\dot{h} = q_{st} = -R \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right)_{n^a, A} \quad (2.15)$$

Esta última expresión permite obtener de manera sencilla y directa la magnitud de $\Delta_{ads}\dot{h}$, para esto es necesario construir las isósteras de adsorción, a partir de un conjunto de por lo menos dos isotermas de adsorción del sistema de interés, a diferentes temperaturas. Usando las isósteras de adsorción se construye el gráfico: $\ln P$ vs. T^{-1} (Figura 2.2). De acuerdo a la ecuación 2.15, la pendiente de éste gráfico al ser multiplicada por $-R$ proporcionará el valor de la entalpía isostérica de adsorción para una cantidad adsorbida dada, n^a . Con la finalidad de obtener el comportamiento de $\Delta_{ads}\dot{h}$ en función del cubrimiento de la superficie (*i.e.* en función n^a), este procedimiento se repite para diferentes valores de n^a . En la mayoría de los sistemas se asume que la magnitud de $\Delta_{ads}\dot{h}$ es independiente del intervalo de temperaturas usado para su obtención, lo cual se consideró en este estudio.^{71,72}

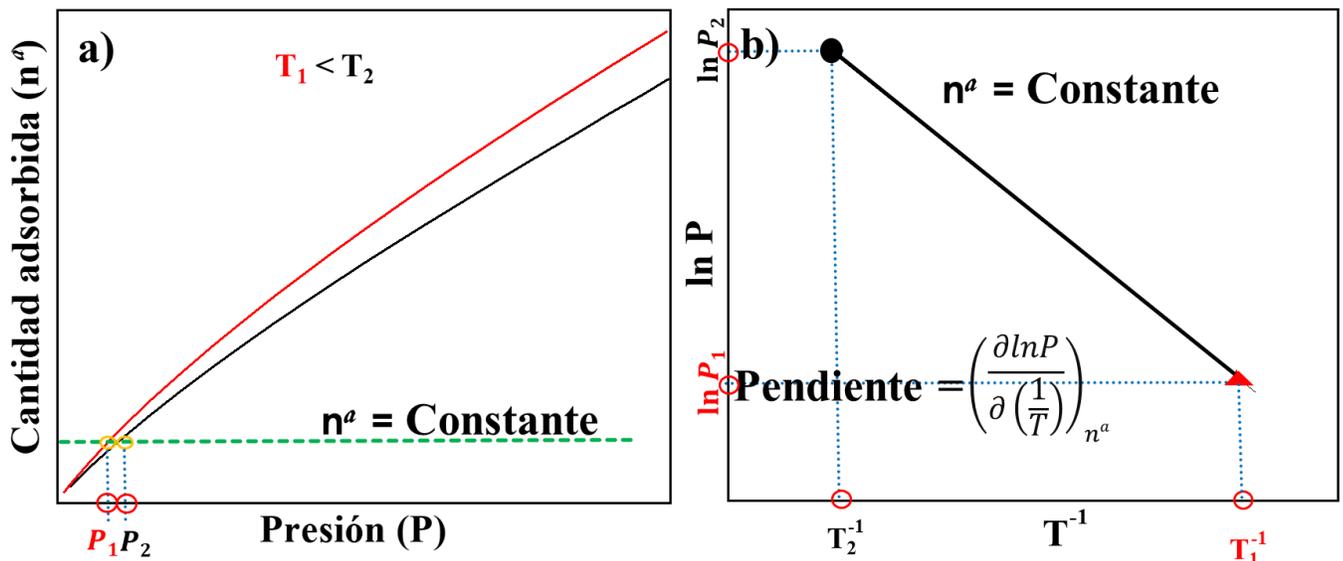


Figura 2.2 a) Uso de 2 isotermas de adsorción a diferentes temperaturas para obtener el gráfico b) $\ln P$ en función de T^{-1} .

Es posible obtener una expresión algebraica de $\Delta_{ads}h$ empleando dos isothermas de adsorción, obtenidas a diferentes temperaturas, T_1 y T_2 , y aproximando la derivada de la ecuación 2.15 como la pendiente entre dos puntos. Para obtener el valor de las presiones P_1 y P_2 es necesario satisfacer la condición impuesta por la derivada, esto es, que en ambas isothermas haya la misma cantidad adsorbida, n^a , como se muestra en la Figura 2.2(a). De esta manera, en el caso de sólo usar dos isothermas a T_1 y T_2 la ecuación 1.14 se puede expresar de la siguiente manera:

$$-\Delta_{ads}h = -R \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right)_{n^a,A} = -R \left[\frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\left(\frac{1}{T_2}\right) - \left(\frac{1}{T_1}\right)} \right]_{n^a,A} = -R \left[\frac{(T_2 T_1) \ln \left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{T_1 - T_2} \right]_{n^a,A} \quad (2.16)$$

2.3.2 Método 2: calorimétrico

Mediante esta metodología la expresión para obtener $-\Delta_{ads}h$ depende del diseño del sistema.²¹ En el caso de un calorímetro isotérmico (ver Figura 2.3) la ecuación toma la siguiente forma:

$$-\Delta_{ads}h = \frac{-(Q - V^t \Delta P)}{\Delta n^a} \quad (2.17)$$

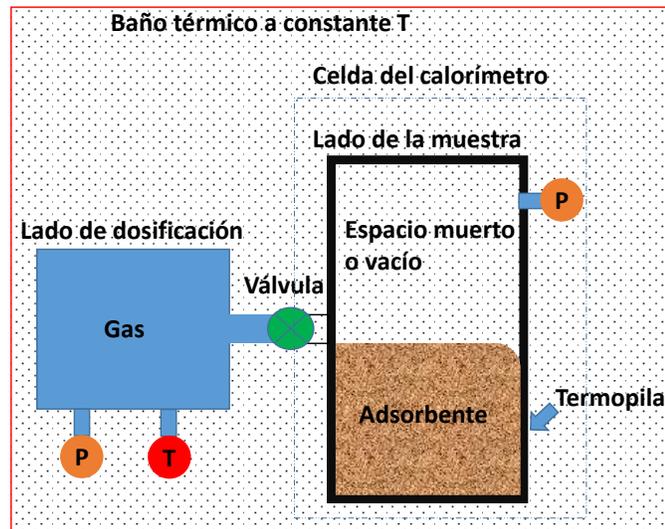


Figura 2.3 Esquema del montaje de un calorímetro isotérmico.

Donde Q es el calor, en unidades de J/mol , generado por un incremento de Δn^a moles de gas introducido al portamuestras, el cual debe estar a la temperatura (T) del calorímetro. El valor de Q para el sistema es negativo debido a que es un proceso exotérmico. La variable V^t representa el volumen muerto o vacío del portamuestras. En la implementación de un sistema isotérmico este volumen generalmente es extremadamente pequeño ($V^t \approx 0$), con la finalidad de poder despreciar el término $V^t \Delta P$ de la ecuación 2.17, de esta manera la expresión se reduce a:

$$-\Delta_{ads}h = \frac{Q}{\Delta n^a} \quad (2.18)$$

2.4 Comportamiento de la entalpía isostérica de adsorción en función del cubrimiento, n^a

A partir de la forma de las curvas de $\Delta_{ads}h$ en función de n^a , para un sistema adsorbente–adsorbato, es posible obtener una primera idea sobre: (i) la naturaleza energética de la superficie del adsorbente y (ii) las contribuciones energéticas de las interacciones adsorbato–adsorbato, lo cual constituye una parte fundamental en la caracterización de la superficie del sólido.⁷³ Cada par adsorbente–adsorbato presenta su propio comportamiento y no es posible determinarlo *a priori*.⁷⁴ A continuación se describen los principales comportamientos que puede presentar:

a) Cuando en un sistema adsorbente–adsorbato la $\Delta_{ads}h$ es independiente de la cantidad adsorbida, esto es, ante un aumento en la cantidad adsorbida no produce un cambio en la magnitud $\Delta_{ads}h$, esto indica la presencia de un sólido con una **superficie energéticamente homogénea** (ver Figura 2.4a). Algunos de los sistemas donde se ha reportado este comportamiento son: adsorción de SF_6 sobre alúmina, o metano sobre algunos adsorbentes de silicio.^{73,75}

b) Cuando las **interacciones laterales** (adsorbato–adsorbato) predominan respecto a las interacciones adsorbente –adsorbato, se observa un incremento de la entalpía isostérica de adsorción al aumentar la cantidad adsorbida (ver Figura 2.4b). Generalmente, este comportamiento se presenta cuando la superficie del sólido se encuentra casi saturada. Interacciones de este tipo se presentan en la adsorción de alcanos (octano, heptano, hexano, etc.) sobre SiO_2 y en algunas zeolitas en presencia de CO_2 .^{78,79}

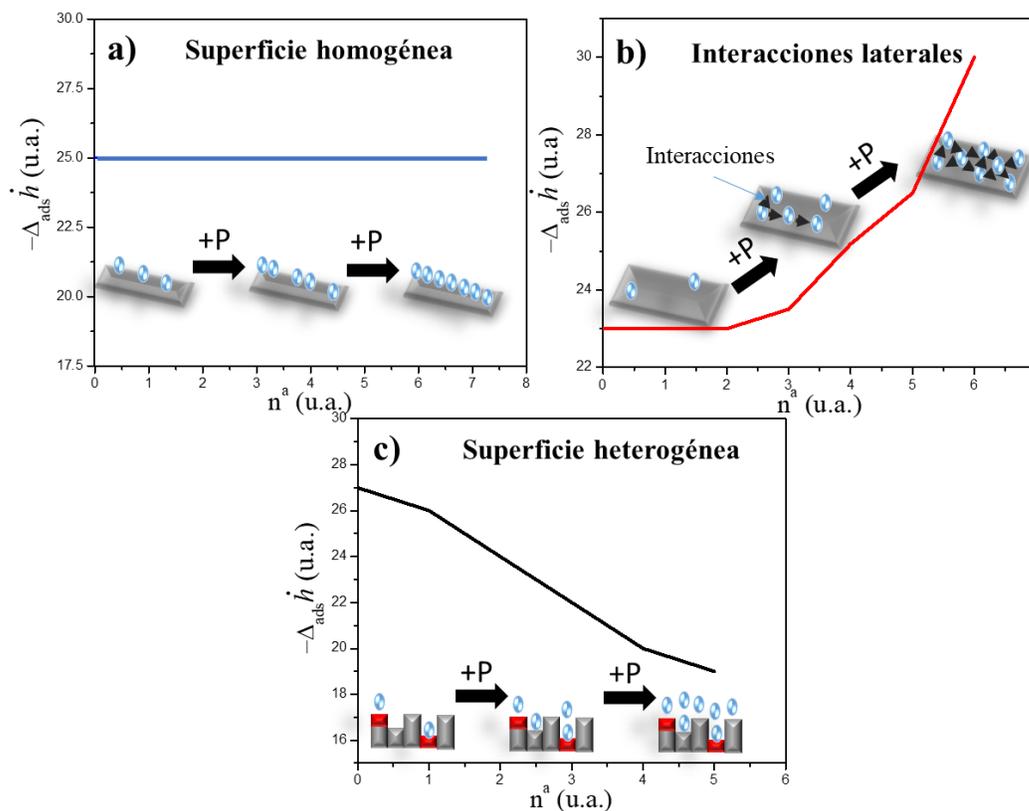


Figura 2.4 Comportamiento presentado por la entalpía isostérica de adsorción: a) superficie homogénea, b) la fase adsorbida presenta interacciones laterales y c) superficie heterogénea. En las animaciones las flechas indican un incremento en la presión del sistema, el cual produce un aumento en la cantidad adsorbida n^a .

c) Para una **superficie heterogénea** el valor de la entalpía isostérica de adsorción decrece como función del incremento en la cantidad adsorbida.⁹ Esto se atribuye al llenado de los sitios más energéticos a bajas presiones, mientras que los sitios de menor energía son llenados a mayores presiones (ver Figura 2.4c). Algunos sistemas que presentan este tipo de comportamiento son: la adsorción de CO_2 sobre alúmina, la adsorción de CO_2 sobre SBA-15, algunos alcanos adsorbidos sobre distintos tipos de carbonos y adsorción de CO_2 sobre carbonos porosos.^{5,13,71,75}

Diversos autores han argumentado que el comportamiento constante de $\Delta_{\text{ads}}\dot{h}$ se debe a efectos combinados entre la heterogeneidad superficial y las interacciones laterales, observe que la combinación de ambos efectos con la misma magnitud podría dar una línea recta, ver Figura 1.4.⁷³ A pesar de que esta idea sea plausible, en la mayoría de los sistemas de adsorción reales sería improbable, debido a que se tienen superficies complejas en cuanto a heterogeneidad superficial, es decir, presentan una gran variedad de grupos químicos, y por otra parte, la morfología estructural (*i.e.* tamaño de poro, rugosidad de las paredes, naturaleza de la interconectividad entre poros

adyacentes) también afecta el comportamiento de $\Delta_{ads}\dot{h}$. Estas propiedades químicas y físicas superficiales podrían dar origen a la mala interpretación del comportamiento de la entalpía isostérica de adsorción en función del cubrimiento. Actualmente existen diversos materiales modelo que permite tenerse control sobre diversas propiedades morfológicas y químicas, los cuales podría permitir realizar estudios más detallados de la sensibilidad de $\Delta_{ads}\dot{h}$, lo cual se presenta en este trabajo.

2.5 Influencia del confinamiento en la adsorción

La adsorción de vapores en sólidos porosos presenta considerables diferencias con respecto a la forma en que ocurre en sólidos no porosos. Esto es debido a que la adsorción se ve fuertemente afectada por la geometría y tamaño de los poros. Por ejemplo, la adsorción en poros de menor tamaño es más intensa, debido al potencial generado por las paredes de los poros. Una de las principales evidencias en la diferencia de adsorción de vapores en sólidos porosos respecto a la de sólidos no porosos se manifiesta cuando al aumentar la presión, a temperatura constante, el espesor de la capa adsorbida sobre la superficie del material poroso es mayor que en el caso de los materiales no porosos (a una misma presión relativa). En materiales porosos ocurre el proceso irreversible de **condensación capilar**, fenómeno en el cual la condensación de un vapor se da a una presión menor a la presión de saturación del adsorbible puro. La presión relativa^{vi} a la cual se presenta este fenómeno depende principalmente del tamaño y la geometría del poro.

Un desarrollo termodinámico en el equilibrio de la fase vapor y la fase adsorbida, el cual considera el equilibrio mecánico debido a la curvatura del poro, conllevan a la que quizás sea la ecuación más conocida en la descripción de la condensación capilar, “**la ecuación de Kelvin**”:^{1,78}

$$RT \ln \left(\frac{P^g}{P^0} \right) = \sigma^{l-g} V^l C^{l-g} \quad (2.19)$$

Donde:

R: constante del gas ideal.

T: Temperatura del sistema.

P^g: presión del vapor asociada a la interfase líquido-vapor.

σ^{l-g} : Tensión superficial en la interfase líquido-vapor.

^{vi} La presión relativa es igual a la presión del sistema dividida entre la presión de condensación del vapor, la cual se calcula para la temperatura empleada.

C^{l-g} : Curvatura entre la interfase líquido-gas, el inverso del radio medio de curvatura del poro ($1/r_m$).

La presencia de una curvatura en la ecuación condiciona la presión relativa a la cual se lleva a cabo la condensación capilar, así, para un poro de menor curvatura (tamaños de poros muy grandes mayores a 50 nm) la presión relativa a la cual condensa el vapor tiende a ser la misma de una superficie plana. Sin embargo, la presencia de una mayor curvatura (tamaños de poros menores a 50 nm) produce condensación a bajas presiones.^{79,80} Es importante señalar que en esta ecuación no se considera el efecto que tendría el sólido sobre la fase adsorbida (adsorbente-adsorbato) lo cual afecta la condensación capilar. Debido a esto, diversos grupos de investigación han publicado modificaciones a esta ecuación, introduciendo un potencial de adsorción originado por el sólido.^{17,81} En la obtención de estos potenciales es necesario fijar la geometría y composición química del poro.

En el desarrollo termodinámico para la obtención de $\Delta_{ads}\hat{h}$ no se involucra el efecto de confinamiento, ocasionado por el tamaño y la geometría de los poros, sin embargo, es conocido que en sistemas donde el adsorbente presenta poros de menor tamaño se producen entalpías isostéricas de adsorción mayores a bajo cubrimiento.⁵ Por lo tanto, la magnitud observada de $\Delta_{ads}\hat{h}$ no es sólo función de la composición química del sistema adsorbente-adsorbato, sino que también presenta contribuciones debidas al confinamiento, como en el caso de la condensación capilar. Por esta razón, en este trabajo se planteó realizar un estudio de la magnitud de los efectos de confinamiento sobre la $\Delta_{ads}\hat{h}$ de manera experimental, en el Capítulo 6.

Capítulo 3 “Metodología experimental”

Sinopsis

Se presenta un esquema general (Figura 3.1) de los experimentos realizados y una breve descripción de la finalidad de los mismos.

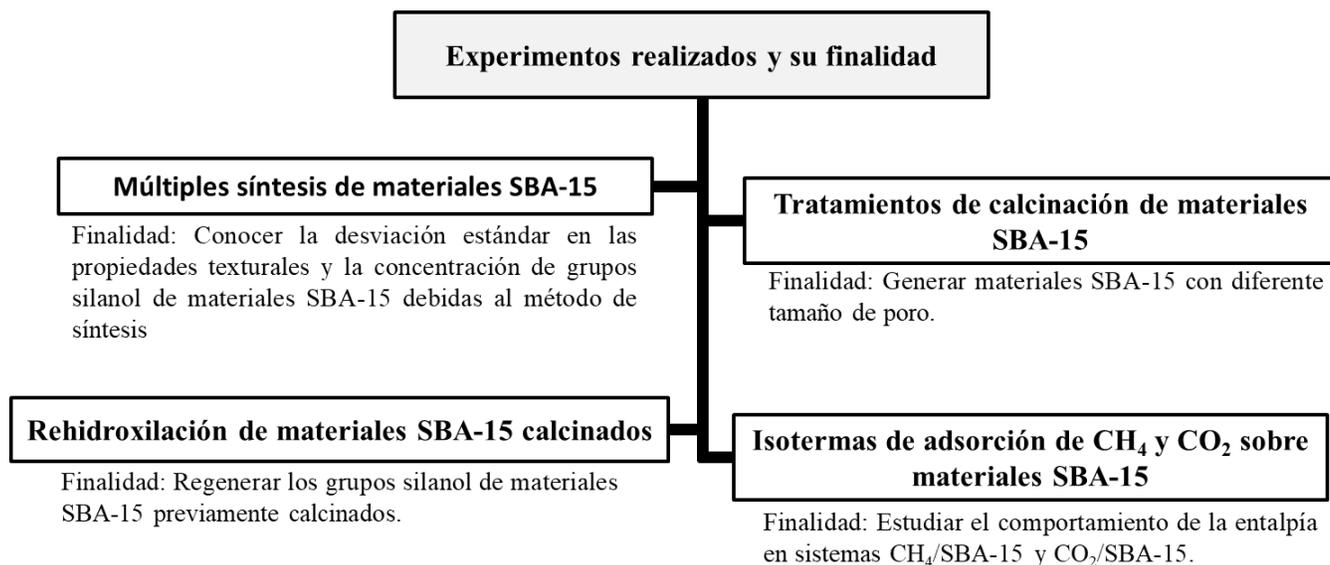


Figura 3.1 Esquema de los experimentos planteados en este trabajo de tesis.

3.1 Reactivos

En la realización de las síntesis y mediciones se emplearon los siguientes reactivos: Tetraetil ortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich), pluronic PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀ (P123), ácido clorhídrico (36.5-38%, J.T. Baker), agua desionizada y etanol absoluto (EtOH, 99.9%, Baker). Todos los reactivos fueron empleados sin ningún tratamiento. Los gases empleados en la adsorción fueron: Helio (He, > 99%, PRAXAIR), dióxido de carbono (CO₂ 99.9%, PRAXAIR) y metano (CH₄ >99%, PRAXAIR).

3.2 Síntesis del material SBA-15

Todas las síntesis de SBA-15 se realizaron empleando una variante del método reportado por *Zhao et al.*,⁸² el procedimiento realizado se describe a continuación: se disolvieron completamente 4.0 g del tensoactivo P123 [EO₂₀PO₇₀EO₂₀] en 140 mL de una solución 2 M de ácido clorhídrico. La mezcla se mantuvo bajo agitación a 40 °C y se agregaron 9.5 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS) gota a gota, se mantuvo bajo estas condiciones por 20 h. Posteriormente se llevó a 80 °C y dejó sin agitación por 48 h. El precipitado obtenido se recuperó mediante filtración,

se lavó en etanol por 6 horas y se recuperó nuevamente. El sólido se secó a 80 °C durante toda la noche (12 horas). Por último, los restos de tenso-activo presentes fueron eliminados mediante calcinación en un horno tubular, con un calentamiento de 1 °C por minuto hasta alcanzar la temperatura seleccionada y se mantuvo a dicha temperatura por un tiempo de 4 h.

3.3 Múltiples síntesis de materiales SBA-15

Para obtener la desviación estándar que presentan los materiales SBA-15 en sus propiedades texturales y la concentración de grupos silanol, obtenidos mediante la síntesis descrita en 3.2, se realizaron seis síntesis. Los materiales obtenidos fueron calcinados a 350 °C, la cual es la temperatura más baja que garantizaba una completa remoción del tensoactivo.^{16,22} La identificación de los materiales se realizó usando la siguiente notación: **LX-350**, donde X indica el número de síntesis y 350 hace referencia a que fueron calcinados a 350 °C. Los resultados se muestran en la sección 4.1.

3.4 Tratamientos de calcinación de materiales SBA-15

En el estudio de los efectos de la temperatura de calcinación (TC) sobre las propiedades del material SBA-15 se realizó una sola síntesis. La cantidad obtenida de material SBA-15 se dividió en varias porciones, cada porción fue calcinada a diferente temperatura. Las temperaturas de calcinación seleccionadas fueron 350, 450, 550, 650, 750, 850 y 950 °C, siendo esta última la que produjo un colapso de la estructura porosa, como se mostrará en la sección 4.2. Los materiales se identificaron con la TC a la cual fueron sometidos.

3.5 Tratamiento de rehidroxilación de materiales SBA-15

Para llevar a cabo la rehidroxilación de los materiales SBA-15 se utilizaron tratamientos hidrotérmicos, cuyo procedimiento se describe a continuación: se colocaron 0.3 g de material SBA-15 calcinado en 60 mL de agua desionizada. La mezcla heterogénea se dejó bajo agitación en un sistema cerrado a 80 °C por 12 o 24 horas. Sólo la muestra calcinada a 850 °C se trató por 6 y 24 horas. Finalmente, los materiales se recuperaron por filtración y se secaron por 12 horas a 60 °C. Los materiales se identifican usando la siguiente notación: X-Y, siendo X la temperatura de calcinación usada ({350, 450, 550, 650, 750, 850} °C), mientras que Y representa el tiempo del TH en horas {0, 6, 12, 24}. El diagrama de la Figura 3.2 muestra de manera esquemática las diferentes condiciones a las que fueron sometidos los materiales SBA-15, cada uno corresponde a una TC usada. Para cada conjunto se tienen 3 muestras, de las cuales una no fue sometida al TH y dos fueron tratadas usando los tiempos indicados.

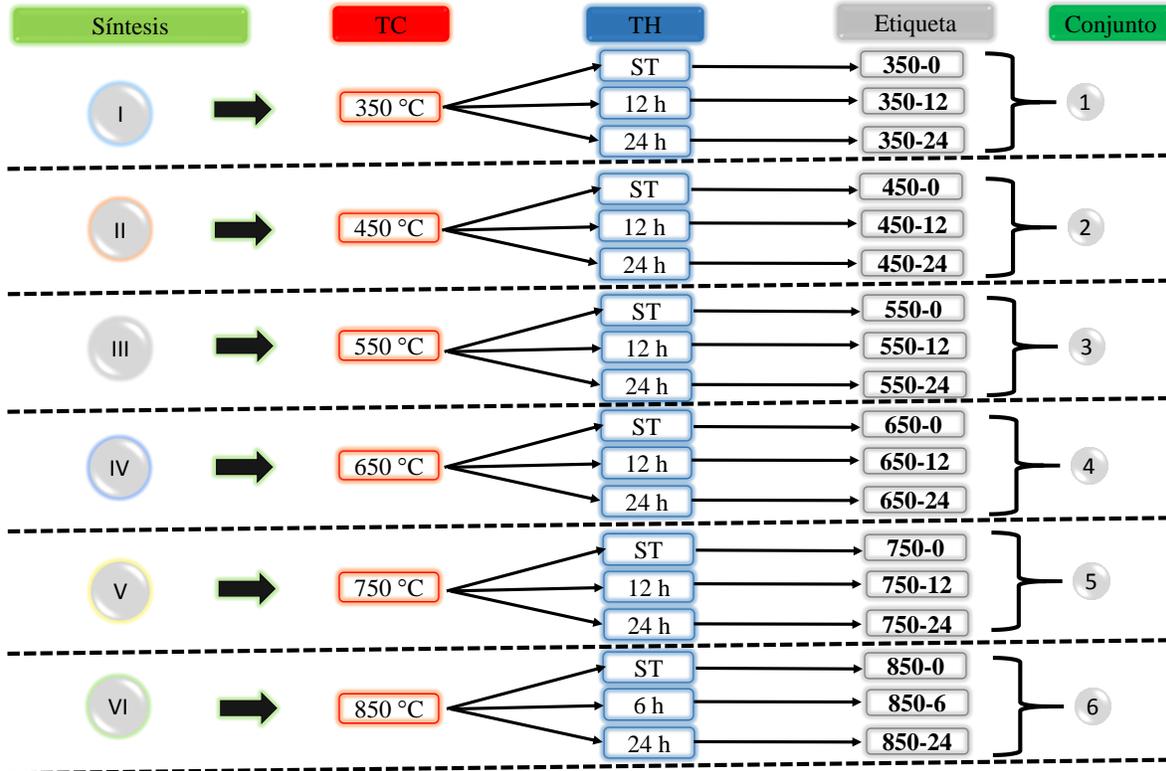


Figura 3.2 Esquema del tratamiento hidrotérmico para los diferentes materiales SBA-15. Es importante resaltar que cada conjunto proviene de una síntesis independiente. *TC: temperatura de calcinación, *TH: tiempo del tratamiento hidrotérmico y *ST: sin tratamiento hidrotérmico.

3.6 Isotermas de adsorción de CH₄ y CO₂ sobre materiales SBA-15

Los materiales fueron desgasificados a 200 °C por tres horas antes de realizar las mediciones, asegurando una completa eliminación del agua fisisorbida. Las isotermas de adsorción fueron medidas empleando un baño térmico con una precisión de 0.1 °C para mantener la temperatura del sistema. Se obtuvieron isotermas a temperaturas de 263, 268 y 273 K. Las isotermas obtenidas fueron ajustadas a polinomios empleando el software Wolfram Mathematicas. Los polinomios permitieron obtener las isósteras de adsorción para diferentes cantidades adsorbidas. Los valores de la entalpía isostérica de adsorción, para cada cantidad adsorbida, se calculó empleando la pendiente de las isósteras, como se detalla en el capítulo 6.

Capítulo 4 “Variaciones en la magnitud de las propiedades del material SBA-15: debidas al método de síntesis y al proceso de calcinación”

Sinopsis

En este capítulo se reporta la desviación estándar que presentan los materiales SBA-15 en sus propiedades texturales y el número de silanol (α_{OH}), obtenidos en iguales condiciones de síntesis. Los materiales fueron obtenidos mediante una modificación de la síntesis de Zhao et al. Se presenta el resultado del efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades de materiales SBA-15. Las caracterizaciones se realizaron vía adsorción volumétrica de nitrógeno, difracción de rayos-X, análisis termogravimétrico y resonancia magnética nuclear

Introducción.

En el capítulo 1 se mencionaron las variables experimentales que afectan la síntesis del material SBA-15 y cómo están relacionadas con las propiedades texturales, esto explica por qué se obtienen diferencias en los materiales al implementar diferentes métodos de síntesis.^{22,83,84} Sin embargo, en la literatura varios artículos reportan haber implementado el mismo método y condiciones de síntesis, obteniendo materiales con considerables diferencias texturales. Por ejemplo, *Ide et al.*, reportaron que usando el método sugerido por *Zhao et al.*⁸² obtuvieron muestras SBA-15 con diámetro medio de 69 Å y área superficial específica de 656 m² g⁻¹, mientras *Galarneau et al* reportaron un diámetro de 94 Å y un área de 1042 m² g⁻¹.^{15,48} Por otra parte, *Zhao et al.* usando una temperatura de 550 °C obtuvieron un diámetro de 89 Å y un área de 850 m² g⁻¹, en ninguno de estos artículos se menciona la incertidumbre asociada a sus mediciones.

Bajo este contexto, se planteó realizar un estudio de la reproducibilidad en las propiedades de materiales SBA-15 implementando un mismo método de síntesis. Con esta finalidad, se prepararon 6 materiales y se obtuvo la desviación estándar en las propiedades texturales y concentración de grupos silanol. Finalmente, en la sección 4.2 se presenta un estudio de los efectos de calcinación sobre los materiales SBA-15, en cual se obtuvo la temperatura a la que se pierden los mesoporos del material.

4.1 Desviación estándar de las propiedades de materiales SBA-15 intrínsecas del método de síntesis

4.1.1 Adsorción volumétrica de nitrógeno

La Figura 4.1 muestra las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de las seis síntesis realizadas, descritas en la sección 3.3. Todas las isotermas son tipo IV(a) y presentan un ciclo de

histéresis tipo H1.^{3,21} Las isothermas fueron desplazadas en el eje V_{ads} para apreciar claramente los ciclos de histéresis. Las curvas de adsorción presentaron un comportamiento similar para todos los materiales, sin embargo, las curvas de desorción mostraron un comportamiento distinto en los materiales L1-350, L2-350 y L3-350, ya que no presentaron el mismo *punto de inserción* de la curva de desorción con la curva de adsorción, ver Figura 4.1. Esta inserción se presentó a una presión relativa de 0.5 en L1-350 y L3-350, mientras para L2-350 fue de 0.56 y en el resto de los materiales L4-350, L5-350 y L6-350 de 0.6. Este comportamiento de la curva de desorción se asocia a las interconexiones que pueden formar los microporos con mesoporos o cambios en el diámetro a lo largo de los mesoporos, lo cual origina efectos cooperativos en la desorción.^{80,85,86}

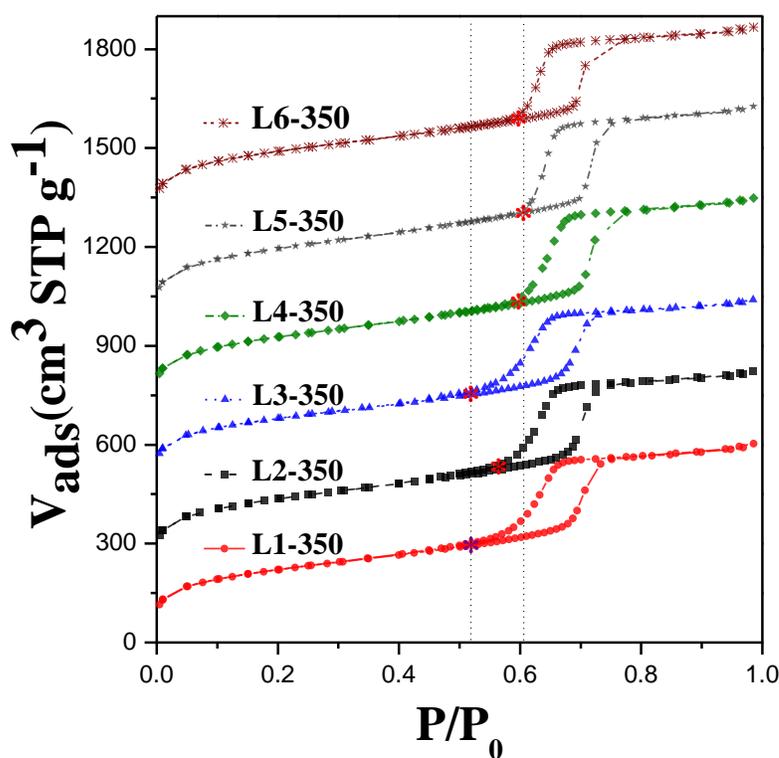


Figura 4.1 Isothermas de adsorción de los 6 lotes de SBA-15 calcinados a 350 °C. Se han desplazado en V_{ads} las siguientes cantidades en cm^3 para apreciar con mayor claridad el ciclo de histéresis L1 sin modificar, L2-350 + 200, L3-350 + 450, L4-350 + 700, L5-350 + 950 y L6-350 + 1250. Los asteriscos indican la inserción de la curva de desorción con la curva de adsorción.

Las funciones de distribución de tamaño de poro (FDTP) de los materiales se presentan en la Figura 4.2, en éstas se grafica la razón de cambio del volumen adsorbido ($D(v)$) en función del diámetro de poro. Todas las FDTP mostraron un máximo, indicativo de la presencia de un tamaño preferencial de poro. Las muestras L4-350 y L6-350 exhibieron una población de poros de mayor tamaño (derecha de la gráfica). La presencia de poros de mayor tamaño indica que durante la

síntesis del material SBA-15 existe la presencia de pequeñas cantidades de oligómeros libres (fragmentos de cadenas de tensoactivo P123), los cuales en el medio acuoso pueden introducirse en las micelas y causar un incremento en el tamaño de estas. La existencia de micelas de mayor tamaño origina los poros de mayor tamaño.⁸⁷

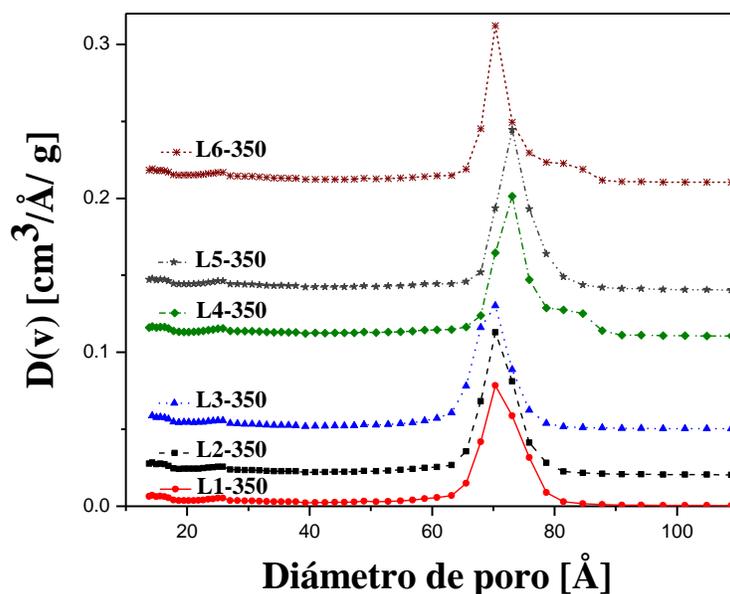


Figura 4.2 Funciones de distribución de tamaño de poro de los 6 lotes de material SBA-15 calcinados a 350 °C. Los valores se han desplazado las siguientes cantidades del eje D(v) para que puedan ser fácilmente apreciados: L1 sin cambios, L2 + 0.02, L3 + 0.05, L4 + 0.11, L5 + 0.14 y L6 + 0.21. Todos los cálculos se hicieron a partir de la CLA.

La Tabla 4.1 muestra los resultados de los parámetros texturales obtenidos mediante el análisis de las isotermas de adsorción de nitrógeno. Tres de los materiales presentaron un diámetro medio de poro de 70.3 Å, mientras los otros tres 73.1 Å, promediando un valor de 71.7 Å y una desviación estándar de 1.5 Å, lo que equivale a un coeficiente de variación (C.V.) del 2%. Este pequeño cambio podría indicar pequeñas fluctuaciones de la temperatura durante la síntesis. Los materiales mostraron áreas superficiales específicas en un intervalo que va de 771 a 855 m²g⁻¹, promediando un valor de 813 m²g⁻¹ con una desviación estándar de 31 m²g⁻¹ (3.8% respecto al valor promedio). La dispersión en los valores del área superficial específica es el resultado de la variación en otras propiedades texturales, como lo son volumen total, volumen de microporos y tamaño de poro, como se aprecia en la Tabla 4.1. En general se observó que a mayor volumen poroso se obtuvo una mayor área superficial. Además, el volumen de microporos y el grosor de la pared, t, son casi constante e igual a 0.06 cm³g⁻¹ y 33 Å, respectivamente. Por otra parte, los cambios en el

volumen total de los materiales sugieren que durante la síntesis la cantidad de micelas capturadas en la reacción de condensación del TEOS puede variar de una síntesis a otra.

Tabla 4.1 Propiedades texturales materiales SBA-15

Muestra	a_s (m^2/g)	V_T ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{mes} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_m ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D (\AA)	$d_{(100)}$ (\AA)	a_0 (\AA)	t (\AA)
L1-350	771	0.93	0.87	0.06	73.1	89.2	103.0	30
L2-350	821	0.97	0.90	0.06	70.3	90.1	104.0	34
L3-350	799	0.91	0.85	0.07	70.3	89.2	103.0	33
L4-350	794	1.01	0.97	0.04	73.1	91.9	106.1	33
L5-350	855	1.05	0.99	0.06	73.1	91.9	106.1	33
L6-350	837	0.96	0.90	0.05	70.3	91.0	105.1	35
Promedio	813	0.97	0.91	0.06	71.7	90.6	104.6	33
Desviación estándar	31	0.05	0.07	0.01	1.5	1.2	1.4	1.6

a_s área superficial específica (Calculada usando el método BET); V_T Volumen total de poro (medido a $p/p^0=0.99$); V_m volumen de microporos (estimado usando el método t-plot); V_{mes} volumen de los mesoporos ($V_T - V_m$); D diámetro medio de poro (usando el modelo: NLDFT curva de adsorción); $d_{(100)}$ distancia interplanar; a_0 parámetro de celda y t espesor de la pared ($t = a_0 - D$).

4.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.3 se presentan los patrones de difracción de los 6 materiales SBA-15. Todos los materiales presentan las señales de los planos 100, 110 y 200, correspondientes a un arreglo de poros en forma hexagonal, característica del material SBA-15. La distancia entre planos 100 se reporta en la Tabla 4.1, la cual presenta valores entre 89.2 y 91.9 \AA . Estas distancias se usaron en el cálculo del parámetro de celda a_0 (Ec. 1.56). El espesor de la pared (t) se calculó empleando el parámetro a_0 y el diámetro de poro (Ec. 1.57). El valor promedio de t es de 33 \AA , con una desviación estándar de 1.6 \AA (4.8 % respecto al valor promedio), valores normalmente reportados en la literatura.^{13,15,49}

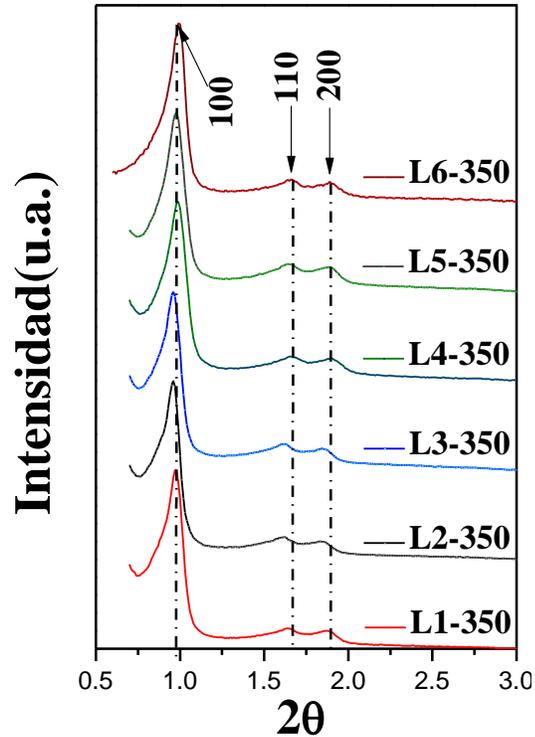


Figura 4.3 Patrón de difracción de rayos X correspondientes a los 6 lotes de materiales SBA-15. Las líneas punteadas indican la presencia de los plano 100, 110 y 200.

4.1.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

Los resultados de los análisis termogravimétricos se reportan en la Figura 4.4. Todos los materiales presentaron una abrupta pérdida de peso antes de los 100 °C asociada con la pérdida de agua fisisorbida. La tendencia en la pérdida de peso cambió a una temperatura mayor a 100 °C, sin embargo, en materiales microporosos es conocido que el agua fisisorbida termina de evaporarse a 200 °C, lo cual se indica con una línea punteada en la Figura 4.4.^{23,56} Es importante considerar que en el intervalo de 100 a 200 °C, durante la pérdida de agua fisisorbida, también existe una condensación de grupos silanol. A temperaturas superiores a 200 °C la pérdida de peso fue paulatina, y se asocia por completo a la condensación de grupos silanol, de esta manera es posible cuantificarlos.

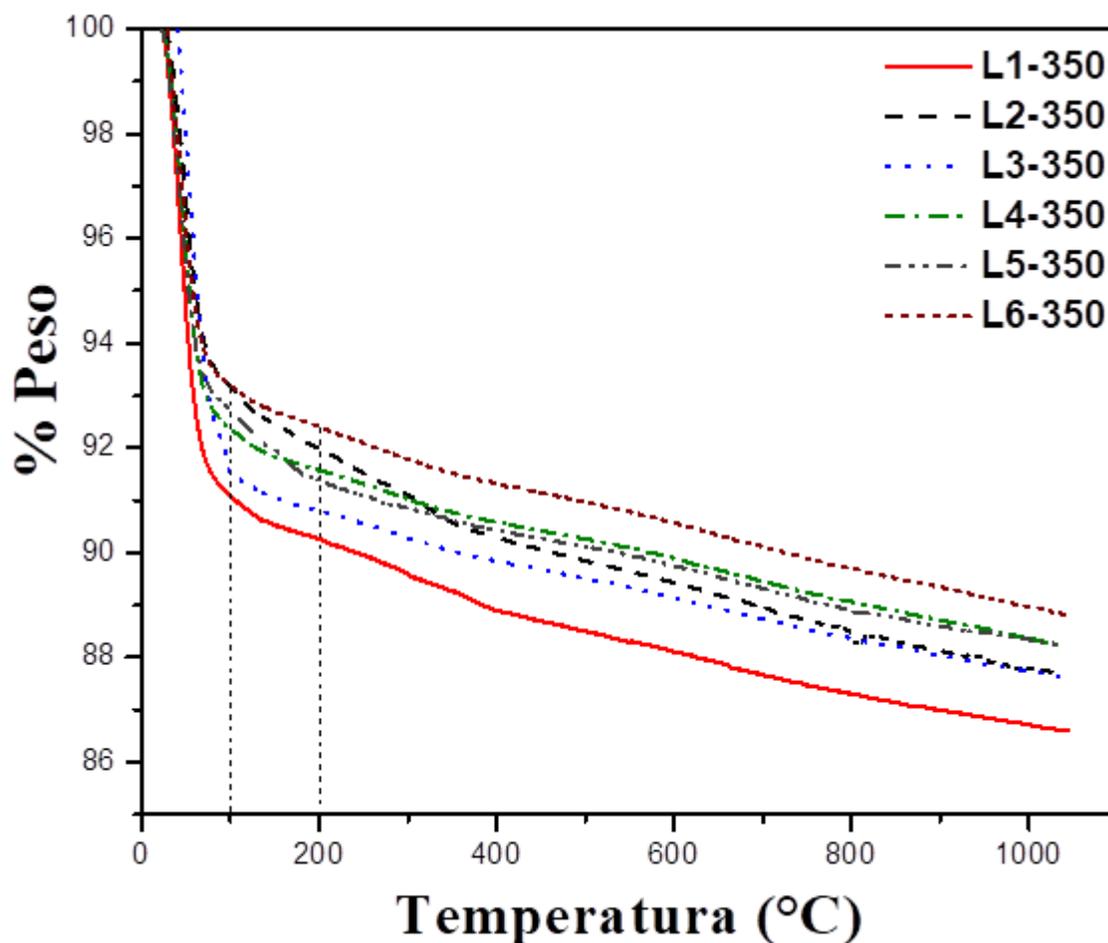


Figura 4.4 Análisis termogravimétrico correspondiente a los seis materiales SBA-15. La línea punteada indica el final de la evaporación del agua contenida en los materiales.

En la Tabla 4.2 se reportan los resultados del análisis de los termogramas presentados en la Figura 4.4. Los materiales presentaron en promedio 4.8 mmol de agua por gramo de material, equivale a un 9% del peso total, sin embargo, este valor no representa la máxima cantidad que puede adsorber el material, debido a que los materiales no fueron saturados con vapor de agua antes del análisis.⁸⁸ La concentración promedio de grupos silanol fue de 3.9 mmol g⁻¹ con una desviación estándar de 0.3 mmol g⁻¹ (7.7% respecto al valor promedio), parte de esta incertidumbre se debe a la región de 100 a 200 °C, donde no se cuantifican cierta cantidad de grupos silanol. Usando la ecuación 1.1 se calcularon los valores del número de silanol (α_{OH}), los cuales están en el intervalo de 2.5 a 3.2 -OH nm⁻², valores que se encuentran dentro de la dispersión reportada por *Zhuravlev* para materiales de sílice calcinados a 350 °C.¹⁵ La desviación estándar encontrada para α_{OH} fue de 0.3 -OH nm⁻² (10.3% respecto al valor promedio), siendo esta propiedad la que presenta la mayor desviación estándar. Esto es consecuencia de que para calcular α_{OH} se emplean los valores

previamente obtenidos del área superficial y la concentración de silanol, y cada valor de estos ya presenta una desviación estándar asociada.

En las Tablas 4.1 y 4.2 se aprecia que los materiales SBA-15 con una mayor área superficial no presentan la mayor concentración de grupos silanol superficiales. De esta manera, el material con la mayor área superficial, L5-350 ($855 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), no mostró la mayor concentración de grupos silanol (3.6 mmol g^{-1}). Generalmente, es de esperar que los materiales con mayor volumen de microporos presenten una mayor área superficial específica respecto a los que contienen un menor volumen de microporos, sin embargo, para el caso de los materiales SBA-15 esta afirmación no es necesariamente cierta. Por otra parte, todos los materiales presentaron una mayor concentración de moles de agua fisisorbida que de grupos silanol, lo que indica la adsorción de más de una molécula de agua por grupo silanol presente.⁸⁸

Tabla 4.2 Contenido de agua y concentración de grupos silanol de los materiales SBA-15.

Muestra	Contenido de agua (mmol g^{-1})	Concentración de grupos silanol (mmol g^{-1})	α_{OH} (mmol g^{-1})
L1-350	5.4	4.1	3.2
L2-350	4.5	4.4	3.2
L3-350	5.1	3.6	2.7
L4-350	4.7	3.8	2.9
L5-350	4.8	3.6	2.5
L6-350	4.2	4.0	2.9
Promedio	4.8	3.9	2.9
Desviación estándar	0.4	0.3	0.3

El método de síntesis reportado en este trabajo permite obtener materiales con una FDTP uniforme y un tamaño medio de poro entre 7.0 a 7.3 nm. En los cuales la concentración de grupos silanol superficiales puede presentar variaciones hasta del 10%. Las variaciones en las propiedades del material SBA-15 podrían tener su origen en pequeños cambios en las condiciones de la síntesis,

los cuales no pueden ser fácilmente controlados. La mayoría de los parámetros analizados en los materiales SBA-15 no presenta variaciones mayores al 5% del promedio, corroborando la reproducibilidad de las propiedades en los materiales SBA-15. Estos resultados contrastan con las grandes diferencias encontradas en la literatura para materiales sintetizados por diferentes grupos de trabajo^{15,48}, los cuales usan el mismo método de síntesis. Sin embargo, es importante mencionar que en la mayoría de los trabajos no se presenta una descripción detallada de los métodos de análisis de la isoterma, es decir, región de la isoterma analizados en la determinación del área BET, método para la obtención de la FDTP y la forma de obtener el volumen de microporos, los cuales ocasionan variaciones en las propiedades texturales determinadas.

4.2 Variabilidad en las propiedades de materiales SBA-15 debidas al proceso de calcinación

En la literatura se ha reportado que la TC permite controlar el tamaño medio de poro en los materiales SBA-15. Este comportamiento se ha estudiado en anteriores trabajos en el área de fisicoquímica de superficies de la UAM-Iztapalapa. *Ojeda et al.*⁸⁹ exploraron el efecto de la TC sobre el material SBA-15 buscando: i) garantizar una completa eliminación del tensoactivo empleado en su síntesis, y ii) la obtención de la mayor concentración de grupos silanol superficiales. En sus conclusiones se menciona que una TC de 350 °C es suficiente para una completa eliminación del tensoactivo y al mismo tiempo obtener la mayor cantidad de grupos silanol. Por otra parte, se observó que un incremento en la TC produce una disminución tanto del tamaño medio de poro, como de la concentración de grupos silanol. Tomando en cuenta este resultado se emplearon diferentes TCs para obtener una variedad de materiales con distintos tamaños medios de poro. De esta manera, en esta sección se partió de un material SBA-15 sintetizado como se describe en la sección 3.2, y se emplearon las temperaturas de calcinación descritas en la sección 3.4.

4.2.1 Propiedades texturales: adsorción volumétrica de nitrógeno

Las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K correspondientes a los materiales SBA-15 calcinados a distintas temperaturas se presentan en la Figura 4.5. Las isothermas se clasifican tipo IV(a) con ciclo de histéresis tipo H1, a excepción del material calcinado a 950 °C. Se observa cómo el volumen total adsorbido disminuye conforme aumenta la TC. La muestra sin calcinar no presenta el mayor volumen adsorbido, lo cual se atribuye a la presencia de tensoactivo en el interior de sus poros, principalmente en los microporos. Por otra parte, el material calcinado a 950 °C ya no muestra un ciclo de histéresis y presenta el menor volumen adsorbido, indicando un colapso total

del arreglo hexagonal de poros de la estructura. La disminución en el volumen total adsorbido se debe al proceso de sinterización entre partículas y al posible colapso de poros ocasionados por el incremento de la temperatura de calcinación.

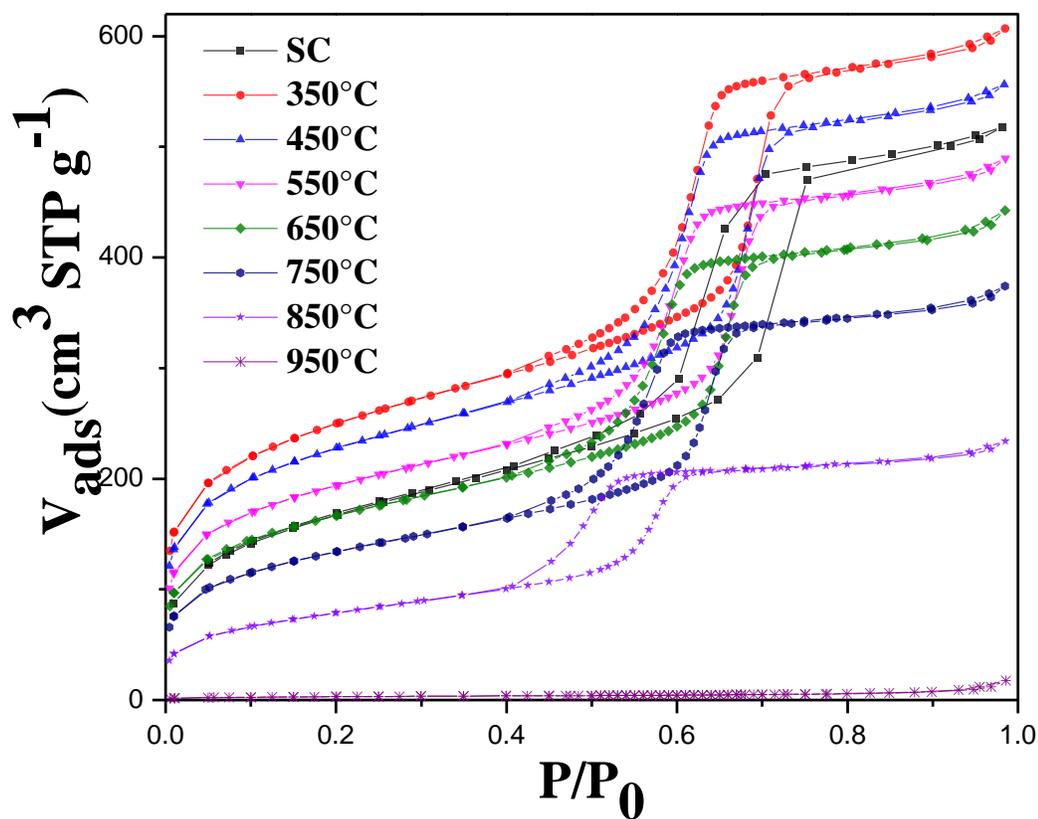


Figura 4.5 Isotermas de adsorción de nitrógeno del material SBA-15 calcinado a diferentes temperaturas.

La Figura 4.6 presenta las FDTP de los materiales SBA-15 calcinados a distintas temperaturas. Se observa cómo el incremento de la TC causa un desplazamiento uniforme hacia tamaños medios de poro menores (hacia la izquierda de la gráfica). Lo cual se puede atribuir a una contracción uniforme de la matriz de sílice.²² La presencia de poros menores a 30 Å disminuyó al aumentar la TC, y a 850 °C se pierden por completo.

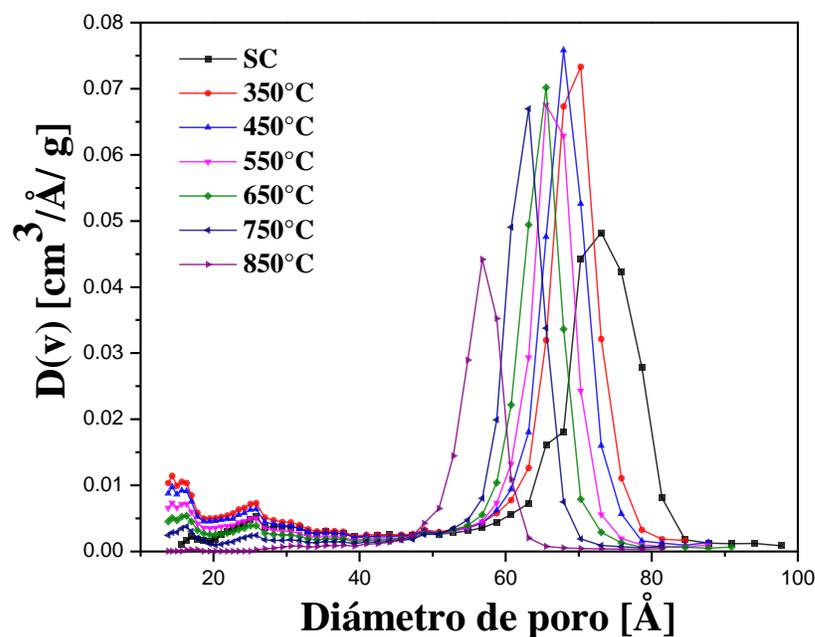


Figura 4.6 Funciones de distribución de tamaño de poros para los materiales SBA-15 calcinados a diferentes temperaturas. Obtenidas con la curva de adsorción usando NLFDT.

Tabla 4.3 Propiedades texturales de los materiales SBA-15 calcinados a diferentes temperaturas.

Muestra	a_s (m^2/g)	a_m (m^2/g)	V_T ($cm^3 g^{-1}$)	V_{mes} ($cm^3 g^{-1}$)	V_m ($cm^3 g^{-1}$)	D (\AA)	$d_{(100)}$ (\AA)	a_0 (\AA)	t (\AA)
SC	586	*	0.80	0.79	0.01	73	99.2	114.5	41.4
350°C	865	210	0.94	0.84	0.10	70	93.9	108.4	38.1
450°C	788	168	0.86	0.78	0.08	68	88.3	102.0	34.0
550°C	666	140	0.76	0.69	0.06	66	88.3	102.0	36.4
650°C	578	126	0.69	0.63	0.05	66	86.3	99.7	34.1
750°C	463	78	0.58	0.55	0.03	63	83.3	96.2	33.0
850°C	279	15	0.36	0.36	0.00	57	78.1	90.2	33.4
950°C	10	*	0.03	*	*	*	*	*	*

a_s área superficial específica (calculada usando el método BET); a_m área de microporos (calculada usando el método t-plot); V_T Volumen total de poro (medido a $p/p^0 = 0.99$); V_m volumen de microporos (estimado usando el método t-plot); V_{mes} volumen de los mesoporos ($V_T - V_m$); D diámetro medio de poro (usando el modelo: NLDFT curva de adsorción); $d_{(100)}$ distancia interplanar; a_0 parámetro de celda y t espesor de la pared ($t = a_0 - D$).

La Tabla 4.3 se presentan las propiedades texturales de los materiales SBA-15 calcinados. Los efectos del incremento de la TC son una disminución en: el área superficial, tamaño de poro, volumen total, y la pared del poro (t), además, se produjo la desaparición casi por completo del volumen correspondiente a microporos. El volumen microporoso se incrementó con la primera calcinación, 350 °C, esto indica que la mayor parte del tensoactivo, que todavía estaba presente, esta ocluido en los microporos. Se observa que mediante el proceso de calcinación se puede lograr la reducción del tamaño medio de poro del material SBA-15 de 73 Å hasta 57 Å, permitiendo obtener materiales con tamaños intermedios de poro.

Es pertinente observar que para los materiales calcinados a 550 y 650 °C se reporta el mismo diámetro medio de poro, 65 Å, lo cual se atribuye a la metodología implementada (esta sólo considera el máximo de la curva de la FDTP) y no a que realmente sean iguales. Es decir, en la FDTP (Figura 4.6) del material 550 °C se observa que en general esta se encuentra situada en tamaños de poro mayores que la del material calcinado a 650 °C, indicando que su tamaño medio de poro debería ser superior a los 65 Å reportados aquí.

4.2.2 Difracción de rayos X

Con la finalidad de comprobar que los materiales conservan su arreglo ordenado se realizaron los correspondientes patrones de difracción de los mismos, los cuales se presentan en la Figura 4.7. Exceptuando la muestra 950 °C, todas presentan los planos correspondientes a poros cilíndricos en un arreglo hexagonal ($P6mm$). Esta información corrobora la pérdida de los mesoporos ordenados a una TC de 950 °C, fenómeno que ha sido reportado en el intervalo de 850 °C a 950 °C.^{49,90} El máximo de los picos se desplaza a valores mayores en 2θ conforme se incrementa la TC, indicando una distancia interplanar más corta y coincidiendo con el comportamiento de las isotermas de adsorción.

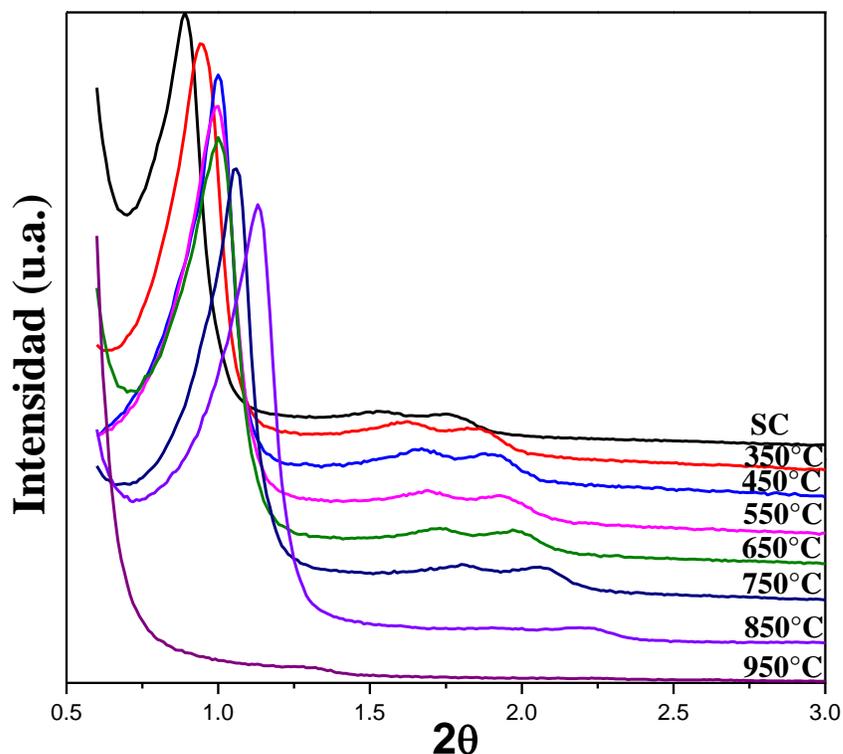


Figura 4.7 Difractogramas de rayos X a ángulo bajo para los materiales SBA-15 calcinados a diferentes temperaturas.

La Tabla 4.4 presenta las distancias interplanares y su decrecimiento en función de la TC. El incremento en la TC causó una disminución en la distancia interplanar en los tres planos: (100), (110) y (200). Este resultado corrobora que es la contracción de la matriz de sílice la que provocó la disminución en el tamaño de poro. El único incremento de temperatura que no provocó cambios en la distancia interplanar es el de 450 a 550 °C, indicando una estabilidad de la matriz en este intervalo de temperatura.

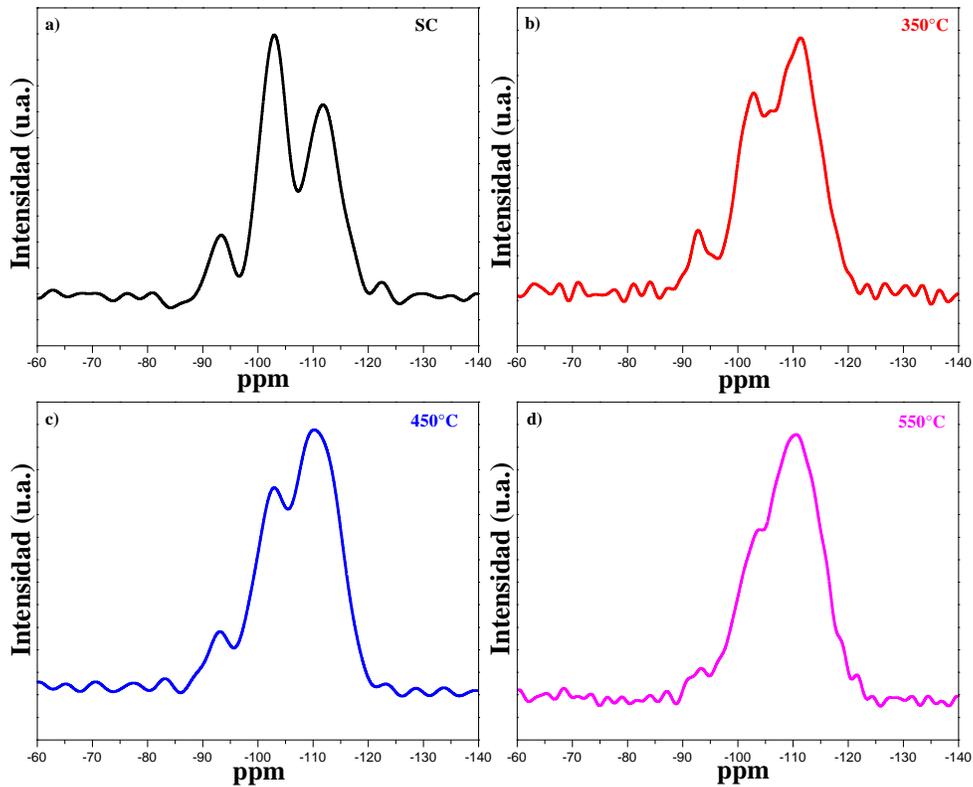
Tabla 4.4 Distancias interplanares y cambios de estas con el incremento de la TC del material SBA-15.

Muestras	$d_{100}(\text{Å})$	$\Delta d_{100}(\text{Å})$	$d_{110}(\text{Å})$	$\Delta d_{110}(\text{Å})$	$d_{200}(\text{Å})$	$\Delta d_{200}(\text{Å})$
SC	99.2	*	58.8	*	50.4	*
350°C	93.9	-5.3	54.5	-4.4	47.5	-3.0
450°C	88.3	-5.6	52.9	-1.6	47.0	-0.5
550°C	88.3	0.0	52.5	-0.3	45.7	-1.2
650°C	86.3	-2.0	51.0	-1.5	44.8	-0.9
750°C	83.3	-3.0	49.0	-2.0	42.9	-2.0
850°C	78.1	-5.2	46.5	-2.6	40.3	-2.5
950°C	*	*	*	*	*	*

4.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de ^{29}Si RMN de las muestras SBA-15 se presentan en la Figura 4.8. Las señales de las bandas Q, definidas en el capítulo 1, aparecieron mejor definidas en la muestra sin calcinar, y van distorsionándose conforme los materiales son sometidos a mayores TCs. Esto es consecuencia de la pérdida de grupos silanol debido a las reacciones de condensación promovidas por el incremento de la TC. Como se aprecia en la Tabla 4.5 (columna 2), el incremento en la TC causa la disminución de las bandas correspondientes a los grupos silanol (Q^2 y Q^3), indicando una disminución en la concentración de éstos.⁴² La primera señal que desaparece es la Q^2 a una temperatura de 650 °C, la cual está asociada con los grupos silanol geminales, esto indica que son menos estables a los tratamientos térmicos.

Es pertinente mencionar que los espectros correspondientes a las muestras 850 °C y 950 °C presentaron una gran cantidad de ruido a pesar de ser obtenidos bajo las mismas condiciones. En éstas se observa principalmente la señal correspondiente a la banda Q^4 , y no se puede garantizar que las bandas Q^2 y Q^3 se encuentren presentes. Este fenómeno se atribuye a la lenta relajación de la matriz de sílice, debido a la ausencia de hidrógenos cercanos que ayuden a disipar las excitaciones del ^{29}Si .⁴²



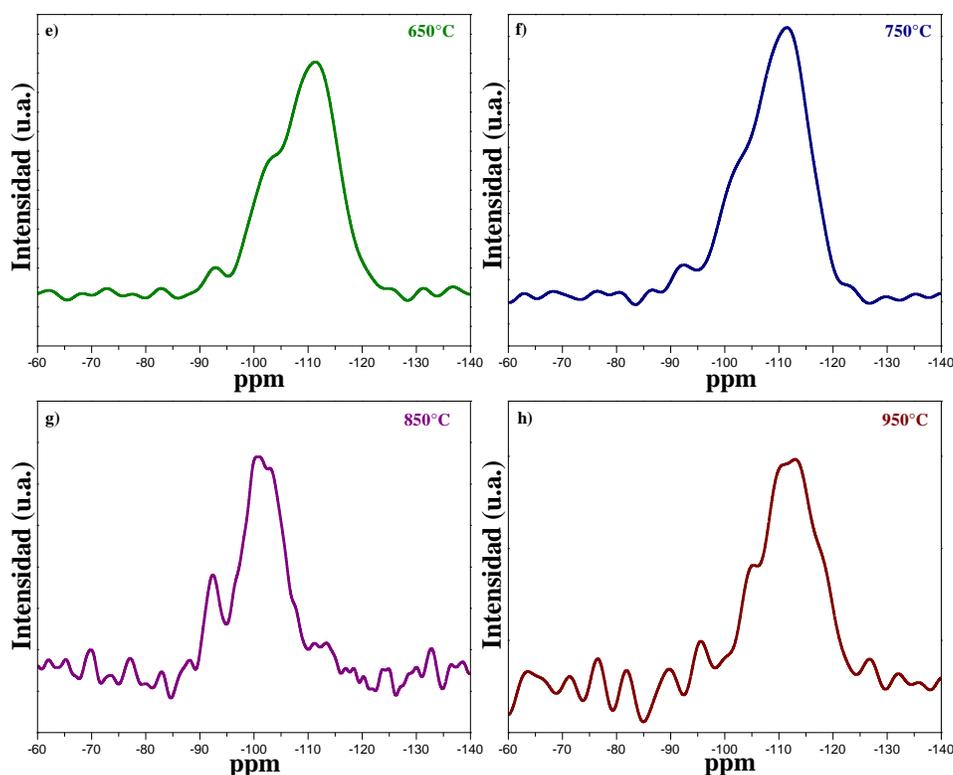


Figura 4.8 Espectros de RMN ^{29}Si HPDEC MAS de las muestras de SBA-15 calcinadas a diferentes temperaturas.

La Tabla 4.5 presenta el análisis de desconvolución (ver capítulo 1) realizado a los espectros de ^{29}Si RMN de los materiales SBA-15 calcinados. El grado de condensación de los materiales, asociado a la cantidad de enlaces siloxano presentes en estos, aumenta en función de la TC. Así el material sometido a una TC de 950 °C presenta casi por completo enlaces siloxano, 0.96. En la sección de la tabla titulada silanol se presentan dos columnas a la izquierda se reporta la razón de los grupos silanoles libres [$\text{SiO}_3(\text{OH})$, $Q^3/(Q^2+Q^3)$], mientras a la derecha la razón de grupos silanoles geminales [$\text{SiO}_2(\text{OH})_2$, $Q^2/(Q^2+Q^3)$]. En los materiales SBA-15 los grupos silanol libre se encuentran en mayor cantidad respecto a los silanol geminales. Por otra parte, la razón de grupos silanol geminales aumenta con el incremento de la TC hasta alcanzar un máximo a 650 °C y a TC superiores decrece (ver Figura 4.9f). Este comportamiento se debe a que no se puede llevar a cabo la condensación entre los dos grupos hidroxilos de un mismo grupo silanol geminal, compuesto por dos hidroxilos unidos a un mismo átomo de silicio. De esta manera, estos grupos necesitan encontrarse cercanos a otros silanoles para poder llevar a cabo la reacción de condensar. Ha sido propuesto que en una primera etapa, la TC favorece el aislamiento de algunos grupos geminales, los cuales alcanzan una máxima proporción (respecto al total de grupos silanol) a 650

°C. Mientras que en una segunda etapa, temperaturas mayores de 650 °C, se da la migración de grupos hidroxilo, propiciando una distancia idónea para llevar a cabo la reacción de condensación.⁴²

Tabla 4.5 Razón de las especies de silanol y grado de condensación en los materiales SBA-15 calcinados a distintas temperaturas, obtenido mediante las áreas de los espectros de RMN ²⁹Si.

Muestras	Silanol		Siloxano
	SiO ₃ (OH) $Q^3/(Q^3+Q^2)$	SiO ₂ (OH) ₂ $Q^2/(Q^3+Q^2)$	Grado de condensación $Q^4/(Q^2+Q^3+Q^4)$
SC	0.82	0.18	0.42
350°C	0.79	0.21	0.64
450°C	0.91	0.09	0.68
550°C	0.82	0.18	0.70
650°C	0.64	0.36	0.73
750°C	0.72	0.28	0.78
850°C	0.88	0.12	0.88
950°C	*	*	0.96

4.2.4 Tendencias en las propiedades del material SBA-15 al incrementar la temperatura de calcinación

En la Figura 4.9 se presentan las tendencias de las siguientes propiedades en función de la TC, los datos se presentan relativos a las propiedades de la muestra calcinada a 350 °C: a) se presenta el área específica relativa total, y la correspondiente a los microporos y mesoporos, b) el volumen de poros total, y se muestra de manera separada el volumen correspondiente a los microporos y los mesoporos, c) el tamaño medio de poro, d) la distancia interplanar de los planos 100, 110 y 200, e) el grado de condensación, y f) la proporción de los grupos silanol.

Las tendencias observadas pueden correlacionarse con el esquema presentado en la Figura 4.10, donde se muestra cómo el incremento de la temperatura conlleva a disminuir la concentración de los grupos silanol, debido a la condensación entre grupos adyacentes (Figura 4.9e). Estas reacciones de condensación producen que algunos microporos se contraigan, llegando incluso a desaparecer, y generan una compactación uniforme de la matriz. Estos cambios no provocan cambios significativos en la densidad real de la sílice, de esta manera la misma masa de material SBA-15 presenta disminuciones en área superficial, el volumen total y el tamaño medio de poro (tendencias mostradas en la Figura 4.9 a, b y c respectivamente). La disminución paulatina de los planos 100, 110 y 200 corrobora que la matriz sufre una compactación homogénea, Figura 4.9d. Se observa que

a TCs superiores, 750 y 850 °C hay una pérdida por completo de los microporos, y una mayor reducción de los mesoporos.

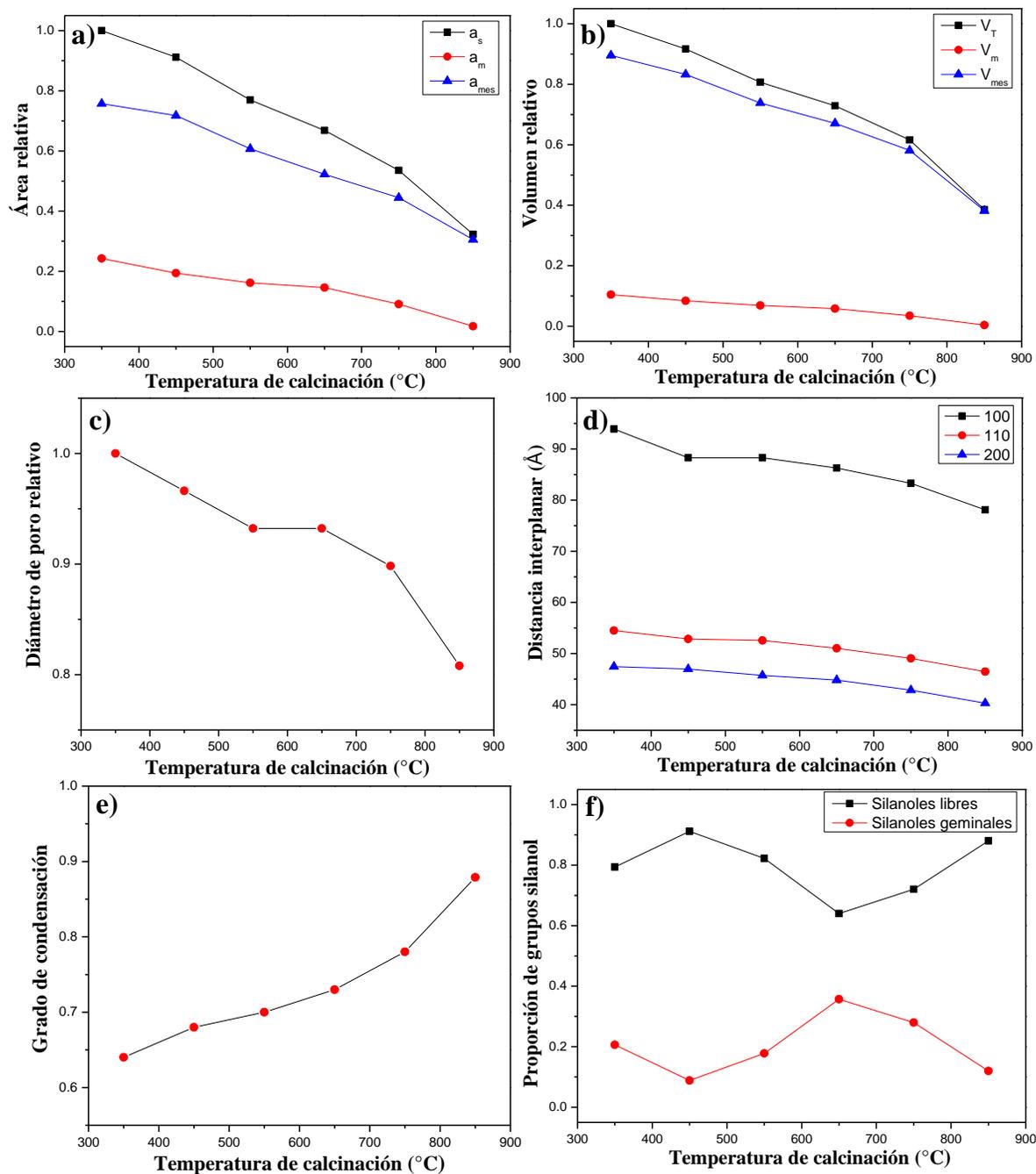


Figura 4.9 Tendencia de las propiedades texturales al incrementar la temperatura de calcinación. a) área relativa, b) volumen relativo, c) diámetro de poro relativo, d) distancia interplanar, e) grado de condensación y, f) Proporción de grupos silanol. Nota: todas las medidas relativas se hacen respecto a la muestra calcinada a 350 °C

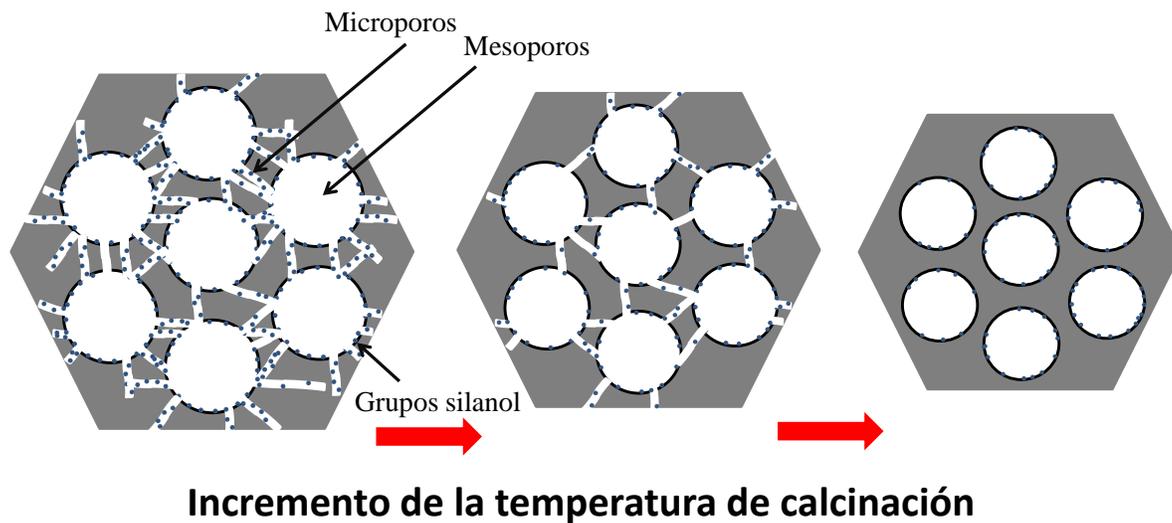


Figura 4.10 Representación de la compactación uniforme de la matriz de SBA-15 como consecuencia de la pérdida de microporos.

4.3 Conclusiones

El análisis y caracterización de los materiales sintetizados, mediante las técnicas de adsorción de N_2 , DRX y ATG, muestra una aceptable reproducibilidad, con una desviación menor al 5% en cada una de las propiedades texturales, así como de su superficie (*i.e.* concentración de grupos silanol); comparables con sólo algunas de las reportadas en la literatura al utilizar el método de síntesis de Zhao *et al.* Por otra parte, es posible afirmar que en los resultados encontrados en la literatura pueden presentar variaciones de hasta el 100%. Sin embargo, las causas de estas variaciones podría deberse a factores no mencionados, como lo son: composición química y geometría del recipiente donde se llevan a cabo las reacciones, y las velocidades de agitación usadas durante las mismas.

En el proceso de calcinación se observa que hay un control uniforme y eficiente en el tamaño medio de los poros de los materiales SBA-15, manifestados en el comportamiento de las funciones de distribución de tamaño de poro. El origen de esta reducción se debe a la compactación homogénea de la matriz de sílice, sin pérdida del arreglo hexagonal de poros, confirmada por el comportamiento de los difractogramas de rayos-X a ángulo bajo. La temperatura de calcinación controla este comportamiento al favorecer la condensación de los grupos silanol, originando la sinterización y colapso de los microporos.

Capítulo 5 “Rehidroxilación de materiales SBA-15”

Sinopsis

Este capítulo se presenta como obtener materiales SBA-15 con distintos tamaños de poro y con similar número de silanol, α_{OH} . Para lograrlo se implementan diferentes temperaturas de calcinación, permitiendo disminuir el tamaño de poro de manera uniforme, y mediante un tratamiento hidrotérmico se incrementa la concentración de grupos silanol superficiales. Se presentan los efectos de los tratamientos sobre el área superficial específica y el tamaño de poro de los materiales SBA-15 y el posible origen de éstos.

Introducción

Los tratamientos hidrotérmicos (TH) originan la rehidroxilación (RH) de la superficie de las sílices (ver capítulo 1), sin embargo, la mayoría de los estudios de THs en materiales SBA-15 se enfocan en la estabilidad de la estructura porosa y no monitorean el cambio en la concentración de grupos silanol.⁹⁰⁻⁹³ Tomando esto en cuenta, se realizó un seguimiento de la concentración de los grupos silanol y las propiedades texturales en función del tiempo del TH para materiales SBA-15 sometidos a distintas TCs.

Los materiales SBA-15 fueron sintetizado mediante el método de *Zhao et al*⁸², descrito a detalle en 3.2. Las TCs implementadas fueron las exploradas en el capítulo 4, para las cuales no hubo pérdida de la mesoestructura, es decir TCs de 350, 450, 550, 650, 750 y 850 °C; por cada TC usada se realizó una síntesis de material SBA-15. La descripción de la síntesis de los conjuntos de materiales reportados en esta sección se encuentra en la sección 3.5.

5.1 Evolución de las propiedades texturales de los materiales sometidos al tratamiento hidrotérmico

5.1.1 Adsorción volumétrica de nitrógeno

La Figura 5.1 presenta las isotermas de adsorción de nitrógeno para cada conjunto de materiales, todas las isotermas son tipo IV(a) con un ciclo de histéresis tipo H1, indicando que los THs no causaron una destrucción en el arreglo hexagonal de poros cilíndricos.²¹ Sin embargo, los THs causan un desplazamiento de los ciclos de histéresis hacia la derecha para todos los conjuntos, indicando que el TH incrementa el tamaño de poros de las muestras. Este efecto es más apreciable para los conjuntos 1 y 2, tratados a TCs de 350 y 450 °C, respectivamente. El comportamiento observado es similar al reportado por *Celer et al.* Trabajo en el cual sometieron a tratamientos hidrotérmicos (T=373 K) materiales SBA-15, previamente calcinados a 540 °C, por varios días.⁴²

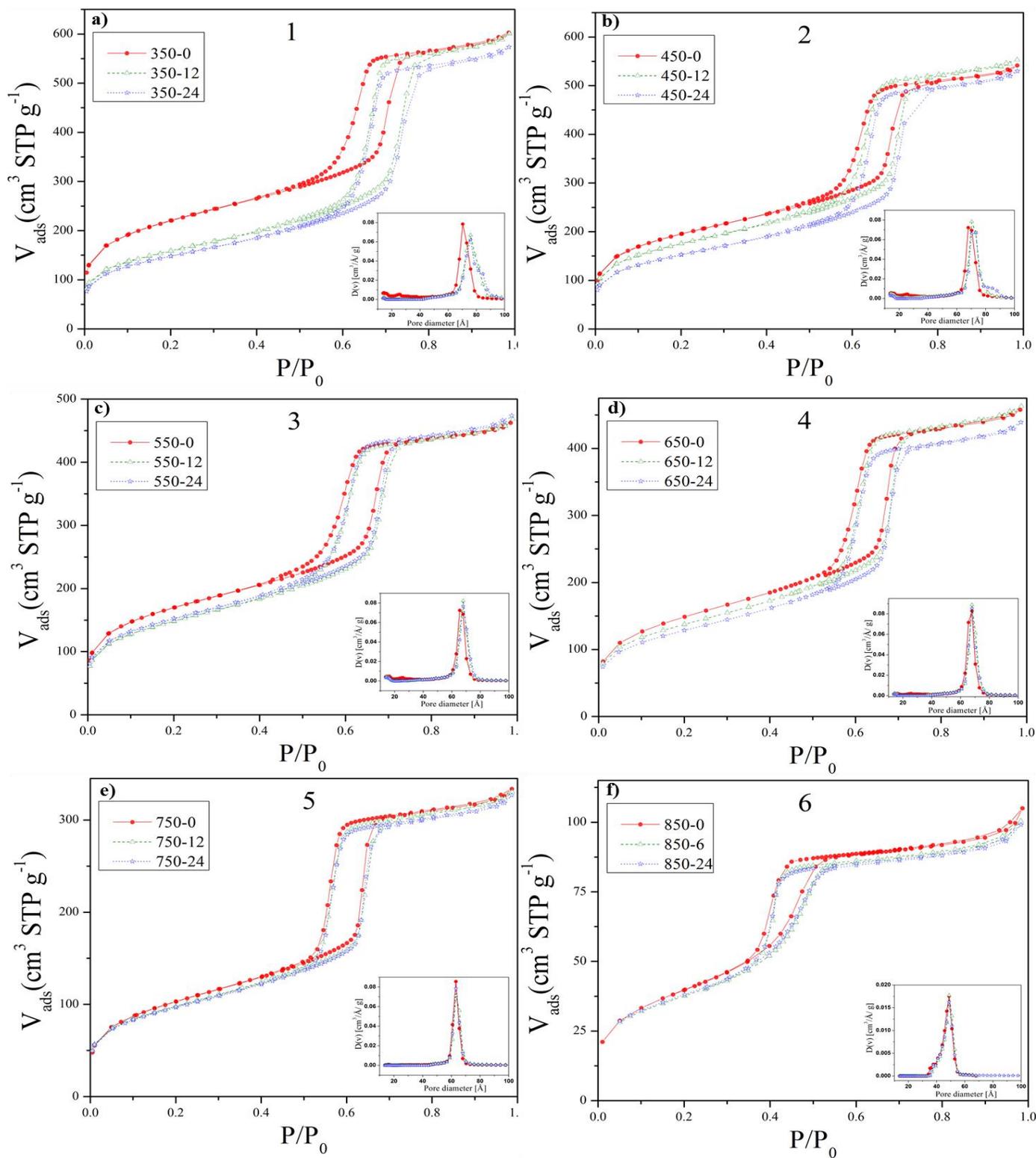


Figura 5.1. Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para cada uno de los conjuntos: a)1, b)2, c)3, d)4, e)5 y f)6. En los recuadros se muestra la función de distribución de tamaño de poro.

Tabla 5.1. Propiedades texturales de los conjuntos de materiales SBA-15.

Conjunto	Muestra	a_s (m^2/g)	V_T ($cm^3 g^{-1}$)	V_{mes} ($cm^3 g^{-1}$)	V_m ($cm^3 g^{-1}$)	D (Å)	$d_{(100)}$ (Å)	a_0 (Å)	t (Å)
1	350-0	771	0.93	0.87	0.06	73.1	89	103	30
	350-12	549	0.93	0.90	0.03	75.9	91	105	29
	350-24	514	0.89	0.86	0.03	75.9	91	105	29
2	450-0	668	0.84	0.79	0.05	67.9	87	100	32
	450-12	605	0.86	0.82	0.04	70.3	92	106	36
	450-24	527	0.82	0.79	0.03	73.1	92	106	33
3	550-0	584	0.72	0.67	0.05	65.6	85	98	32
	550-12	514	0.73	0.69	0.03	67.9	89	103	35
	550-24	523	0.73	0.70	0.04	67.9	89	103	35
4	650-0	517	0.71	0.69	0.02	67.9	85	98	30
	650-12	480	0.72	0.69	0.02	67.9	87	101	33
	650-24	447	0.68	0.66	0.02	67.9	87	101	33
5	750-0	366	0.52	0.51	0.01	63.2	80	93	29
	750-12	342	0.51	0.50	0.01	63.2	83	95	32
	750-24	338	0.51	0.50	0.01	63.2	83	96	33
6	850-0	143	0.16	0.16	0.00	48.9	71	82	33
	850-6	133	0.16	0.16	0.00	48.9	72	83	34
	850-24	134	0.15	0.15	0.00	48.9	72	83	34

a_s área superficial específica; V_T Volumen total de poro (medido a $p/p^0 = 0.99$); V_m volumen de microporos (estimado usando el método t-plot); V_{mes} volumen de los mesoporos ($V_T - V_m$); D diámetro medio de poro (usando el modelo: NLDFT curva de adsorción); $d_{(100)}$ distancia interplanar; a_0 parámetro de celda y t espesor de la pared ($t = a_0 - D$).

Los cambios en la función de distribución de tamaño de poro (FDTP) como resultado de los THs a 80 °C se muestran en los recuadros de la Figura 5.1 para todas las muestras. En los materiales de los conjuntos 1 y 2 sometidos al TH se produce un desplazamiento de la FDTP a tamaños mayores de poro, similar a lo reportado por *W. Guo et al.*⁸⁴ Mientras que para los materiales de los conjuntos 3, 4, 5 y 6 al ser sometidos a los THs no presentan cambios en sus FDTD, indicando que una TC de 550 °C o superior proporciona al material SBA-15 una mayor estabilidad hidrotérmica. En el conjunto 6 se observa que la TC implementada, 850 °C, origina una FDTP más ancha que el resto de materiales, lo cual se debe a que esta TC está cercana a producir un colapso de los poros. Es importante mencionar que para materiales SBA-15 *K. Cassiers et al.* reportan la pérdida de la mesoporosidad a una TC de 850 °C, mientras que diversos autores aún reportan un arreglo

hexagonal de poros hasta 900 °C, sin embargo, a TCs superiores generalmente se produce un colapso de los poros ^{49,90}.

En la Tabla 5.1 se presentan las propiedades texturales obtenidas mediante las isosterias de adsorción de nitrógeno. Se observa cómo las TCs en los materiales SBA-15 provocaron el mismo comportamiento reportado en el capítulo 4, es decir, un incremento de la TC produjo una disminución en el a_s , D y V_m .^{16,22,43} Comportamiento que se atribuye a la sinterización de microporos y la contracción homogénea de la red de sílice. La muestra 650-0 presenta una mayor D que la muestra 550-0 a pesar de ser sometida a una mayor TC, esto es debido a que el material SBA-15 precursor al 650-0, previo a calcinarse, presentaba un diámetro de poro 3 Å mayor que el precursor empleado para obtener el material 550-0 (datos no mostrados). A pesar de esto, el a_s sí presenta el comportamiento previamente observado en 4.3, *i.e.* decae conforme aumentan las TCs aplicadas.

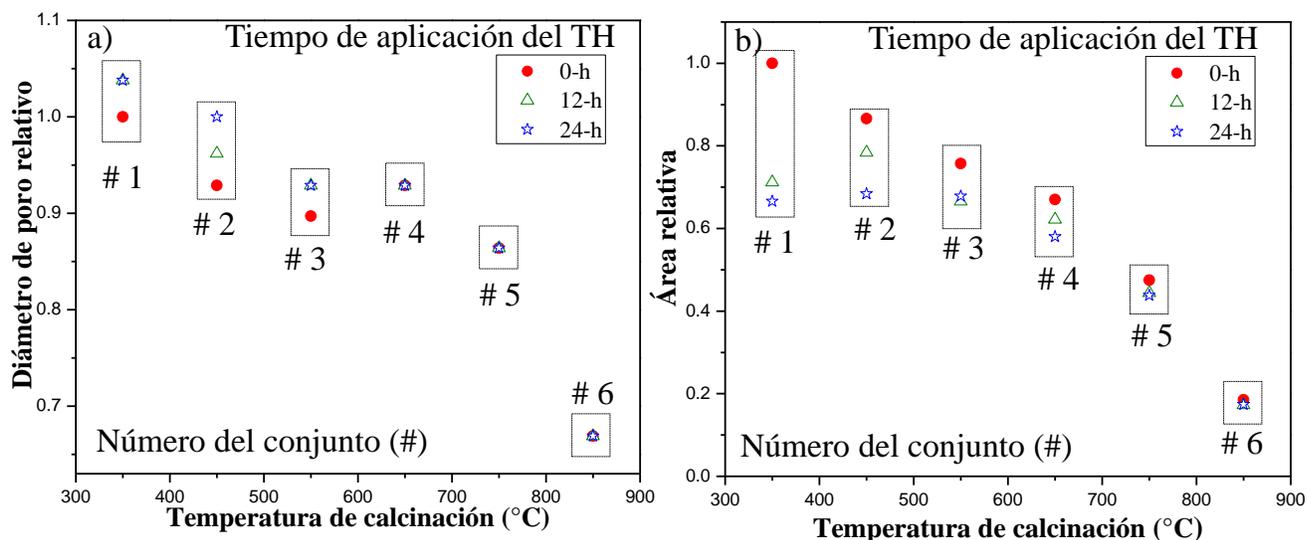


Figura 5.3 Los valores son relativos a la muestra 350-0. a) Diámetro de poro relativo y b) área relativa, para cada uno de los conjuntos. En ambos casos el símbolo indica el tiempo en horas de aplicación del TH.

En todos los casos el TH produce en los materiales una disminución en el V_m y el a_s , la magnitud de la disminución es función de la TC previamente implementada. De esta manera, el material 350-0 sometido a un TH de 24 hrs presenta una disminución en el V_m del 50 % y en el a_s del 33 %, mientras el materiales 750-0 no presenta cambios en V_m y sólo un 8 % en a_s . De igualmanera el efecto de los TH sobre el D depende de la TC, así para TCs menores o iguales a 550 °C produce un incremento de hasta 4%, mientras para TCs de 650 °C o superiores no provoca cambios.

La Figura 5.3 presenta gráficamente las tendencias observadas para el D y a_s mencionadas arriba, mostrando el efecto del tiempo de rehidroxilación sobre: (a) el incremento relativo del diámetro de poro y, (b) disminución del área relativa; los valores son relativos a los de la muestra 350-0. En 5.3(a) se muestra como los THs pueden amentar el D , lo cual está en función de la TC implementada. Mientras en 5.3(b) se muestra como para todas la TCs implementadas el TH produce una reducción del a_s . Este comportamiento se puede explicar mediante la disolución y condensación de la sílice, como se discutirá al final del capítulo.

5.1.2 Difracción de rayos-X

La Figura 5.4 muestra los patrones de difracción de rayos-X (DR-X) a ángulo bajo de los conjuntos de materiales SBA-15. Se muestra cómo todos los materiales presentan los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), característicos de un arreglo de poros cilíndricos hexagonalmente. Esto corrobora que los THs usados no destruyen el arreglo hexagonal de los poros en los materiales SBA-15.

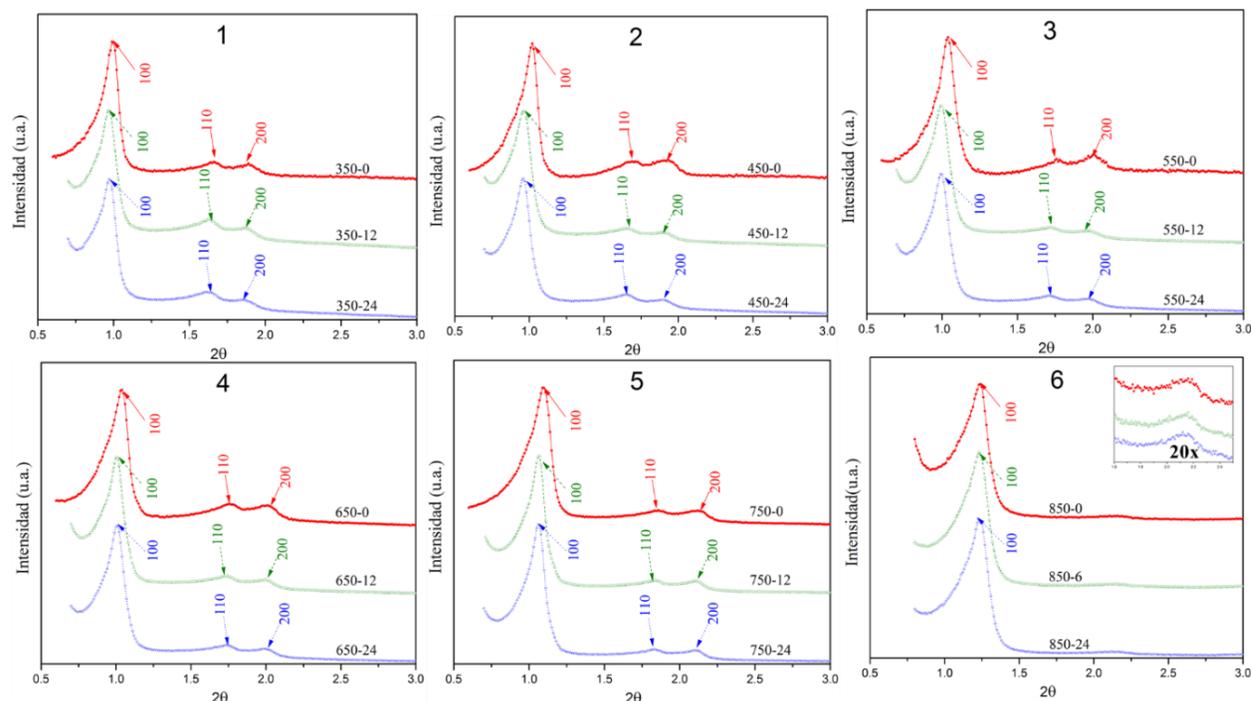


Figura 5.4 Difractogramas de los conjuntos de materiales SBA-15 rehidroxilados.

El análisis de los difractogramas permite obtener la distancia interplanar (1 0 0), el parámetro de celda a_0 y el espesor de la pared (t), valores reportados en la Tabla 5.2.⁹⁴ En la mayoría de los casos, los THs producen un mínimo incremento en el valor de t . Sin embargo, en el cálculo del valor de t sólo se emplea el valor medio del diámetro de poro y no se consideran otras variables observadas en la FDTP (anchor de la distribución, presencia de otros tamaños de poro), generando

incertidumbre en la determinación de t .⁹⁵ Con base en esto y la variabilidad encontrada para materiales SBA-15 en el capítulo 4.2, cuyo valor es de $t \pm 1.6 \text{ \AA}$, es factible concluir que los cambios en t no son significativos.

Las distancias interplanares (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), así como el cambio en estas respecto al TH previo, se presentan en la Tabla 5.2. Los materiales sólo calcinados a distintas TC (señalados en negritas), presentan nuevamente una disminución en las tres distancias interplanares con el aumento de la TC, indicando la compactación uniforme de la matriz de sílice. Por otra parte, los materiales expuestos al TH mostraron un aumento en las tres distancias interplanares, la magnitud de este aumento es función de la TC, de esta manera los materiales expuestos a una mayor TC presentan un menor incremento de las distancias interplanares al aplicar el TH y, ii) el tiempo de aplicación del TH, a mayor tiempo se produce un mayor incremento de la distancia interplanar. La distancia interplanar (1 0 0) está asociada con la separación entre los poros, como se mostró en la Figura 1.14, así el incremento de ésta corrobora el aumento del diámetro de poro observado mediante las isotermas de adsorción de nitrógeno.

Tabla 5.2. Distancias interplanares y cambios de estas para los materiales SBA-15. Para cada conjunto Δd_{xxx} indica el incremento o decremento del plano xxx respecto al TH previo.

Conjunto	muestra	$d_{100(\text{\AA})}$	$\Delta d_{100(\text{\AA})}$	$d_{110(\text{\AA})}$	$\Delta d_{110(\text{\AA})}$	$d_{200(\text{\AA})}$	$\Delta d_{200(\text{\AA})}$
	350-0	89.2	*	53.2	*	46.7	*
1	350-12	91.0	1.8	54.5	1.3	47.2	0.5
	350-24	91.0	0.0	54.8	0.3	48.0	0.8
	450-0	86.5	*	52.2	*	45.7	*
2	450-12	91.9	5.4	53.5	1.3	46.7	1
	450-24	91.9	0	53.5	0	47	0.3
	550-0	84.9	*	50.2	*	43.9	*
3	550-12	89.2	4.3	51.3	1.1	44.6	0.7
	550-24	89.2	0	51.6	0.3	45	0.4
	650-0	84.9	*	50.2	*	43.9	*
4	650-12	87.4	2.5	50.7	0.5	44.1	0.2
	650-24	87.4	0.0	50.7	0.0	44.4	0.3
	750-0	80.2	*	47.5	*	41.6	*
5	750-12	82.5	2.3	48.2	0.7	42	0.4
	750-24	83.3	0.8	48.5	0.3	41.8	-0.2
	850-0	71.2	*	*	*	*	*
6	850-6	71.8	0.6	*	*	*	*
	850-24	71.8	0.0	*	*	*	*

5.2 Modificación de la concentración de grupos silanol

5.2.1 Análisis termogravimétrico

La Figura 5.6 muestra los termogramas para cada uno de los conjuntos de materiales. En el intervalo de 0 a 200 °C, las muestras del conjunto 1 presentaron una pérdida de peso de 8 a 9.7%, equivalente a 4.4 a 5.4 mmol g⁻¹ de agua; mientras que las muestras del conjunto 6 sólo presentaron una pérdida entre 0.6 a 2 %, equivalente a 0.3 a 1.1 mmol g⁻¹ de agua. En general existe una mayor afinidad por el agua en los materiales calcinados a menores temperaturas, la cual es consecuencia de una mayor concentración de grupos silanol superficiales, como se mostrará más adelante. En los materiales SBA-15 generalmente se encuentran presentes microporos, por lo cual se consideró la pérdida de peso en el intervalo de 200 a 1000 °C del termograma para la determinación de la concentración de los de grupos silanol.

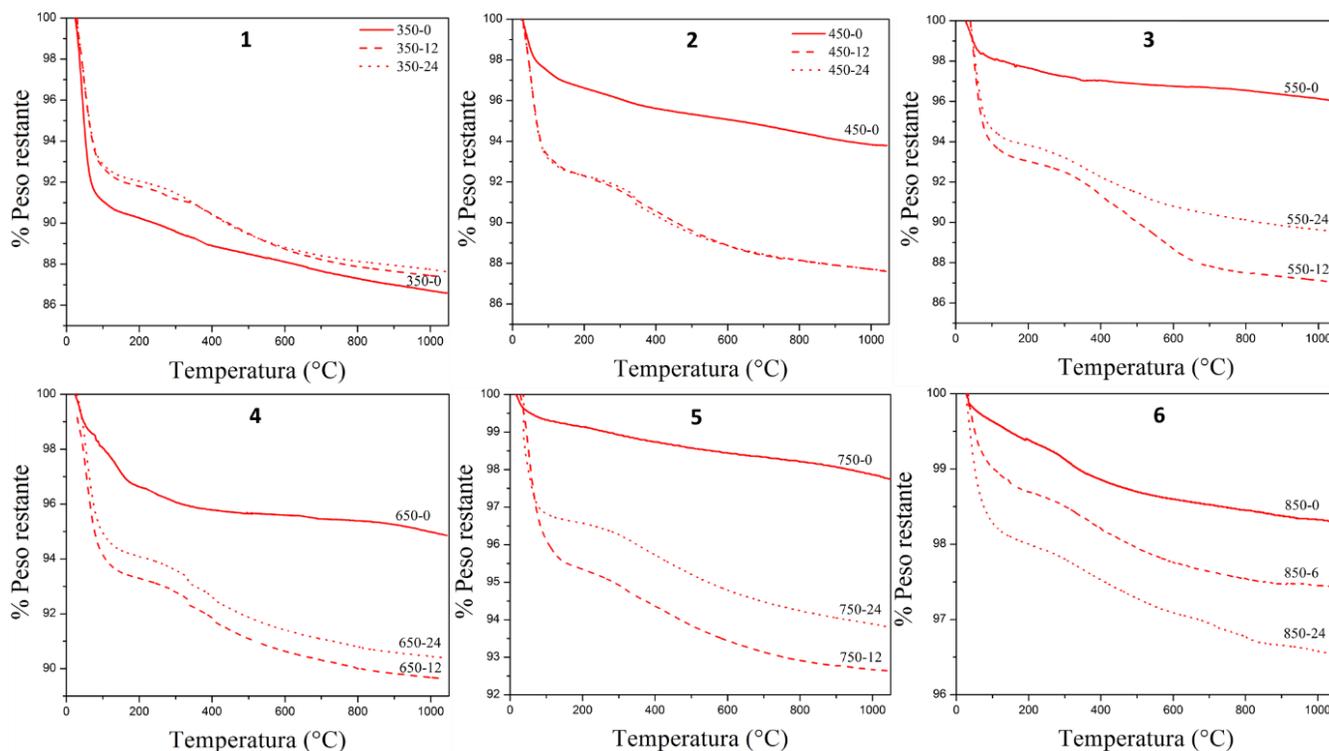


Figura 5.6. Termogramas de los conjuntos de materiales SBA-15.

Los materiales 350-12 y 350-24 del conjunto uno, sometidos a TH, presentaron una menor pérdida de peso debida al agua fisisorbida que el material 350-0. Sin embargo, las muestras no fueron saturadas con agua antes del análisis, de esta manera no es posible afirmar que el material 350-0 presente una mayor afinidad por el agua.⁸⁸

A partir de las ecuaciones 1.1 y 1.3 se calcularon la concentración de grupos silanol y α_{OH} , los cuales se presentan en la Tabla 5.3, cabe mencionar que debido a la cantidad de muestra para el conjunto 6 no fue posible obtener una determinación confiable. Los valores encontrados en los materiales sólo calcinados corroboran de manera cuantitativa lo observado en el capítulo 4, es decir, los materiales SBA-15 sometidos a mayor TC disminuyen su concentración de grupos silanol, y como consecuencia se observa la disminución del número de silanol, α_{OH} . De esta manera, el material calcinado a 350 °C presenta una concentración de grupos silanol de 4.1 mmol g⁻¹, mientras el calcinado a 750 °C tan sólo 1.6 mmol g⁻¹.

En cada uno de los conjuntos la muestra que no fue sometida al tratamiento hidrotérmico (TH) contiene la menor concentración de grupos silanol de su conjunto, *e.g.* en el conjunto 2 la muestra 450-0, sólo calcinada, presenta una concentración de grupos silanol de 3.1 mmol g⁻¹, mientras los materiales sometidos 450-12 y 450-24, sometidos a 12 y 24 horas de TH, respectivamente, presentan un valor de 5.2 mmol g⁻¹. De esta manera, para todas las TCs implementadas, los THs promueven un incremento en la concentración de grupos silanol superficiales de los materiales SBA-15.

La muestra que alcanzó la mayor concentración de grupos silanol es la 550-12, con un valor de 6.2 mmol g⁻¹, equivalente a más de tres veces la concentración de su muestra precursora 550-0, 1.8 mmol g⁻¹. Esto podría deberse a que el material calcinado a 550 °C presenta una matriz de sílice lo suficientemente condensada, la cual proporciona estabilidad a cambios texturales. Por otra parte, su superficie todavía presenta suficientes grupos silanol, los cuales actúan como centros nucleantes en el proceso de RH; combinación que permite obtener el mayor α_{OH} . De esta manera, en el anexo A se estudia la cinética de rehidroxilación de un material SBA-15 calcinado a 550 °C, donde se muestran con más detalles el efecto de los THs sobre las propiedades texturales. Además en el anexo A, el máximo valor de α_{OH} determinado es de 5.5, valor que está más cercano al máximo encontrado para otros materiales calcinados a distintas temperaturas y rehidroxialados. Este resultado pone en duda la validez de los valores de α_{OH} obtenidos para los materiales 550-12 y 550-24

Globalmente la concentración de grupos silanol de la Tabla 5.3 exhiben dos comportamientos: i) para las muestras 750-X y 850-X se tiene un incremento en la concentración de grupos silanol en función del tiempo del TH; ii) para las muestras 350-X, 450-X, 550-X y 650-X el efecto del proceso del TH no es monótono, es decir, a 12 horas la concentración de grupos silanol aumenta, mientras a 24 horas tiende a disminuir. A pesar de estos comportamientos, el valor de α_{OH} aparenta alcanzar un máximo valor cercano a 5.5 en la mayoría de los materiales.

Finalmente, contrastando los datos de las Tablas 5.1 y 5.3, se observa que las muestras con una concentración inicial de grupos silanol mayor presentan mayores cambios en las propiedades texturales. Por ejemplo, la muestra 350-0, que tiene inicialmente una concentración de grupos silanol de 4.1 mmol g⁻¹, después de 24 horas de tratamiento el área disminuye de 771 a 514 m² g⁻¹ lo cual representa un 33% respecto al valor inicial. Por otro lado, el diámetro promedio de poro crece en un 3.3% respecto al valor de 73.1 Å. Mientras que para la muestra 850-0 con un valor inicial de 1.1 mmol g⁻¹, después de 24 horas de tratamiento el área solo disminuye en un 6.3% y el diámetro promedio de poro no cambia, sin embargo, no es posible contrastar su cambio de concentración de grupos silanol debido a los errores de medición.

Tabla 5.3 Concentración de grupos silanol y de agua fisisorbida de los materiales SBA-15, calculada a partir de los termogramas presentados en la Figura 5.6.

Conjunto	Muestra	Contenido de agua (mmol g ⁻¹)	Concentración de grupos silanol (mmol g ⁻¹)	α_{OH} (OH nm ⁻²)
1	350-0	5.4	4.1	3.2
	350-12	4.6	5.1	5.6
	350-24	4.4	4.8	5.6
2	450-0	1.9	3.1	2.8
	450-12	4.3	5.2	5.2
	450-24	4.3	5.2	5.9
3	550-0	1.3	1.8	1.9
	550-12	3.9	6.2	7.3
	550-24	3.4	5.7	6.5
4	650-0	2.1	1.8	2.1
	650-12	3.6	4.3	5.4
	650-24	3.3	4.1	5.5
5	750-0	1.9	1.6	2.6
	750-12	2.6	3.0	5.3
	750-24	1.9	3.1	5.5
6	850-0	0.3	1.1	4.7*
	850-6	0.7	1.4	6.4*
	850-24	1.1	1.7	7.5*

*En estos casos, los respectivos termogramas no permitieron una adecuada determinación, debido a la cantidad de muestra disponible.

5.2.2 Resonancia magnética nuclear ²⁹Si

La Figura 5.7 presenta los espectros de RMN de ²⁹Si para todos los materiales SBA-15. Centrando la atención en las muestras sólo calcinadas (X-0), mostradas en color rojo, se observa que a medida que se aumenta la TC se produce una pérdida en la definición de las bandas Q. Es

posible observar que la señal de mayor intensidad está en la región de la banda Q^4 (-110 a -120 ppm) y representa la mayor proporción del área bajo la curva en todos los casos, indicando una mayor presencia de enlaces siloxano ($\equiv \text{O-Si-O} \equiv$). Por otra parte, los THs ocasionaron que las señales de las bandas Q^2 , Q^3 y Q^4 sean fácilmente apreciables, lo cual se señala en la Figura 5.7.

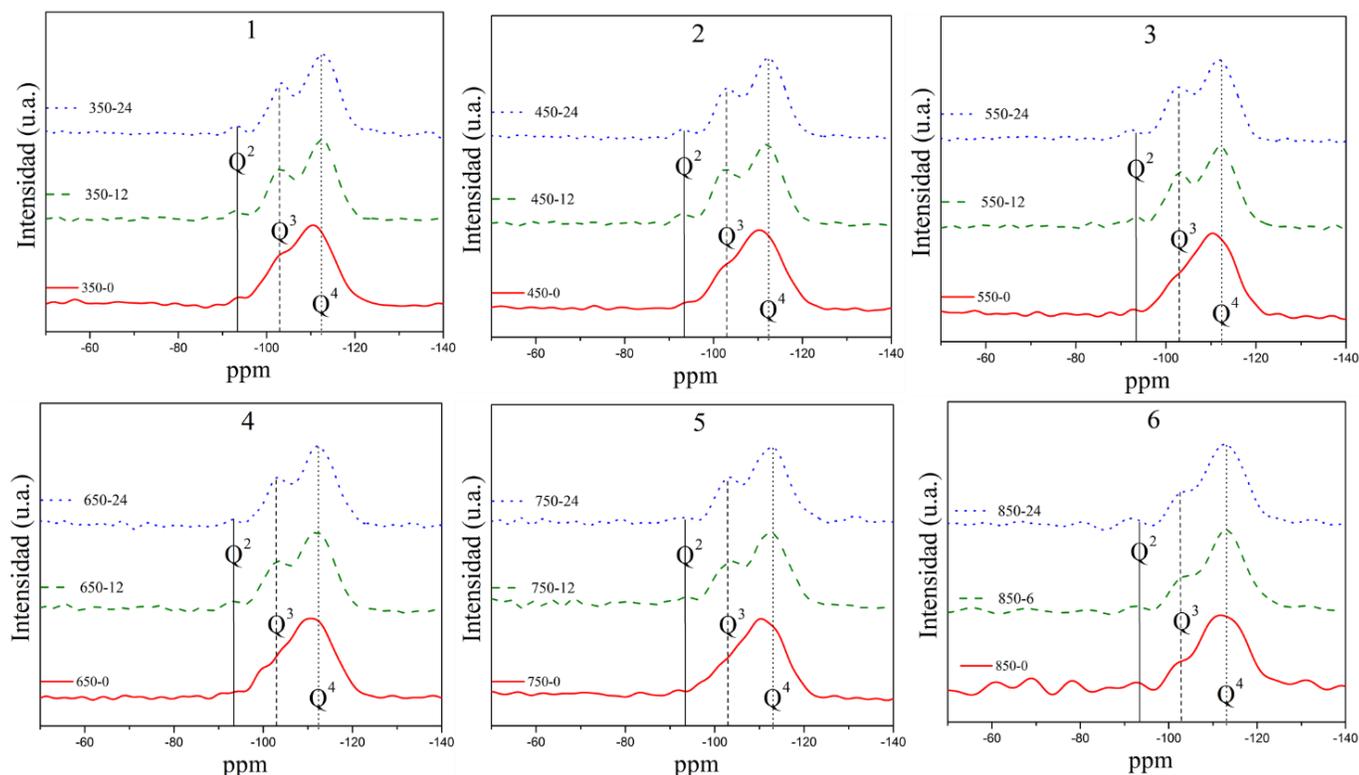


Figura 5.7 Espectros de RMN ^{29}Si de los conjuntos de materiales SBA-15.

La Tabla 5.4 presenta la razón de las áreas obtenidas a través de los espectros. En esta se corrobora que el grado de condensación de los materiales sólo calcinado aumenta al incrementar la TC. De esta manera, los materiales sometidos a mayores TCs presentaron un mayor grado de condensación. Los THs producen una disminución en el grado de condensación, cuya magnitud está en función de la TC y del tiempo de aplicación del TH. Así, en los materiales sometidos a TCs de 350, 450 y 550 °C (conjunto 1,2 y 3, respectivamente) el efecto del tiempo del TH sobre el grado de condensación no es monótono, *i.e.* un tratamiento de 12 horas lo reduce, mientras que a 24 horas aumenta. En el caso de aplicar una TC de 450 °C (conjunto 4) el grado de condensación se mantiene constante a 12 y 24 h de TH. Por otra parte, al implementar TCs de 750 y 850 °C (conjuntos 5 y 6) el grado de condensación decrece al aumentar el tiempo del TH. Siendo el grado de condensación una medida indirecta de la concentración de grupos silanol, es decir, el aumento de éste indica una disminución de grupos silanol y viceversa, se confirma el comportamiento

observado en los resultados de ATG. La reducción en el grado de condensación confirma la formación de nuevos grupos silanol, como consecuencia de la hidrólisis de enlaces siloxano ($\equiv \text{O-Si-O} \equiv$) en enlaces silanol (Si-OH).

La razón de los grupos silanol mostrada en la Tabla 5.4 sólo considera el área correspondiente a especies de estos (*i.e.*, bandas Q^2 y Q^3); de esta manera se muestra la proporción de cada una de las especies respecto al total de grupos silanol ($Q^2 + Q^3$). Se observa que para todos los materiales la concentración de grupos silanol geminales es menor a la de grupos silanol libres, debido a la menor estabilidad de estos. En general incrementa la proporción de grupos silanol geminales al aumentar el tiempo del TH.

Tabla 5.4. Especiación de los grupos silanol, calculadas empleando el área bajo las curvas de los espectros de RMN ^{29}Si .

Conjunto	Muestra	Silanol		Siloxano
		$\text{SiO}_3(\text{OH})$ $Q^3/(Q^2+Q^3)$	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ $Q^2/(Q^2+Q^3)$	Grado de condensación $Q^4/(Q^2+Q^3+Q^4)$
	350-0	0.95	0.05	0.67
1	350-12	0.92	0.08	0.63
	350-24	0.94	0.06	0.66
	450-0	0.98	0.02	0.67
2	450-12	0.93	0.07	0.60
	450-24	0.88	0.12	0.64
	550-0	0.98	0.02	0.67
3	550-12	0.96	0.04	0.56
	550-24	0.86	0.14	0.59
	650-0		*	0.68
4	650-12	0.80	0.20	0.64
	650-24	0.80	0.20	0.64
	750-0		*	0.70
5	750-12	0.75	0.25	0.65
	750-24	0.95	0.05	0.64
	850-0		*	0.86
6	850-6	0.71	0.29	0.72
	850-24	0.72	0.29	0.68

*No fue posible separar la contribución de cada especie

5.3 Efecto de la solubilidad de la sílice en las propiedades texturales y concentración de grupos silanol del material SBA-15

Los principales cambios en los materiales SBA-15 debidos a los THs se resumen en: i) disminución en el área superficial específica, ii) aumento del diámetro promedio de poro, acompañado de un ensanchamiento en la FDTP, iii) Disminución del volumen de microporos, el cual, casi desaparece a un mayor tiempo de TH y, iv) el incremento del número de silanol.

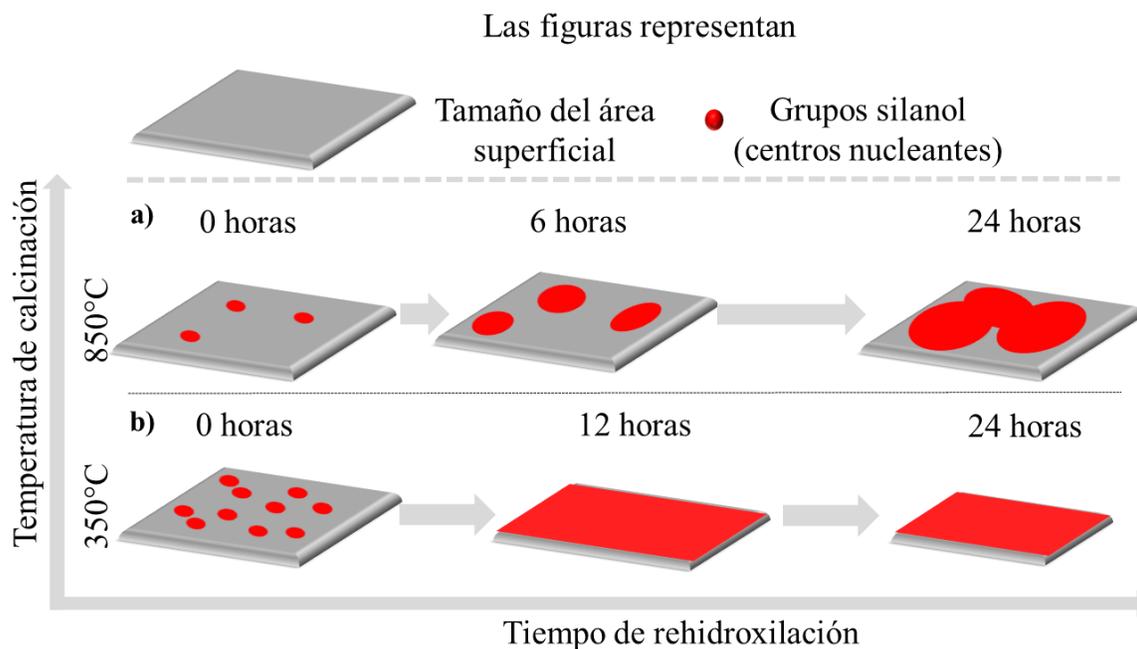


Figura 5.8 Representación de la pérdida de área y cambios en la concentración de grupos silanol para los materiales SBA-15.

El origen de los cambios observados posiblemente se deba a la solubilidad de la sílice, la cual está provocando que una pequeña cantidad del sólido pase al medio acuoso. La cantidad de sílice disuelta está limitada por las variables descritas en el Capítulo 1, sin embargo, en el equilibrio se alcanza una máxima concentración en la solución y por lo tanto un equilibrio entre la disolución y condensación de especies de silicio. No obstante, el tiempo en alcanzar el equilibrio, bajo las mismas condiciones del TH (cantidad de agua y temperatura), debe ser afectado por la TC implementada en las sílices, la cual modifica la concentración de grupos silanol iniciales. Considerando que una vez alcanzado el equilibrio, la condensación de las especies de sílice no necesariamente se lleva a cabo en los mismos sitios de donde se disolvió, se pueden asociar los cambios texturales a este fenómeno. De esta manera, se observa cómo una sílice con una menor TC (mayor concentración de grupos silanol) comienza a presentar cambios estructurales más

rápidamente que una con una mayor TC (menor concentración de grupos silanol). Con base en este razonamiento, las muestras calcinadas a una menor TC alcanzan el equilibrio en un menor tiempo, promoviendo de esta manera mayores cambios texturales.

En la Figura 5.8 se presenta un esquema ilustrando los cambios observados en el área superficial específica y la concentración de grupos silanol, para el caso de las muestras calcinadas a 350 °C y 850 °C; las cuales presentan una diferencia de concentración de grupos silanol inicial de 3.0 mmol g⁻¹. El material calcinado a 350 °C contiene inicialmente una concentración de grupos silanol de 4.1 mmol g⁻¹, mientras que el calcinado a 850 °C de 1.1 mmol g⁻¹. Estos grupos silanol iniciales sirven de centros nucleantes en la rehidroxilación.^{23,56} El esquema muestra como el material a menor TC alcanza una superficie completamente rehidroxilada en un menor tiempo. Como consecuencia se consigue el equilibrio en un menor tiempo, de esta manera un TH con la misma duración promueve una mayor pérdida de área superficial específica en un material con mayor concentración inicial de grupos silanol (menor TC). Una disminución excesiva en el área provoca la pérdida de sitios donde se encontraban presentes grupos silanol y en consecuencia se produce una disminución de la concentración de éstos. Lo cual se observa en los conjuntos 1, 2 y 3 en un tiempo de rehidroxilación de 24 horas. Sin embargo, el número de silanol alcanza un máximo, el cual se mantiene a pesar de la pérdida de área.

El proceso de disolución se lleva a cabo tanto en el área externa de las partículas como en el interior de los poros, siendo estos últimos los que confieren la mayor área al material. De esta manera, en la Figura 5.9 se esquematiza cómo el silicio disuelto debe provenir principalmente del interior de los mesoporos y se indican dos posibles rutas de la condensación de la sílice disuelta. La primera ruta se debe a la baja solubilidad de los microporos, consecuencia de que poseen un radio de curvatura negativo y además pequeño⁴⁸, provocando que la sílice disuelta se condense en el interior de estos. Lo anterior lleva a la disminución del volumen de microporos y el aumento el tamaño promedio de los mesoporos, comportamiento que se observa en los materiales expuestos al TH. La segunda ruta favorece la formación de nuevas partículas de sílice que pueden presentar o no porosidad. Esta última vía produce la pérdida del arreglo hexagonal de poros cilíndricos, lo cual ha sido observado a mayores tiempos de rehidroxilación.⁸⁴ No obstante, en este trabajo el tiempo máximo de rehidroxilación fue de 24 horas por lo que no se ve afectado este arreglo, como se observó en los patrones de DRX. Ambas rutas propician una disminución del área superficial específica

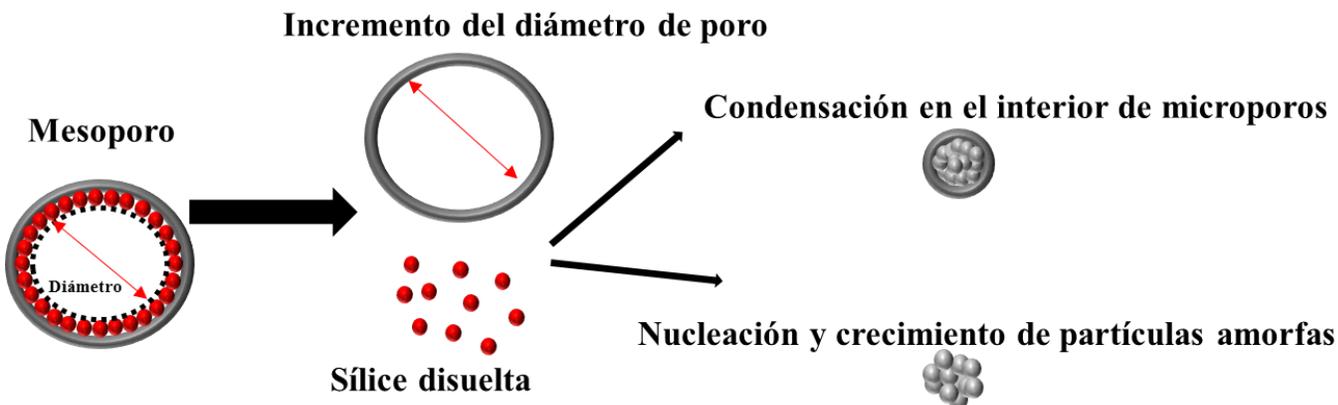


Figura 5.9 Esquematación del origen en el aumento de tamaño medio de poro, la pérdida de microporos y la pérdida de la meso-estructura.

5.4 Conclusiones

Los THs permiten una RH de la superficie de los materiales SBA-15, sin embargo, las propiedades texturales son afectadas si el TH se prolonga. El origen de estas modificaciones texturales se atribuye a la existencia de un equilibrio entre la disolución y la condensación de la sílice. Empleando el mismo tiempo de TH, los materiales SBA-15 con una mayor concentración de grupos silanol iniciales (menor temperatura de calcinación) presentan modificaciones de mayor magnitud en sus propiedades texturales (área superficial, tamaño de poro y volumen de microporo), en comparación con los que contienen una menor concentración de grupos silanol iniciales. Esto indica que son los grupos silanol del material SBA-15 los que promueven la dilución de la sílice.

El tiempo de aplicación del TH para lograr la RH es función de la concentración inicial de grupos silanol, es decir, la RH de la superficie se lleva a cabo en un menor tiempo en materiales con mayor concentración de grupos silanol iniciales; indicando que los grupos silanol actúan como centros nucleantes, y promueven la RH de los materiales.

Capítulo 6 “Entalpía isostérica de adsorción sistemas: SBA-15/CO₂ y SBA-15/CH₄”

Sinopsis

En este capítulo se presenta el comportamiento de la entalpía isostérica de adsorción de los gases CO₂ y CH₄, en función de la cantidad adsorbida, para los materiales SBA-15 reportados en los capítulos 4 y 5. Los resultados muestran que en los sistemas SBA-15/CH₄ la entalpía es constante, consecuencia de una nula sensibilidad a los cambios en las propiedades texturales y químicas de los materiales SBA-15. Por otro lado, en los sistemas SBA-15/CO₂ el valor de la entalpía es afectado por el tamaño de poro y la concentración de silanoles superficiales (α_{OH}).

Introducción

El valor de $\Delta_{ads}\dot{h}$ representa una medida de la energía de interacción en los sistemas adsorbato-adsorbente, como se mencionó en el capítulo 2. Su comportamiento depende de la composición química de ambas fases, *i.e.*, para el sólido de la variedad de especies químicas en la superficie, así como propiedades texturales y morfológicas de cada material. De esta manera, este comportamiento es único para cada sistema y hasta la fecha no ha sido posible predecirlo *a priori* mediante simulaciones o modelos teóricos⁷³.

En la primera parte de este capítulo se estudia el comportamiento y se interpretan los resultados obtenidos de $\Delta_{ads}\dot{h}$ para la adsorción de CO₂ y CH₄, por separado, en los materiales SBA-15 calcinados a diferentes temperaturas, descritos en el capítulo 4. En la segunda parte se analizan los materiales sometidos a los diferentes THs, del capítulo 5. Finalmente, la discusión se centrará en los efectos que representa la concentración de grupos silanol y del tamaño de poro sobre el comportamiento de $\Delta_{ads}\dot{h}$, lo cual, hasta nuestro conocimiento, no ha sido abordado de manera conjunta, y ayudaría a comprender de mejor manera la etapa inicial del proceso de adsorción.

6.1 Sistema: SBA-15/CO₂

6.1.1 Isotermas de adsorción de CO₂ en materiales SBA-15 calcinados a diferentes temperaturas

En la Figura 6.1 se presentan las isotermas de adsorción de CO₂ a 263 K para los materiales SBA-15 sometidos a distintas TC. Se observa como la cantidad adsorbida de CO₂, en todo el intervalo de presión, disminuye al incrementar la TC; comportamiento que puede atribuirse, principalmente, a la disminución de los parámetros texturales de los materiales (ver Tabla 6.1). Sin embargo, la energía de interacción del CO₂ con el sólido en cada caso debe tener distintas

contribuciones como consecuencia de las modificaciones químico-superficiales, ocasionadas por las distintas TCs. Estos cambios energéticos no son posibles de apreciar a través de las isothermas de adsorción, sino con el comportamiento de la $\Delta_{\text{ads}}\dot{h}$. Un comportamiento similar se obtiene para las isothermas correspondientes a las temperaturas de adsorción de 268 y 273 K (los cuales no se muestran).

Cabe señalar que la capacidad máxima adsorbida de CO_2 no se alcanza en ninguno de los casos, debido a que a las temperaturas empleadas las presiones de saturación $\{(T=263 \text{ K}, P_0 = 19782 \text{ Torr}), (T= 268 \text{ K}, P_0 = 22752 \text{ Torr}), (T= 268 \text{ K}, P_0 = 26037 \text{ Torr})\}$ están muy por encima de la presión de 760 Torr implementada. (Datos obtenidos del NIST, webbook en el cual se calculan por medio de la ecuación de estado presentadas en ⁹⁶).

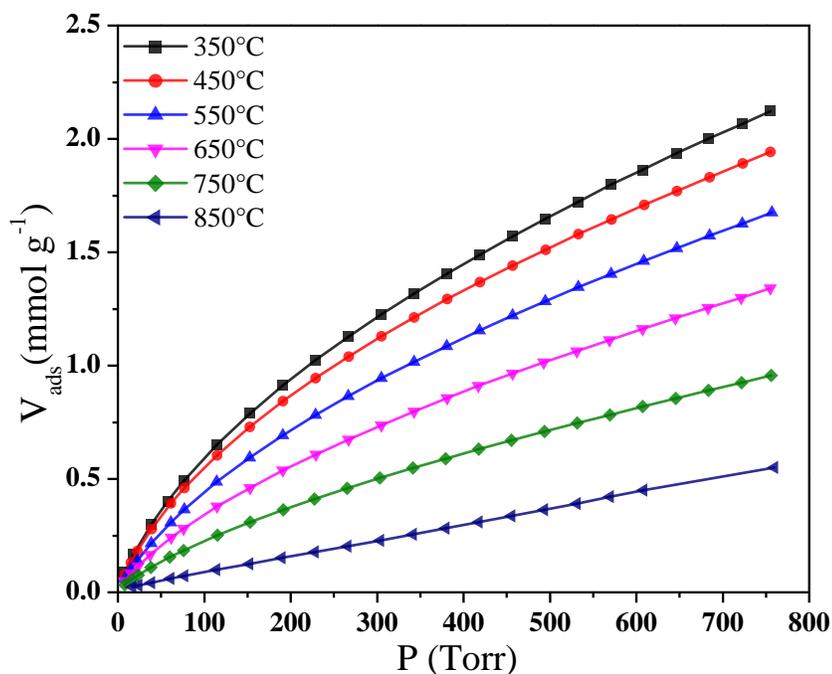


Figura 6.1 Isothermas de adsorción de CO_2 a 263 K de los materiales SBA-15 calcinados a distintas temperaturas.

6.1.2 Entalpía isostérica de CO_2 en materiales SBA-15 calcinados a diferentes temperaturas

De acuerdo a lo mencionado en el capítulo 2, es necesario contar con las isothermas de adsorción, a diferentes temperaturas, para llevar a cabo el cálculo de $\Delta_{\text{ads}}\dot{h}$, a continuación se describe con detalle su cálculo para el material calcinado a 350 °C.

En la Figura 6.2(a) se presentan las tres isothermas de adsorción de CO_2 (263, 268 y 273 K) del material 350 °C, y en 6.2(b) sus correspondientes transformaciones: $\ln P$ vs. T^{-1} , cuya

construcción se realiza considerando cortes respecto a cantidades adsorbidas constantes (nótese las líneas horizontales en la Figura 6.2(a) correspondientes a n_a de 0.30 y 0.60 mmol), cada línea debe intersectar a las tres isotermas en valores de P específicos. Es importante considerar que la isoterma obtenida a mayor temperatura marca el valor máximo del intervalo de adsorción que puede ser analizado por este método, al presentar el valor más bajo de adsorción total en la máxima presión analizada. En el ejemplo de la Figura 6.2 el valor máximo de n_a lo proporciona la isoterma a 273 K.

En la Figura 6.2(b) se muestra cómo se relaciona la pendiente de la transformación $\ln P$ vs. T^{-1} con el valor de $\Delta_{ads}\dot{h}$ para una cantidad adsorbida de 0.30; además de ejemplificar como se puede realizar esta transformación a diferentes cantidades adsorbidas constantes (n , mmol/g). De esta manera, el valor de la pendiente puede cambiar según la cantidad adsorbida, dando como resultado un valor de $\Delta_{ads}\dot{h}$ diferente. Mediante esta metodología se obtiene $\Delta_{ads}\dot{h}$ en función de cantidad adsorbida para cada uno de los materiales.

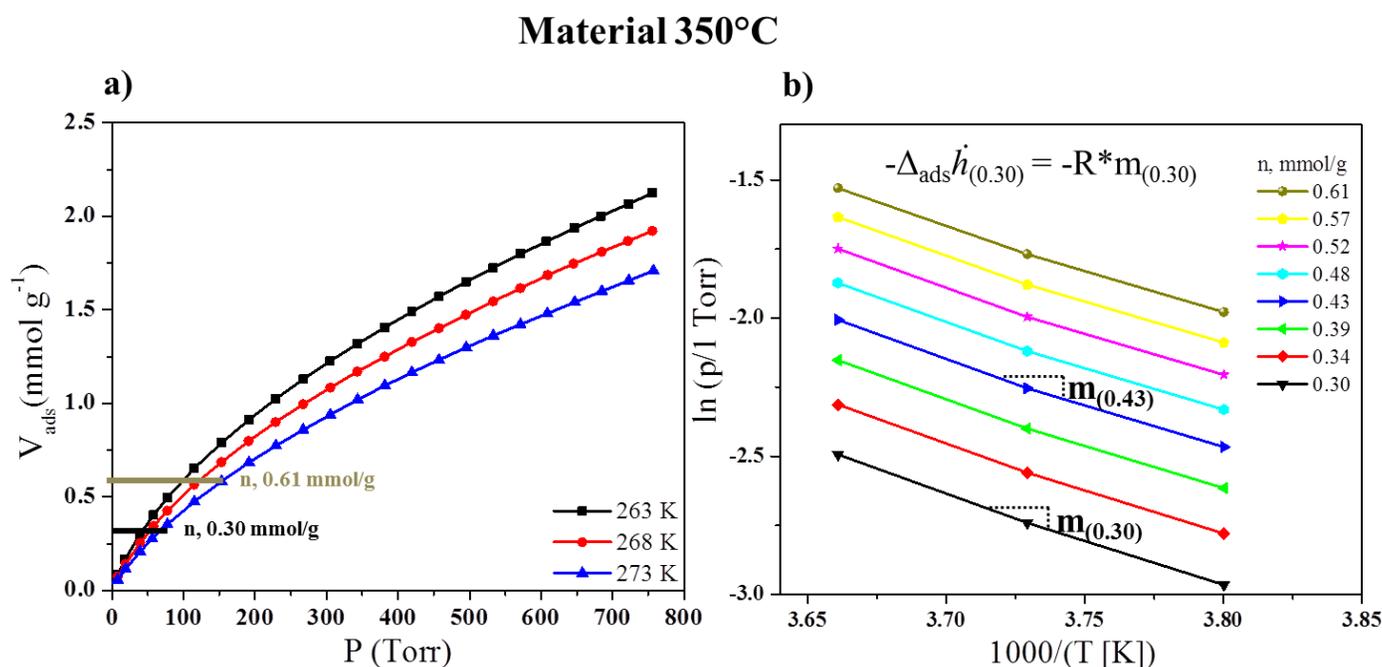


Figura 6.2 (a) Isotermas de adsorción de CO₂ a tres temperaturas distintas para el material calcinado a 350 °C, se muestran dos cortes a cantidad adsorbida constante; (b) transformación $\ln(P/1 \text{ Torr})$ vs $1000/(T [K])$ a distintas cantidades adsorbidas constantes, las pendientes de estas rectas se relaciona con la entalpía isostérica de adsorción al multiplicarse por $-R$, se ejemplifica el caso de la cantidad adsorbida constante de 0.30 mmol/g. Como consecuencia del factor 1000 en el eje $1/T$ el valor obtenido está en unidades de kJ por mol.

En la Figura 6.3 presenta el comportamiento de $\Delta_{\text{ads}}\tilde{h}$ de CO_2 en función de la cantidad adsorbida para cada uno los materiales SBA-15 sometidos a distintas TC. En todos los casos se observa una disminución de $\Delta_{\text{ads}}\tilde{h}$ conforme aumenta la cantidad adsorbida de CO_2 , aspecto asociado con interacciones sobre superficies heterogéneas.⁷³

La magnitud de $\Delta_{\text{ads}}\tilde{h}$ en la muestra calcinada a 350 °C es mayor en comparación con las muestras calcinadas a mayores temperaturas, en todo el intervalo de cubrimiento. La interpretación de este resultado puede ser complejo debido a que los cambios energéticos pueden deberse a modificaciones en las propiedades texturales y en las cantidades de grupos silanol, ver Tabla 6.1. Por ejemplo, la disminución en el tamaño de poro, consecuencia de la sinterización del material al elevar las TCs, debería producir un aumento en la interacción adsorbato-adsorbente, de acuerdo a las ideas clásicas de la adsorción, sin embargo, en la Figura 6.3 no se hace evidente este aspecto, *i.e.* se observa una disminución de la misma. Para explicar este comportamiento, es necesario considerar que las muestras presentan diferentes concentraciones de grupos silanol, así como volúmenes de microporos. De acuerdo con esto, puede decirse que el comportamiento de las $\Delta_{\text{ads}}\tilde{h}$ reflejan principalmente las interacciones del CO_2 con los microporos de las muestras y con los grupos silanol; sin observarse efectos debidos al tamaño de los mesoporos.

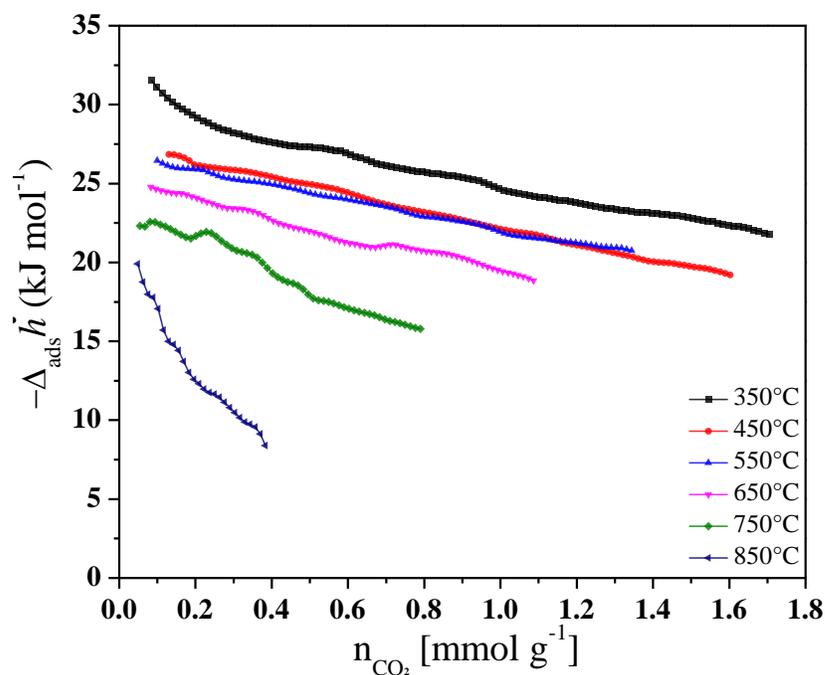


Figura 6.3 Entalpía isostérica de adsorción de CO_2 para los material SBA-15 calcinado a diferentes temperaturas.

La $\Delta_{ads}\dot{h}$ de CO₂ a bajo recubrimiento en el caso de la muestra 350 °C, la cual presenta el mayor volumen de microporos y el menor grado de condensación (mayor concentración de silanol), no exhibe una contribución clara asociada con el llenado de microporos, sin embargo, el valor de ésta (31 kJ mol⁻¹) es mayor que la entalpía de sublimación, 26.1 kJ mol⁻¹, indicando la posible sublimación inversa^{vii} a cantidades adsorbidas menores a 0.8 mmol g⁻¹. Por otra parte, el material 850 °C, el cual no contiene microporos y exhibe el mayor grado de condensación (menor concentración de grupos silanol), presenta una disminución abrupta de $\Delta_{ads}\dot{h}$, comenzando en valores de 20 kJ mol⁻¹ (superior a la entalpía de vaporización 16.7 kJ mol⁻¹) y finalizan en valores de 8 kJ mol⁻¹, indicando una posible condensación en los pocos grupos silanol disponibles en las primeras etapas de la adsorción (cantidades adsorbidas menores a 0.1 mmol g⁻¹) y reflejando la naturaleza heterogénea en las posteriores etapas (cantidades mayores a los 0.1 mmol).

El resto de los materiales (450°C, 550°C, 650°C y 750°C) presentan microporos y tampoco es posible apreciar un cambio en la tendencia de $\Delta_{ads}\dot{h}$ a baja cantidad adsorbida, que pueda ser asociada al llenado de los éstos. Sin embargo, es posible apreciar como en todos los casos, un aumento en el grado de condensación (diminución de la concentración de silanoles) produce una disminución en la magnitud de $\Delta_{ads}\dot{h}$. Es importante aclarar que los cambios texturales y químico superficiales mencionados se dan de manera conjunta, *i.e.* no es posible discernir claramente como contribuye cada uno al cambio de la magnitud de $\Delta_{ads}\dot{h}$.

Tabla 6.1 Propiedades de los materiales SBA-15 calcinados a distintas temperaturas y parámetros de adsorción de CO₂

Muestra	a_s (m ² /g)	V_m (cm ³ g ⁻¹)	D (Å)	Grado de condensación	$-\Delta_{ads}\dot{h}$ (kJ mol ⁻¹)	V_{ads} a 760 Torr y 263 K (mmol g ⁻¹)
350°C	865	0.10	70	0.64	31.0	2.1
450°C	788	0.08	68	0.68	26.9	1.9
550°C	666	0.06	66	0.70	26.5	1.7
650°C	578	0.05	66	0.73	25.6	1.3
750°C	463	0.03	63	0.78	22.5	1.0
850°C	279	0.00	57	0.88	17.2	0.6

a_s área superficial específica; V_m volumen de microporos; **D** dimámetro medio de poro; $\Delta_{ads}\dot{h}$ entalpía isostérica de adsorción; V_{ads} volumen adsorbido. *El valor de la entalpía reportado es a una cobertura de 0.1 mmol g⁻¹

^{vii} Cambio de la fase gas a la fase sólido, contraría a la sublimación

6.2 Sistema SBA-15/CH₄

6.2.1 Isotermas de adsorción de CH₄ en materiales SBA-15 calcinados a diferentes temperaturas

En la Figura 6.4 se presentan las isotermas de adsorción de CH₄ a 263 K para los materiales SBA-15 sometidos a distintas TCs. Nuevamente la cantidad adsorbida, en todo el intervalo de presión, disminuye al incrementar la TC; comportamiento que al igual que el CO₂ podría atribuirse a la disminución del área superficial, observada en la Tabla 5.1. La capacidad máxima adsorbida de CH₄ es menor hasta en 90% que la obtenida para el CO₂ (en el caso de la isoterma a 263 K), indicando así una baja afinidad de los materiales SBA-15 por este gas. En todos los casos la adsorción parece seguir la ley de Henry, *i.e.* la cantidad adsorbida es proporcional a la presión, multiplicada por una constante ($n_{\text{metano}} = K_H \times P$).

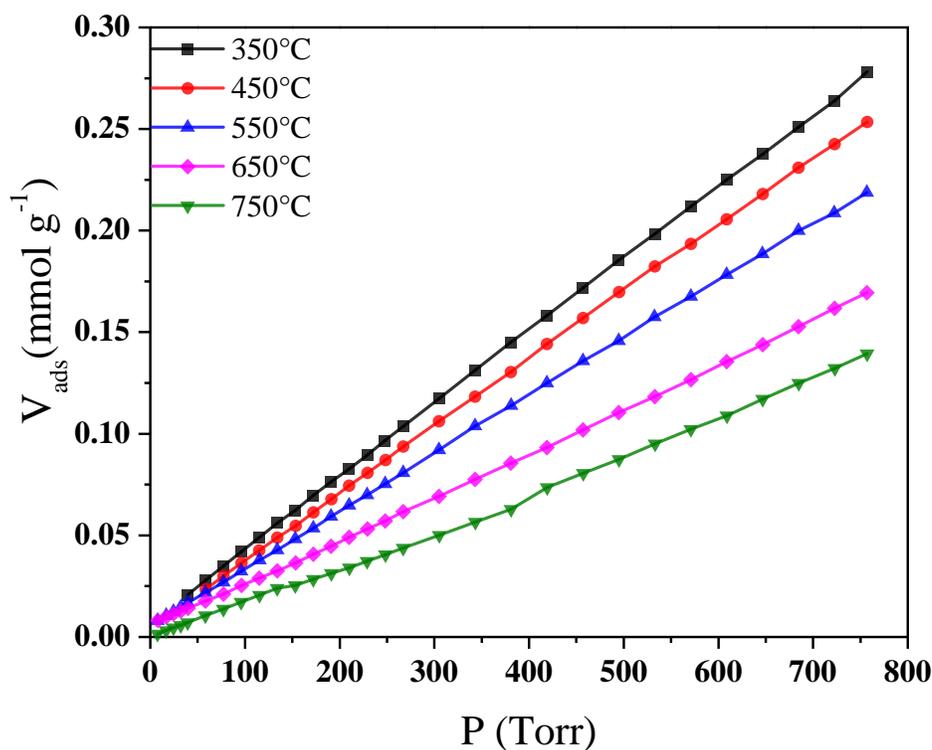


Figura 6.4 Isotermas de adsorción de CH₄ a 263 K para los materiales SBA-15 calcinados a distintas temperaturas

6.2.2 Entalpía isostérica de CH₄ en materiales SBA-15 calcinados a diferentes temperaturas

El comportamiento de la $\Delta_{\text{ads}}\bar{h}$ de CH₄ en función de la cantidad adsorbida se presenta en la Figura 6.5 se observa un valor aproximadamente igual a 10 kJ mol⁻¹ en la mayoría de los materiales con ligeras dispersiones para algunos de ellos (~1.5 kJ mol⁻¹), dicha dispersión puede estar asociada

a la incertidumbre de la técnica de obtención.⁷⁰ El valor de 10 kJ mol^{-1} está muy por debajo de la entalpía de evaporación del metano ($\Delta_{\text{eva}}H = 74.6 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$),⁹⁷ y permanece constante al aumentar la cantidad adsorbida, indicando que para el gas metano la superficie es homogénea y posiblemente la fase adsorbida no tiene propiedades distinguibles respecto a la fase gas. Por lo tanto, en el intervalo de presión analizado: 0-760 Torr, y bajo las temperaturas de análisis: 263, 268 y 273 K, la $\Delta_{\text{ads}}\dot{h}$ del sistema metano-SBA-15 no permite distinguir los cambios químicos superficiales, ni los texturales. Este resultado está correlacionado con lo reportado por *Wei-Shan Chiang et al*, en el cual concluyen que a temperaturas superiores a la crítica del metano ($T_c=190.6 \pm 0.3 \text{ K}$), en materiales de sílice, el tamaño del poro no influye en el espesor medio de la capa adsorbida de CH_4 .⁹⁸

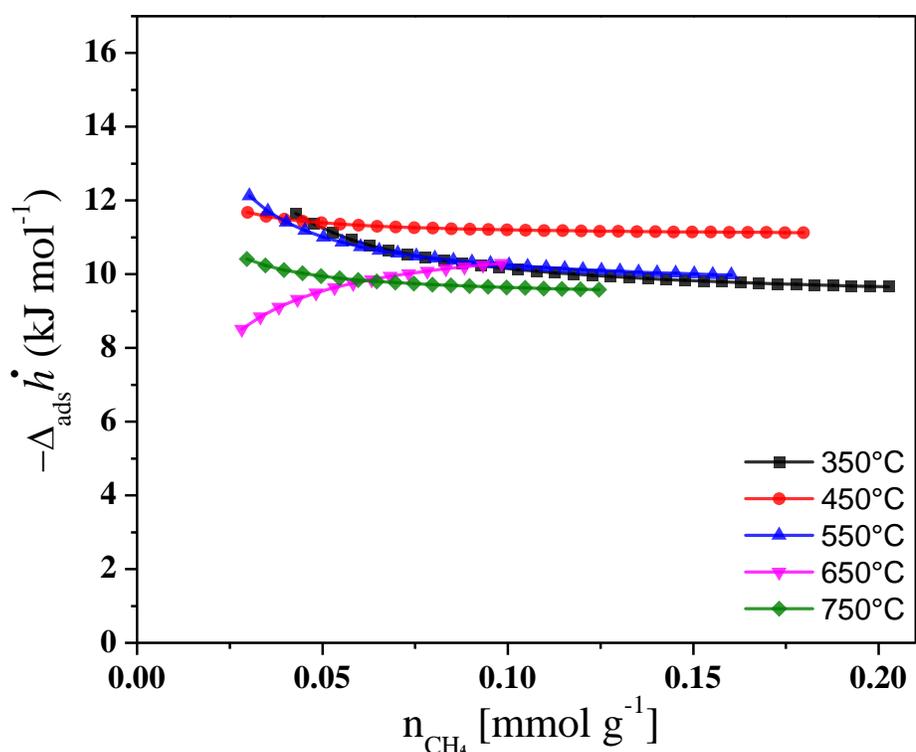


Figura 6.5 Entalpía isostérica de adsorción de CH_4 para los material SBA-15 calcinado a diferentes temperaturas.

Como se mencionó anteriormente, para cada material se calcula su respectiva constante de Henry (Tabla 6.2), los valores obtenidos son diferentes en todos los casos, lo cual no puede ser consecuencia de las interacciones con la superficie, debido a que todos presentan valores de $\Delta_{\text{ads}}\dot{h}$ aproximadamente iguales.⁷³ Por lo tanto, la variación observada en la K_H debe tener su origen en el cambio de propiedades texturales, principalmente en el área BET.

Los valores obtenidos de las constantes, al ser normalizadas con el área BET (Tabla 6.1), adquieren un valor aproximadamente constante de $4.0 \times 10^{-7} \text{ mmol m}^{-2} \text{ Torr}^{-1}$; así, la cantidad adsorbida puede calcularse como: $n_{\text{metano}} = K_{\text{Hnormalizada}} \times P \times A$, con un error menor al 5 % para estos materiales. De esta manera al ser $K_{\text{Hnormalizada}}$ una constante, el área superficial específica del material SBA-15 determina la capacidad máxima adsorbida de metano a las presiones analizadas.

Tabla 6.2 Parámetros de adsorción de CH₄ para los materiales SBA-15 calcinados a distintas temperaturas.

Muestra	V _{ads} a 760 Torr y 263 K (mmol g ⁻¹)	-Δ _{ads} ħ (kJ mol ⁻¹)	K _H (mmol g ⁻¹ Torr ⁻¹)	K _H Normalizada (mmol m ⁻² Torr ⁻¹)
350°C	0.28	10.2	0.00036	4.1 x 10 ⁻⁷
450°C	0.25	11.6	0.00033	4.2 x 10 ⁻⁷
550°C	0.22	10.2	0.00028	4.3 x 10 ⁻⁷
650°C	0.17	10.2	0.00022	3.7 x 10 ⁻⁷
750°C	0.14	9.6	0.00018	3.9 x 10 ⁻⁷

*El valor de la entalpía reportado es a una cobertura de 0.1 mmol g⁻¹. K_H = constante de Henry

Mediante el análisis de la entalpía isostérica de adsorción de CO₂ se observa que las variaciones en los materiales producen cambios energéticos de hasta 15 kJ mol⁻¹ en las interacciones CO₂-SBA-15. Por otra parte, la entalpía isostérica de adsorción de CH₄ permanece constante, 10 kJ mol⁻¹, pese a existir cambios significativos en los materiales SBA-15.

6.3 Entalpía isostérica en materiales SBA-15-RH

Una de las principales ventajas que ofrecen los materiales SBA-15 rehidroxilados (SBA-15-RH) es haber logrado controlar su cantidad de grupos hidroxilo por nanómetro cuadrado, α_{OH}, de tal forma que se obtiene materiales con diferentes diámetros de poro y aproximadamente el mismo valor de α_{OH} Tabla 6.4. Estas características deberían permitir explorar las contribuciones de adsorción debidas a cambios en la curvatura de los poros de este tipo de materiales.

6.3.1 Sistemas SBA-15-RH/CH₄

En la Figura 6.6 se muestran las isothermas de adsorción de CH₄ para el conjunto 2 (constituido por las muestras 450-0, 450-12 y 450-24). Se observa que los materiales rehidroxilados muestran una disminución en su capacidad de adsorción, lo cual también se presenta en los demás materiales rehidroxilados (no mostrados gráficamente). En la Tabla 6.3 es posible apreciar que las cantidades máximas adsorbidas presentan dicha tendencia, indicando bajas afinidades del CH₄ con superficies hidroxiladas. Este resultado corrobora que la adsorción de metano, bajo estas

condiciones de presión y temperatura, disminuye con la presencia de grupos hidroxilos superficiales de la sílice; como lo han propuesto algunos estudios teóricos^{99,100}

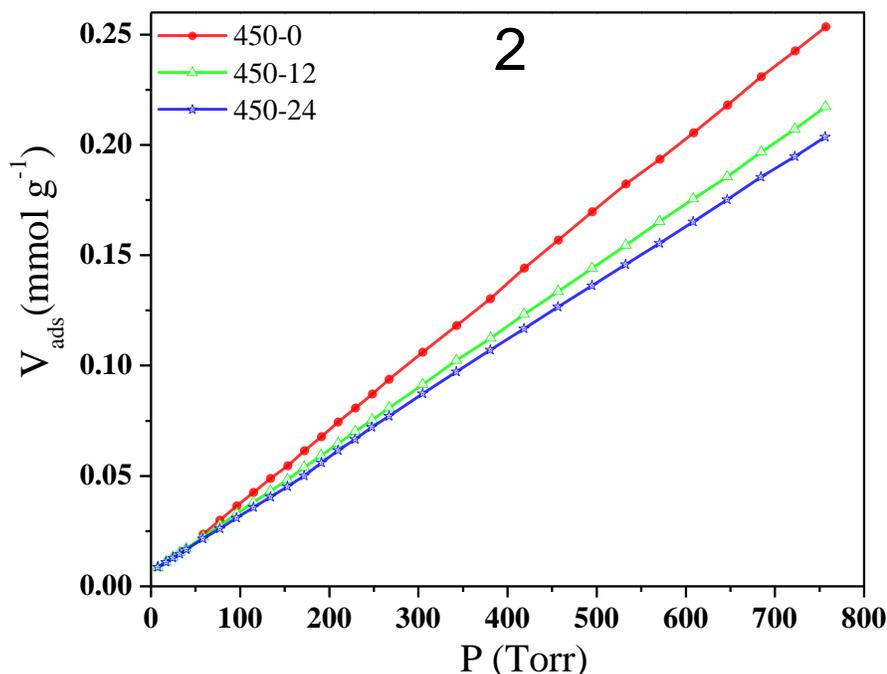


Figura 6.6 Isothermas de adsorción de CH₄ a 263 K para los materiales SBA-15 del conjunto 2: 450-0, 450-12 y 450-24. El número 2 en la gráfica enfatiza que las muestras pertenecen a este conjunto.

En la Figura 6.6 se muestra el comportamiento de la $\Delta_{ads}\hat{h}$ de CH₄ en función de cantidad adsorbida para los materiales del conjunto 2, de nuevo se observa que el valor de la entalpía adquiere un valor cercano a 10 kJ mol^{-1} , indicando la nula sensibilidad de la entalpía a los cambios en los materiales SBA-15. En la Tabla 6.3 se muestra este parámetro para los demás materiales rehidroxilados, los cuales presentan un valor próximo a 10 kJ mol^{-1} con una desviación cercana a 1.5 kJ mol^{-1} (valor a una cobertura de 0.1 mol g^{-1}).

Los resultados obtenidos para $\Delta_{ads}\hat{h}$ de metano difieren con lo reportado por Newalkar *et al.* (2 kJ mol^{-1}), sin embargo, ellos implementaron isothermas de adsorción a mayor temperaturas (303 y 323 K), obteniendo adsorciones menores a 0.11 mmol g^{-1} a 760 Torr.¹⁰¹ Bajo dichas condiciones, la incertidumbre en la obtención de las isothermas es mayor y como consecuencia se obtienen valores de $\Delta_{ads}\hat{h}$ menos confiables.¹⁰²

Tabla 6.3 Parámetros de adsorción de CH₄ para los materiales SBA-15-RH

Conjunto	Muestra	V _{ads} a 760 Torr y 263 K (mmol g ⁻¹)	-Δ _{ads} h̄ (kJ mol ⁻¹)
	350-0	0.28	11.6
1	350-12	0.20	9.3
	350-24	0.22	9.4
	450-0	0.25	11.5
2	450-12	0.22	9.3
	450-24	0.20	10.2
	550-0	0.22	11.3
3	550-12	0.19	10.9
	550-24	0.20	11.5
	650-0	0.18	10.2
4	650-12	0.17	10.1
	650-24	0.16	10.3
	750-0	0.14	9.3
5	750-12	0.14	12.0
	750-24	0.13	11.3

*El valor de la entalpía reportado es a una cobertura de 0.1 mmol g⁻¹

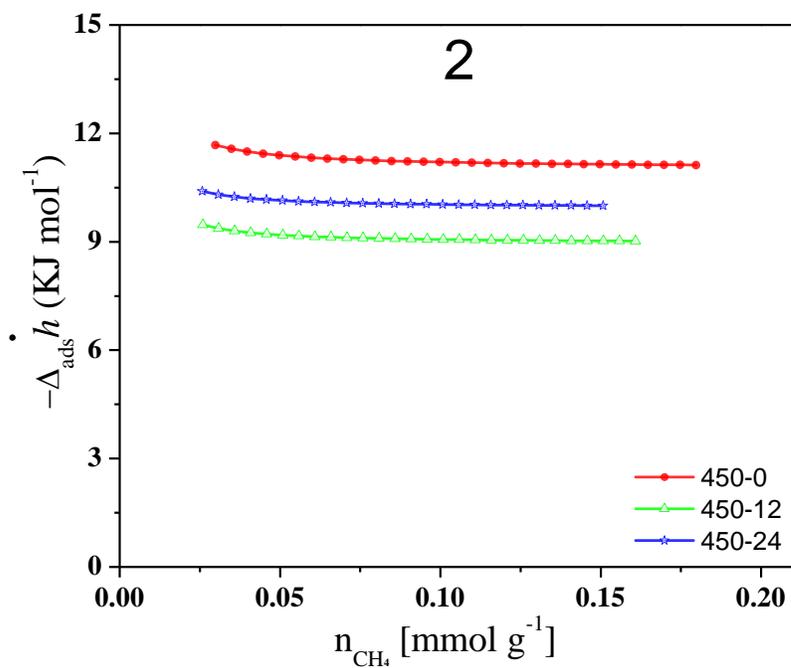


Figura 6.7 Entalpía isostérica de adsorción de CH₄ para los materiales SBA-15 del conjunto 2: 450-0, 450-12 y 450-24. El número 2 en la gráfica enfatiza que las muestras pertenecen a este conjunto.

6.3.2 Sistemas SBA-15-RH/CO₂

La Figura 6.8 muestra las isothermas de adsorción de CO₂ para los materiales del conjunto 2 (muestras calcinadas a 450 °C y rehidroxiladas a diferentes tiempos); observándose gráficamente la diferencia en el comportamiento de adsorción de CO₂, comparado con la adsorción de CH₄ (Figura 6.6). En las muestras sometidas a los THs (450-12, 450-24) se produce un incremento en la adsorción de CO₂ en todo el intervalo de presión analizado, contrario a lo observado en la adsorción de CH₄. Los cambios texturales de estos no pueden ser el origen de este incremento, ya que en estos materiales el área superficial específica (Tabla 6.4) presenta una reducción de hasta 21%, lo cual debe provocar una disminución de la capacidad adsorbida. Sin embargo, la rehidroxilación incrementa la concentración de grupos silanoles superficiales, α_{OH} en 2.1 unidades, casi duplicándola. Así, la muestra 450-24 ($\alpha_{OH} = 5.9$) presenta 16% más adsorción de CO₂ (760 Torr y 263 K) en comparación con la 450-0 ($\alpha_{OH} = 2.8$). Por lo tanto, este incremento de adsorción se debe principalmente a cambios en la energía en la interacción del gas con la superficie.

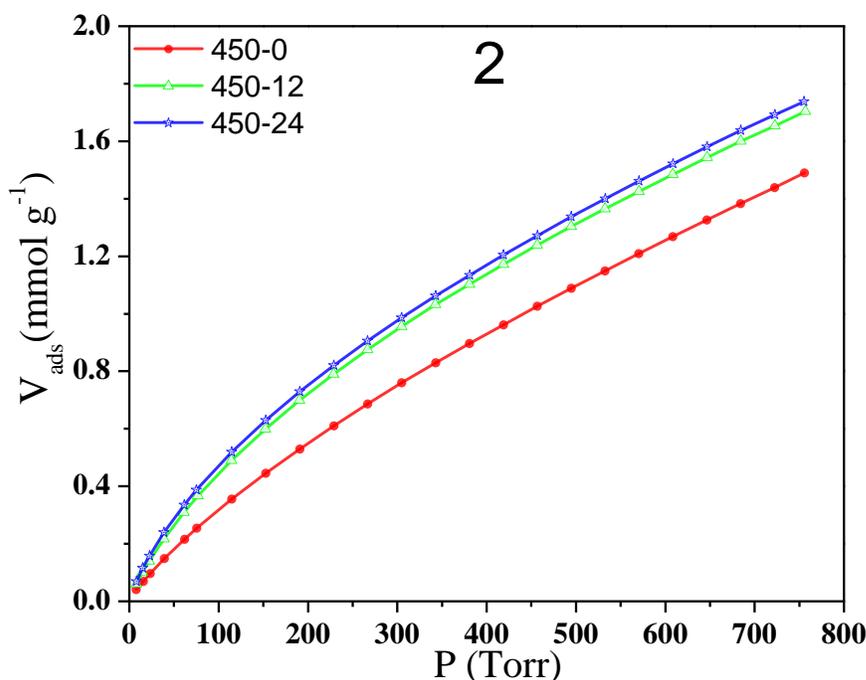


Figura 6.8 Isothermas de adsorción de CO₂ a 263 K de los materiales SBA-15 del conjunto 2. El número 2 en la gráfica enfatiza que las muestras pertenecen a este conjunto.

En la Tabla 6.4 se presentan los parámetros determinados para la adsorción de CO₂ de todos los materiales (últimas dos columnas), así como las propiedades texturales y el valor de α_{OH} para estos. Se observa que, exceptuando los materiales del conjunto 1 (los cuales presentan una disminución del 8% en la cantidad adsorbida) todos presentan un incremento en su capacidad de

adsorción de CO₂ al ser sometidos al TH. El comportamiento del conjunto 1 podría deberse a que TC de 350 °C, da como resultado un valor de α_{OH} de 4.1 (el mayor para una muestra sólo calcinada), valor próximo al máximo obtenido (~5.5), de esta manera los THs sólo producen un aumento de una unidad en α_{OH} (350-12 y 350-24), sin embargo, generan una disminución del 33% en el a_s (257 m² g⁻¹). De esta manera, la combinación de estos cambios no favorece el incremento de la adsorción de CO₂. Por otra parte, los demás materiales presentan un aumento en α_{OH} mayor a dos unidades y una disminución en el a_s menor al 22%, combinación que si produce un incremento en la adsorción de CO₂.

Tabla 6.4 Parámetros de adsorción de CO₂ y propiedades texturales de los materiales SBA-15-RH

Conjunto	Muestra	a_s (m ² /g)	V_m (cm ³ g ⁻¹)	D (Å)	α_{OH} (OH nm ⁻²)	V_{ads} a 760 Torr y 263 K (mmol g ⁻¹)	$-\Delta_{ads}\dot{h}$ (kJ mol ⁻¹)
	350-0	771	0.06	73.1	3.2	1.89	23.6
1	350-12	549	0.03	75.9	5.6	1.76	31.4
	350-24	514	0.03	75.9	5.6	1.74	28.0
	450-0	668	0.05	67.9	2.8	1.49	23.3
2	450-12	605	0.04	70.3	5.2	1.70	27.3
	450-24	527	0.03	73.1	5.9	1.74	27.0
	550-0	584	0.05	65.6	1.9	1.24	23.7
3	550-12	514	0.03	67.9	7.3	1.58	26.3
	550-24	523	0.04	67.9	6.5	1.57	27.5
	650-0	517	0.02	67.9	2.1	0.91	20.5
4	650-12	480	0.02	67.9	5.4	1.34	26.6
	650-24	447	0.02	67.9	5.5	1.35	26.8
	750-0	366	0.01	63.2	2.6	0.62	16.7
5	750-12	342	0.01	63.2	5.3	0.97	24.2
	750-24	338	0.01	63.2	5.5	1.03	24.4
	850-0	143	0.00	48.9	*	0.26	12.5
6	850-6	133	0.00	48.9	*	0.38	19.5
	850-24	134	0.00	48.9	*	0.40	21.4

*El valor de $-\Delta_{ads}\dot{h}$ reportado es a una cobertura de 0.1 mmol g⁻¹

En la Figura 6.9 se presenta el comportamiento de $\Delta_{ads}\dot{h}$ de CO₂ en función de la cantidad adsorbida para cada uno de los materiales, divididos por conjuntos. Los materiales SBA-15-RH muestran un valor de entalpía mayor, en todo el intervalo de adsorción, que sus respectivos materiales calcinados (X-0). Los microporos disminuyen con la aplicación del TH (Tabla 6.4), por lo que no pueden ser los causantes de dicho aumento.

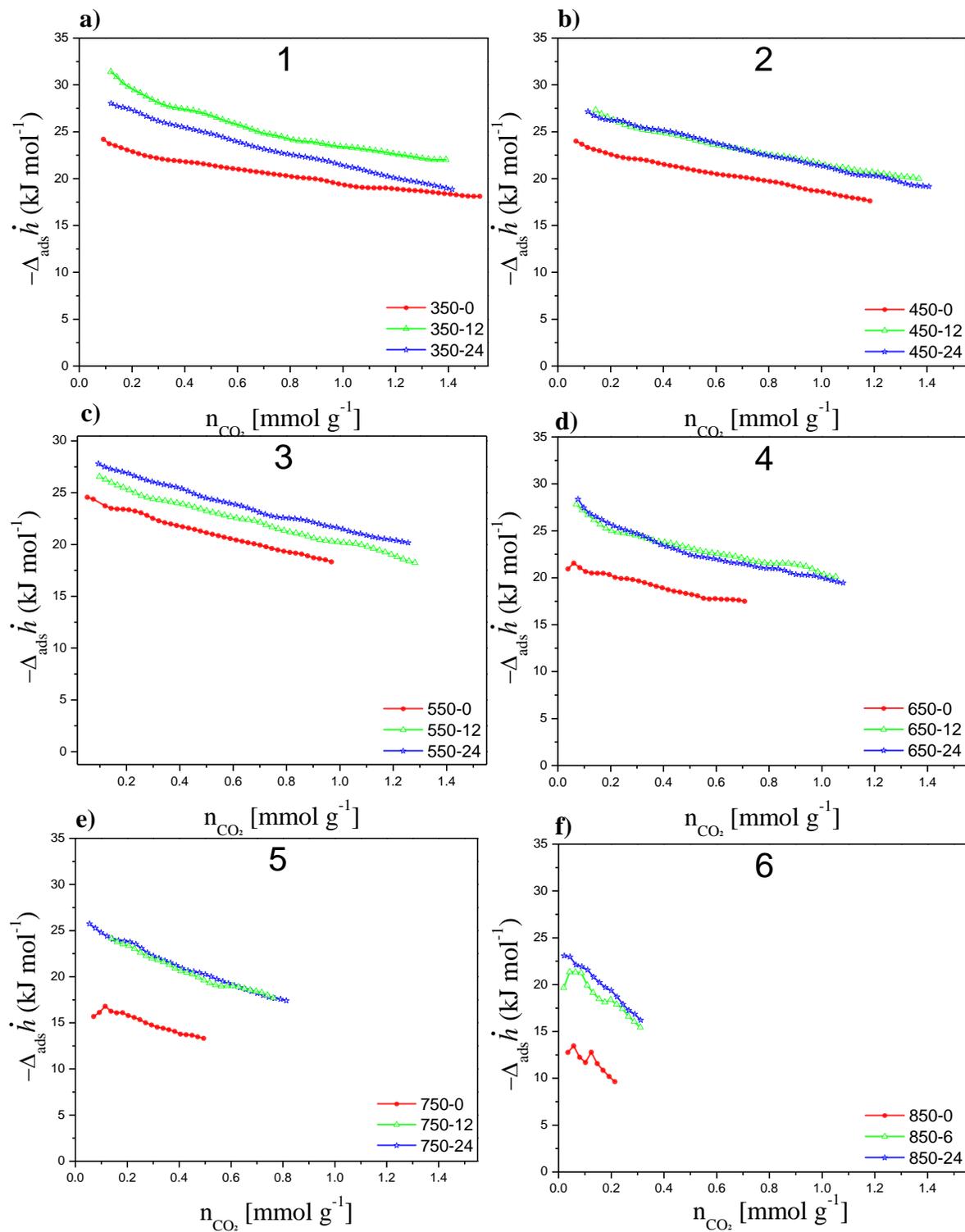


Figura 6.9 Entalpía isostérica de adsorción de CO₂ para los materiales SBA-15; a) conjunto 1, b) conjunto 2, c) conjunto 3, d) conjunto 4, e) conjunto 5 y f) conjunto 6.

Por otra parte, el valor y comportamiento de $\Delta_{\text{ads}}\dot{h}$ de CO_2 en los materiales sometidos a 12 y 24 horas de TH son similares, en cada uno de los conjuntos. Este comportamiento se correlaciona con el valor de α_{OH} , el cual presenta un incremento al aplicar 12 horas de TH y mantiene un valor similar a 24 horas. Resultado que manifiesta una relación entre ambas propiedades. De esta manera, una superficie con mayor cantidad de hidroxilos genera una interacción más energética con el CO_2 y por lo tanto conlleva a una mayor adsorción.

El valor de $\Delta_{\text{ads}}\dot{h}$ de CO_2 obtenido para los materiales del conjunto 3, junto con lo observado en el anexo A, permiten afirmar que los valores de α_{OH} reportados para los materiales 550-12 y 550-24 presentan algún error de medición, el cual no fue detectado durante su análisis. Por lo que para fines comparativos se recomienda tomar en cuenta los valores encontrados en el anexo A.

Los materiales que alcanzan un α_{OH} casi constante (~ 5.5) no presentan un valor de $\Delta_{\text{ads}}\dot{h}$ de CO_2 constante en función de la cantidad adsorbida, como se esperaba, sino que su valor decrece al aumentar ésta, indicando la presencia de superficies heterogéneas, en todos los casos. Este comportamiento podría tener su origen en la presencia de las distintas especies silanol, *i.e.* silanoles libres, geminales y vecinales, las cuales estarían presentando una energía de interacción distinta con el CO_2 .

6.4 Comportamiento de la entalpía isostérica en función de α_{OH}

En la Figura 6.10 se presenta el valor de $\Delta_{ads}\dot{h}$ de CO_2 en función de cantidad adsorbida para seis materiales con un tamaño de poro constante, 68 Å, siendo la única variable el valor de α_{OH} . Se observa que el incremento en α_{OH} produce un aumento en la $\Delta_{ads}\dot{h}$ de hasta 6 kJ mol⁻¹. De esta manera la energía de interacción del CO_2 y la superficie del SBA-15 se favorece por la presencia de grupos hidroxilos superficiales; consecuencia de un incremento de las interacciones de tipo dispersivas y cuadrupolares, además se ha propuesto la formación de un aducto^{viii} débilmente unido, $H^{\delta+} \cdots \delta^-O=C=O^{\delta-}$.¹⁰³

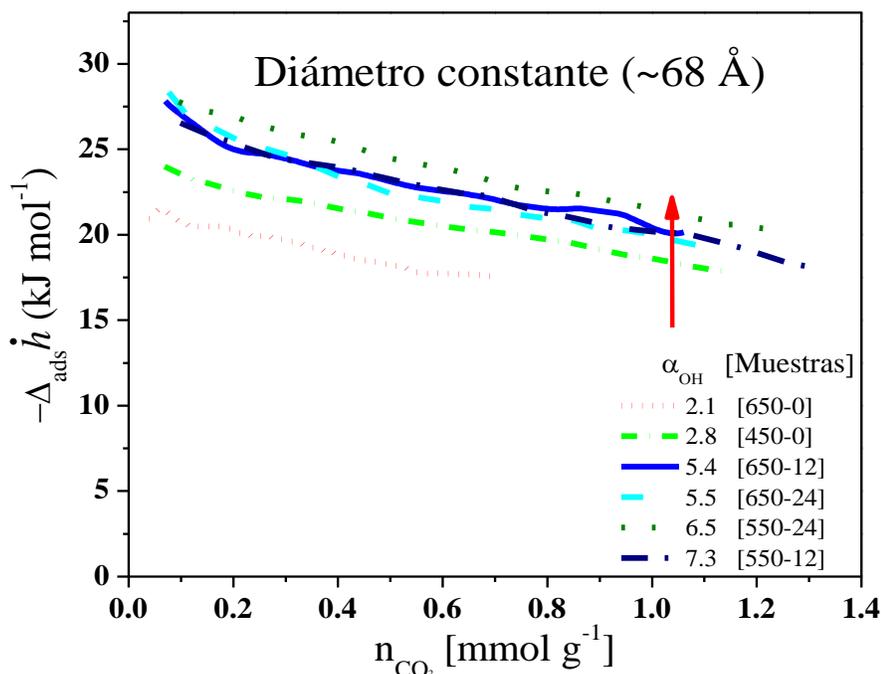


Figura 6.10 Entalpía isostérica de adsorción de CO_2 para material SBA-15-RH con diámetro de poro constante de 68 Å. La dirección de la flecha indica el incremento del valor de α_{OH} .

^{viii} Producto AB formado por la unión directa de dos moléculas A y B, sin que se produzcan cambios estructurales.

6.5 Comportamiento de la entalpía isostérica en función del radio de poro

La Figura 6.11 muestra el valor de $\Delta_{\text{ads}}\dot{h}$ de CO_2 en función de cantidad adsorbida para materiales con un mismo valor de α_{OH} (~ 5.5) y diferente tamaño medio de poro. Es importante señalar que el volumen de microporos es distinto en estas muestras, sin embargo, su contribución a $\Delta_{\text{ads}}\dot{h}$ no es clara. Por otra parte, el valor de la $\Delta_{\text{ads}}\dot{h}$ aumenta con el incremento del diámetro medio de poro, indicando que la interacción entre la superficie y el gas se desfavorecen a mayores curvaturas (menores diámetros de poro).

En la funcionalización de materiales ha sido reportado el efecto de la curvatura sobre la cantidad de grupos anclados a los materiales; los resultados indican que en el interior de los poros existe un menor anclaje debido a efectos estéricos.¹⁰⁴ De esta manera, al disminuir el tamaño de poro, se fuerza a interactuar a los grupos hidroxilos cercanos. En la siguiente sección se propone el posible origen de los comportamientos observados.

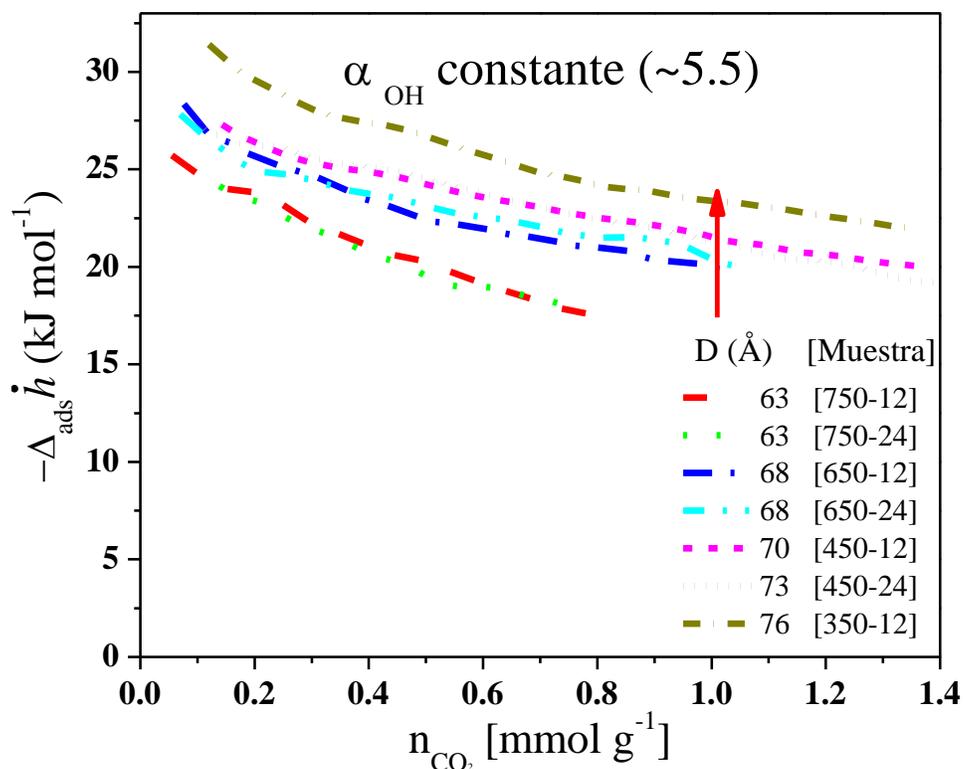


Figura 6.11 Entalpía isostérica de adsorción de CO_2 para material SBA-15-RH con un valor de $\alpha_{\text{OH}} \sim 5.5$. La dirección de la flecha indica un incremento en el diámetro de poro.

6.6 Efectos de la curvatura sobre la entalpía isostérica de adsorción en sílices

La Figura 6.12 muestra una representación esquemática de la sección transversal de tres poros cilíndricos con diferente diámetro de poro, en todos los casos, el valor de α_{OH} es constante. Bajo esta perspectiva los grupos hidroxilos por unidad de longitud son constantes, y se encuentran homogéneamente distribuidos al interior de la circunferencia. Considerando que el tamaño de los grupos hidroxilo no es afectado por la reducción del tamaño de poro, se observa cómo la distancia entre grupos hidroxilos cercanos se reduce al disminuir el diámetro del poro (de 0.54 a 0.52 u.a.).

En este trabajo el tamaño medio de poro de los materiales obtenidos presenta una reducción de 33% (de 73.1 a 48.9 Å). Considerando que la longitud de un grupo funcional Si-O-H es de 2 Å, se observaría una reducción en la distancia entre grupos hidroxilos vecinos de 4%. Este efecto favorecería la formación de puentes de hidrógeno entre grupos hidroxilos vecinos, generando en los poros de menor tamaño una mayor población de grupos silanol vecinales, la cual no es posible diferenciar de los silanoles libres mediante las técnicas implementadas^{ix}; en RMN la señal correspondiente a los silanoles libres contiene la información de las especies que están interactuando por puente de hidrógeno. Este aumento de la población de grupos silanoles vecinales produce la disminución en la energía de interacción del CO₂ con la superficie.

Estos resultados difieren a los reportados para zeolitas a las cuales se les han extraído los cationes, *i.e.* materiales microporosos ordenados de sílice, donde el tamaño de poro es menor a 10 Å. En estos la entalpía incrementa con la disminución del tamaño de los microporos¹⁰⁴, contrario a lo observado en este trabajo. Lo cual podría deberse a que estos autores no exploran la presencia de grupos silanoles, posiblemente formados durante la extracción de los cationes. Los grupos silanol impactan de manera directa a la magnitud de la $\Delta_{ads}h$, como se reporta en este trabajo.

^{ix} Ninguna técnica de caracterización permite separar las contribuciones entre grupos silanol libres y vecinales de manera cuantitativa

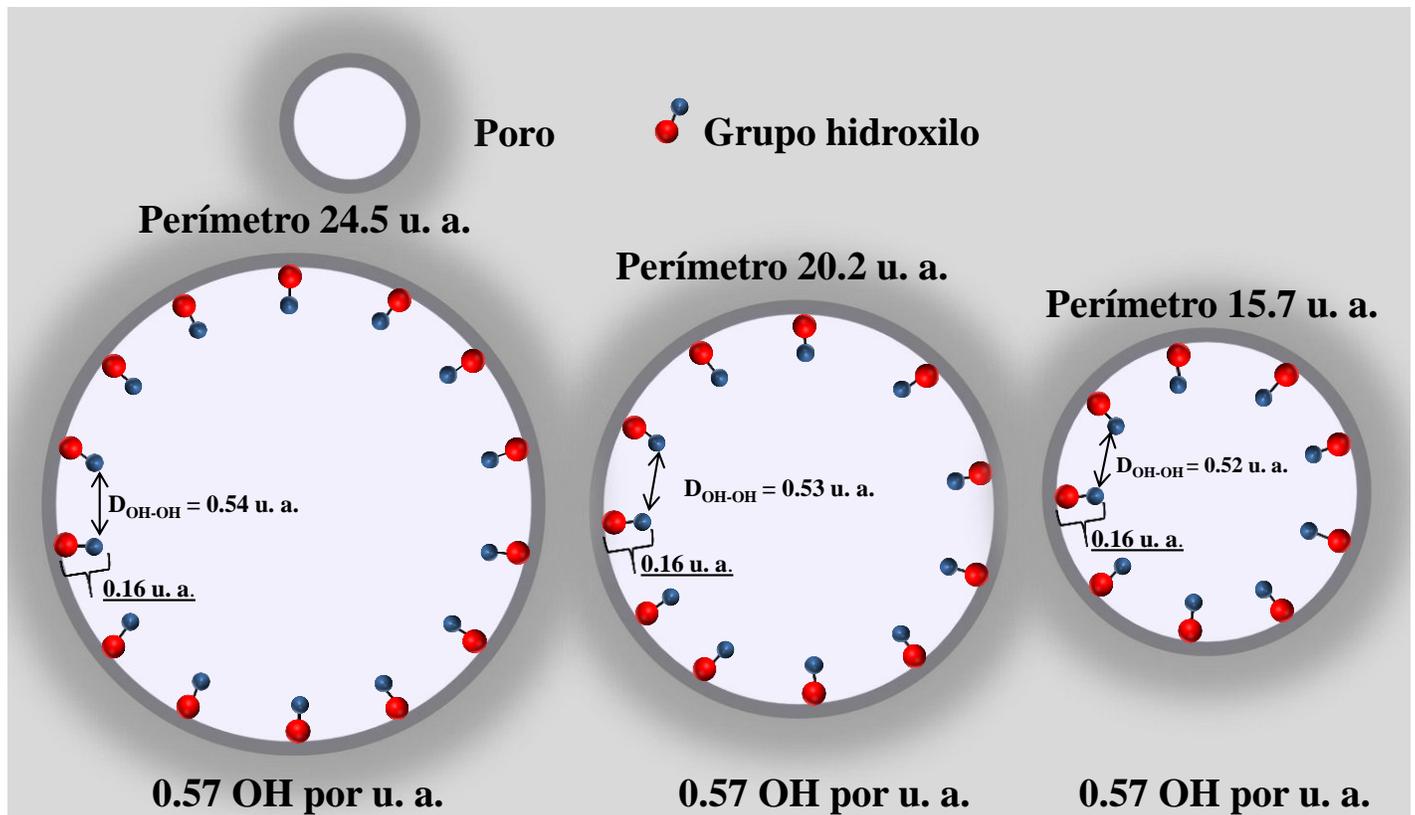


Figura 6.12 Representación de la disminución entre la distancia hidroxilo-hidroxilo para un mismo α_{OH} como consecuencia de la reducción del diámetro de poro. *u.a. hace referencia a una unidad de longitud arbitraria

6.7 Conclusiones

En el sistema SBA-15/CH₄ la $\Delta_{ads}\dot{h}$ no presenta ninguna sensibilidad a cambios en la propiedades texturales, ni químico superficiales de los materiales SBA-15. Esto como posible consecuencia de las temperaturas implementadas en su obtención, las cuales son mayores a la temperatura crítica del metano ($T > T_c$).

Por otra parte, en el sistema SBA-15/CO₂ la $\Delta_{ads}\dot{h}$ es sensible a cambios en el tamaño de poro y composición químico superficial del material SBA-15. Un aumento de la concentración de grupos silanol genera un incremento de ésta, mientras que para un material con una misma concentración de silanos por nanómetro cuadrado la reducción en el tamaño de poro produce una disminución, consecuencia de la interaccionan entre grupos hidroxilos cercanos.

Capítulo 7: Conclusiones y perspectivas

Conclusiones

El material SBA-15 presenta una reproducibilidad en sus propiedades texturales (Tamaño de poro y área superficial específica) con desviaciones estándares no mayores al 5%. La concentración de hidroxilos por nanómetro cuadrado de este material es función de la temperatura de calcinación a la que es sometido, y para una temperatura de calcinación dada presenta una desviación estándar del 10% en la concentración.

El proceso de calcinación permite disminuir de manera uniforme el tamaño de los poros de los materiales SBA-15. Este efecto se atribuye a la compactación homogénea de la matriz de sílice, originada por la pérdida de microporos y la condensación de grupos silanol. Los materiales pierden su porosidad al ser sometidos a temperaturas de calcinación de 950 °C o superiores.

El tratamiento hidrotérmico incrementa la concentración de grupos hidroxilos en la superficie de los materiales SBA-15, permitiendo tener un control de estos. Sin embargo, en materiales sometidos a temperaturas de calcinación inferiores a 550 °C el tratamiento hidrotérmico provoca una disminución del área superficial específica y un aumento del tamaño de poro; fenómeno que puede atribuirse a la dilución de la sílice. Este comportamiento indica que los grupos silanol influyen en la dilución de la sílice.

Las isothermas de adsorción de los sistemas SBA-15/CH₄ y SBA-15/CO₂ muestran como los materiales SBA-15 presenta mayor afinidad por la adsorción de dióxido de carbono que de metano. Empleando tres isothermas, obtenidas a distintas temperaturas, fue posible la obtención del comportamiento de la entalpía isostérica en función de la cantidad adsorbida para cada uno de estos sistemas.

En el intervalo de temperaturas analizado (para CH₄, $T_{empleada} > T_C = 190.6$ K) el sistema SBA-15/CH₄ presenta un entalpía isostérica constante, con un valor de 10 kJ mol⁻¹. Este comportamiento es atribuido a superficies homogéneas, sin embargo, es conocido que los materiales SBA-15 presentan cambios en su composición superficial. De esta manera, la adsorción de gas metano bajo estas condiciones no permite obtener información sobre la superficie de materiales SBA-15, ni de sus propiedades texturales.

En el sistema SBA-15/CO₂ la entalpía isostérica sí presenta una sensibilidad a las propiedades de los material SBA-15, en las condiciones de temperatura empleadas (para CO₂, $T_{empleada} < T_C = 300$ K). El valor de la entalpía isostérica aumenta con el incremento de grupos

hidroxilos. Por otra parte, para materiales SBA-15 con la misma concentración por nanómetro cuadrado de grupos silanol, la reducción del tamaño de poro disminuye la entalpía isostérica de adsorción. Esto se atribuye a que en un menor tamaño de poro se incrementa la interacción entre grupos hidroxilos vecinos. En este sistema la entalpía isostérica de adsorción resulto ser una función termodinámica sensible a los cambios en el tamaño de poros de los materiales, así como a su composición superficial.

El presente trabajo cumplió con los objetivos establecidos, de esta manera se analizó el impacto de las variables tamaño de poro y composición química superficial de la sílice SBA-15 sobre la entalpía isostérica de adsorción. Por otra parte, se consiguió analizar el comportamiento de las propiedades texturales y la concentración de grupos silanol de materiales SBA-15 al ser sometidos a distintas temperaturas de calcinación, y posteriormente a tratamientos hidrotérmicos. Los resultados obtenidos abren camino a nuevas interrogantes, algunas de las cuales son planteadas en las perspectivas.

Perspectivas

*Analizar el comportamiento de la entalpía isostérica de adsorción en otros sistemas de MMO-Si que presenten otras geometrías de poros. (¿La entalpía isostérica de adsorción puede medir la diferencia energética entre la adsorción de un gas en poros del mismo tamaño de geometría esférica respecto a los de geometría cilíndrica?)

*Obtener el comportamiento de la entalpía isostérica de adsorción a mayores coberturas para este tipo de sistemas, *i.e.* usando mayores presiones. (¿La entalpía de condensación será distinta para las diferentes combinaciones de composición química superficial y tamaño de poro?)

*Obtener la entalpía isostérica para la adsorción de otros gases sobre este tipo de materiales y comparar el comportamiento con el presentado en este trabajo. (¿La entalpía isostérica de adsorción de distintos gases complementará el análisis de grupos químicos superficial de los materiales?)

*Sintetizar MMO de una misma composición química para explorar la entalpía isostérica en esos sistemas. (¿En materiales químicamente homogéneos la entalpía isostérica de adsorción permitirá específicamente conocer los efectos de confinamiento debido al tamaño de poro?)

Capítulo 8: Referencias

- (1) Lowell, S.; Shields, J.; Thomas, M.; Thommes, M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Kluwer Academic Publishers, Netherlands. **2004**.
- (2) Françoise, R.; Jean, R.; Kenneth, S. Adsorption by Powders and Porous Solids. *Acad. Press* **1999**, 1–16.
- (3) Thommes, M.; Cychosz, K. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials: Progress and Challenges. *Adsorption* **2014**, *20* (2–3), 233–250.
- (4) Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V. Density Functional Theory Methods for Characterization of Porous Materials. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *437*, 3–32.
- (5) Whittaker, P. B.; Wang, X.; Zimmermann, W.; Regenauer-Lieb, K.; Chua, H. T. Predicting the Integral Heat of Adsorption for Gas Physisorption on Microporous and Mesoporous Adsorbents. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (16), 8350–8358.
- (6) Siperstein, F.; Gorte, R. J.; Myers, A. L. A New Calorimeter for Simultaneous Measurements of Loading and Heats of Adsorption from Gaseous Mixtures. *Langmuir* **1999**, *15* (4), 1570–1576.
- (7) Zimmermann, W.; Keller, J. U. A New Calorimeter for Simultaneous Measurement of Isotherms and Heats of Adsorption. *Thermochim. Acta* **2003**, *405* (1), 31–41.
- (8) Karavias, F.; Myers, a L. Isothermic Heats of Multicomponent Adsorption - Thermodynamics and Computer-Simulations. *Langmuir* **1991**, *7* (12), 3118–3126.
- (9) Sircar, S. Heat of Adsorption on Heterogeneous Adsorbents. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252* (3), 647–653.
- (10) Srivastava, N. C.; Eames, I. W. A Review of Adsorbents and Adsorbates in Solid Vapour Adsorption Heat Pump Systems. *Appl. Therm. Eng.* **1998**, *18* (9–10), 707–714.
- (11) Li, W.; Zhao, D. An Overview of the Synthesis of Ordered Mesoporous Materials. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (10), 943–946.
- (12) Katoh, M.; Sakamoto, K.; Kamiyamane, M.; Tomida, T. Adsorption of CO₂ on FSM-Type Mesoporous Silicas. *Chem. Sci.* **2000**, 4471–4475.
- (13) Yan, X.; Komarneni, S.; Yan, Z. CO₂ Adsorption on Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) and Amine-Modified Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) with and without Controlled Microporosity. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *390* (1), 217–224.
- (14) Zukal, A.; Shamzhy, M.; Kubů, M.; Čejka, J. The Effect of Pore Size Dimensions in Isostructural Zeolites on Carbon Dioxide Adsorption Heats. *J. CO₂ Util.* **2018**, *24*, 157–163.
- (15) Ide, M.; El-Roz, M.; De Canck, E.; Vicente, A.; Planckaert, T.; Bogaerts, T.; Van Driessche, I.; Lynen, F.; Van Speybroeck, V.; Thybault-Starzyk, F.; et al. Quantification of Silanol Sites for the Most Common Mesoporous Ordered Silicas and Organosilicas: Total versus Accessible Silanols. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (2), 642–650.

- (16) Ojeda-López, R.; Pérez-Hermosillo, I. J.; Marcos Esparza-Schulz, J.; Cervantes-Uribe, A.; Domínguez-Ortiz, A. SBA-15 Materials: Calcination Temperature Influence on Textural Properties and Total Silanol Ratio. *Adsorption* **2015**, *21* (8), 659–669.
- (17) Ojeda, M. L.; Esparza, J. M.; Campero, A.; Cordero, S.; Kornhauser, I.; Rojas, F. On Comparing BJH and NLDFT Pore-Size Distributions Determined from N₂ Sorption on SBA-15 Substrata. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (9), 1859–1866.
- (18) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, *359* (6397), 710–712.
- (19) Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63* (4), 988–992.
- (20) Hench, L. L.; West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* **1990**, *90* (1), 33–72.
- (21) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069.
- (22) Benamor, T.; Michelin, L.; Lebeau, B. B.; Marichal, C. Flash Induction Calcination: A Powerful Tool for Total Template Removal and Fine Tuning of the Hydrophobic/Hydrophilic Balance in SBA-15 Type Silica Mesoporous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *147* (1), 334–342.
- (23) Zhuravlev, L. T. Surface Characterization of Amorphous Silica a Review of Work from the Former URSS. *Colloids Surfaces a-Physicochemical Eng. Asp.* **1993**, *74* (1), 71–90.
- (24) Kumar, S.; Malik, M. M.; Purohit, R. Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials. *Mater. Today Proc.* **2017**, *4* (2), 350–357.
- (25) Kleitz, F.; Czuryzkiewicz, T.; Solovyov, L. A.; Lindén, M. X-Ray Structural Modeling and Gas Adsorption Analysis of Cagelike SBA-16 Silica Mesophases Prepared in a F127/Butanol/H₂O System. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (21), 5070–5079.
- (26) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (27), 10834–10843.
- (27) Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H.; et al. Effect of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications. *Chem. Mater.* **1994**, *6* (12), 2317–2326.
- (28) Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. Templating Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic by Polyethylene Oxide Surfactants. *Science* **1995**, *269* (5228), 1242–1244.
- (29) Romero, A. A.; Alba, M. D.; Zhou, W.; Klinowski, J. Synthesis and Characterization of the Mesoporous Silicate Molecular Sieve MCM-48. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (27), 5294–5300.

- (30) Anderson, M. W. Simplified Description of MCM-48. *Zeolites* **1997**, *19* (4), 220–227.
- (31) Boissiere, C.; Larbot, A.; Van der Lee, A.; Kooyman, P. J.; Prouzet, E. A New Synthesis of Mesoporous MSU-X Silica Controlled by a Two-Step Pathway. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (10), 2902–2913.
- (32) Chen, A.; Yu, Y. Y.; Lv, H.; Zhang, Y.; Xing, T.; Yu, Y. Y. Synthesis of Hollow Mesoporous Silica Spheres and Carambola-like Silica Materials with a Novel Resin Sphere as Template. *Mater. Lett.* **2014**, *135*, 43–46.
- (33) Liu, B.; Han, L.; Che, S. Formation of Enantiomeric Impeller-like Helical Architectures by DNA Self-Assembly and Silica Mineralization. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (4), 923–927.
- (34) Vera-Robles, L. I.; González-Gracida, J.; Hernández-Gordillo, A.; Campero, A. Using the M13 Phage as a Biotemplate to Create Mesoporous Structures Decorated with Gold and Platinum Nanoparticles. *Langmuir* **2015**, *31* (33), 9188–9197.
- (35) Hernández-Gordillo, A.; Hernández-Arana, A.; Campero, A.; Vera-Robles, L. I. Biomimetic Sol-Gel Synthesis of TiO₂ and SiO₂ Nanostructures. *Langmuir* **2014**, *30* (14), 4084–4093.
- (36) Wan, Y.; Zhao, D. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (7), 2821–2860.
- (37) Zhao, D.; Sun, J.; Li, Q.; Stucky, G. D. Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (2), 275–279.
- (38) Naik, S. P.; Elangovan, S. P.; Okubo, T.; Sokolov, I. Morphology Control of Mesoporous Silica Particles. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (30), 11168–11173.
- (39) Li, B.; Pei, X.; Wang, S.; Chen, Y.; Zhang, M.; Li, Y.; Yang, Y. Formation of Hollow Mesoporous Silica Nanoworm with Two Holes at the Terminals. *Nanotechnology* **2010**, *21* (2), 1–8.
- (40) Chen, Y.; Li, Y.; Zhuang, W.; Li, J.; Wang, S.; Li, B.; Yang, Y. Formation of Silica Nanotubes with Spring-like Pore Channels in the Walls. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *127* (3), 426–432.
- (41) Shi, Y.; Wan, Y.; Zhao, D. Ordered Mesoporous Non-Oxide Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 3854.
- (42) Vansant, E. F.; Voort, P. Van Der; Vrancken, K. C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface, ELSEVIER, Netherlands. **1995**.
- (43) Ojeda-López, R.; Pérez-Hermosillo, I. J.; Esparza-Schulz, J. M.; Domínguez-Ortiz, A. Efecto de La Temperatura de Calcinación Sobre La Concentración de Grupos Silanoles En Superficies de SiO₂ (SBA-15). *Av. en Quim.* **2014**, *9* (1), 21–28.
- (44) Kleitz, F.; Yang, C. M.; Thommes, M. Structural Characterization and Systematic Gas Adsorption Studies on a Series of Novel Ordered Mesoporous Silica Materials with 3D Cubic Ia-3d Structure (KIT-6). *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *165*, 161–164.
- (45) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (5), 1147–1160.
- (46) Hamoudi, S.; Belkacemi, K. Cubic Mesoporous Silica with Tailored Large Pores. *J. Porous*

Mater. **2004**, *11* (1), 47–54.

- (47) Kleitz, F.; Bérubé, F.; Guillet-Nicolas, R.; Yang, C. M.; Thommes, M. Probing Adsorption, Pore Condensation, and Hysteresis Behavior of Pure Fluids in Three-Dimensional Cubic Mesoporous KIT-6 Silica. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (20), 9344–9355.
- (48) Galarneau, A.; Nader, M.; Guenneau, F.; Di Renzo, F.; Gedeon, A. Understanding the Stability in Water of Mesoporous SBA-15 and M CM-41. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (23), 8268–8277.
- (49) Zhang, F.; Yan, Y.; Yang, H.; Meng, Y.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. Understanding Effect of Wall Structure on the Hydrothermal Stability of Mesostructured Silica SBA-15. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8723–8732.
- (50) Kleitz, F.; Kim, T. W.; Ryoo, R. Phase Domain of the Cubic Im3m Mesoporous Silica in the EO 106PO70EO106-Butanol-H₂O System. *Langmuir* **2006**, *22* (1), 440–445.
- (51) Sakamoto, Y.; Kaneda, M.; Terasaki, O.; Zhao, D. Y.; Kim, J. M.; Stucky, G.; Shin, H. J.; Ryoo, R. Direct Imaging of the Pores and Cages of Three-Dimensional Mesoporous Materials. *Nature* **2000**, *408* (6811), 449–453.
- (52) Zhao, D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* **1998**, *279* (5350), 548–552.
- (53) Alam, S.; Selatan, S. P.; Pinang, P. A Review : Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15 , Types , Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production. *Am. J. Appl. Sci.* **2010**, *7* (12), 1579–1586.
- (54) Satu, E.; Root, A.; Peussa, M.; Niinistö, L. Determination of the Hydroxyl Group Content in Silica by Thermogravimetry and a Comparison with ¹H MAS NMR Results. *Thermochim. Acta* **2001**, *379* (1–2), 201–212.
- (55) Gallas, J. P.; Goupil, J. M.; Vimont, A.; Lavalley, J. C.; Gil, B.; Gilson, J. P.; Miserque, O. Quantification of Water and Silanol Species on Various Silicas by Coupling IR Spectroscopy and In-Situ Thermogravimetry. *Langmuir* **2009**, *25* (10), 5825–5834.
- (56) Zhuravlev, L. T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173*, 1–38.
- (57) Iler, R. K. The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., USA. **1955**.
- (58) Robert, O. F.; Jack, J. R. The Solubility of Amorphous Silica in Water at High Temperatures and High Pressures. *Am. Mineral.* **1977**, *62*, 1052–1056.
- (59) Macomber, R. S. A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy, A Wiley - Interscience Publication, USA. **1988**.
- (60) Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. Is the Bet Equation Applicable to Microporous Adsorbents? *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49–56.
- (61) Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. Density Functional Theory of Adsorption in Spherical Cavities and Pore Size Characterization of Templated Nanoporous Silicas with Cubic and Three-Dimensional Hexagonal Structures. *Langmuir* **2002**, *18* (5), 1550–1560.

- (62) Ravikovitch, P.; Vishnyakov, A.; Russo, R.; Neimark, A. Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N₂, Ar, and CO₂ Adsorption Isotherms. *Langmuir* **2000**, *16* (16), 2311–2320.
- (63) Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. Density Functional Theory Model of Adsorption on Amorphous and Microporous Silica Materials. *Langmuir* **2006**, *22* (26), 11171–11179.
- (64) Levine, I. N. Fisicoquímica Vol. 1, Mc Graw Hill, Madrid, España. **2004**.
- (65) Thommes, M.; Kohn, R.; Froba, M. Characterization of Mesoporous Solids: Pore Condensation and Sorption Hysteresis Phenomena in Mesoporous Molecular Sieves. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *142*, 1695–1702.
- (66) Sircar, S. Excess Properties and Thermodynamics of Multicomponent Gas Adsorption. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1985**, *81* (7), 1527–1540.
- (67) Myers, a. L. Thermodynamics of Adsorption in Porous Materials. *AIChE J.* **2002**, *48* (1), 145–160.
- (68) Chakraborty, A.; Saha, B. B.; Koyama, S.; Ng, K. C. On the Thermodynamic Modeling of the Isothermic Heat of Adsorption and Comparison with Experiments. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (17), 2004–2007.
- (69) Dunne, J. A.; Mariwala, R.; Rao, M.; Sircar, S.; Gorte, R. J.; Myers, A. L. Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 1. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on Silicalite. *Langmuir* **1996**, *12* (24), 5888–5895.
- (70) Shen, D.; Bülow, M.; Siperstein, F.; Engelhard, M.; Myers, A. L. Comparison of Experimental Techniques for Measuring Isothermic Heat of Adsorption. *Adsorption* **2000**, *6* (4), 275–286.
- (71) Cao, D. V.; Products, S. S. A.; Boulevard, H. Temperature Dependence of the Isothermic Heat of Adsorption. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2001**, *19* (10), 887–894.
- (72) Llewellyn, P. L.; Maurin, G.; Poyet, T.; Dufau, N.; Denoyel, R.; Rouquerol, F. Do the Differential Enthalpies of Adsorption Vary between 77 K and 302 K? An Experimental Case Study of Argon and Nitrogen on Two Faujasite Type Zeolites. *Adsorption* **2005**, *11*, 73–78.
- (73) Sircar, S.; Cao, D. V. Heat of Adsorption. *Chem. Eng. Technol.* **2002**, *25* (10), 945–948.
- (74) Mohr, R.; Rao, M. B. Isothermic Heat of Adsorption: Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (31), 6539–6546.
- (75) Shen, D.; Bülow, M. Isothermic Study of Sorption Thermodynamics of Single Gases and Multi-Component Mixtures on Microporous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *22*, 237–249.
- (76) Rosario, H. H.; Gelacio, A. A. Calores Isostéricos de Adsorción de CO₂ En Zeolitas Naturales Mexicanas. *Rev. la Soc. Química México* **2002**, *46* (2), 109–114.
- (77) Corona, L.; Hernández, M. A.; Rojas, F.; Asomoza, M.; Portillo, R.; Salgado, M. A.; Salas, R. Calores de Adsorción de N-Hexano, n-Heptano, n-Octano y n-Nonano En Microporos (Erionita, Clinoptilolita y SiO₂) a Bajos Grados de Cobertura. *Soc. Mex. Cienc. y Tecnol. Superf. y Mater.* **2009**, *22* (3), 38–43.

- (78) Mitropoulos, A. C. The Kelvin Equation. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *317*, 643–648.
- (79) Thommes, M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chemie-Ingenieur-Technik* **2010**, *82* (7), 1059–1073.
- (80) Grosman, A.; Ortega, C. Capillary Condensation in Porous Materials. Hysteresis and Interaction Mechanism without Pore Blocking/Percolation Process. *Langmuir* **2008**, *24* (8), 3977–3986.
- (81) Ponce, M.; Munguía, L.; Esparza, M.; Kornhauser, I.; Rojas, F. On Scrutinizing the Classical Polanyi Adsorption Potential Theory for Vapour Uptake Occurring in the Mesopores of Curved Shapes. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2011**, *29* (6), 585–594.
- (82) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.; Chmelka, B.; Stucky, G. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* **1998**, *279* (5350), 548–552.
- (83) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (24), 6024–6036.
- (84) Guo, W.; Li, X.; Zhao, X. S. Understanding the Hydrothermal Stability of Large-Pore Periodic Mesoporous Organosilicas and Pure Silicas. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *93* (1–3), 285–293.
- (85) Esparza, J. M.; Ojeda, M. L.; Campero, A.; Domínguez, A.; Kornhauser, I.; Rojas, F.; Vidales, A. M.; López, R. H.; Zgrablich, G. N₂ Sorption Scanning Behavior of SBA-15 Porous Substrates. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, *241* (1–3), 35–45.
- (86) Grosman, A.; Ortega, C. Nature of Capillary Condensation and Evaporation Processes in Ordered Porous Materials. *Langmuir* **2005**, *21* (23), 10515–10521.
- (87) Linse, P. Micellization of Poly (Ethylene Oxide) -Poly (Propylene Oxide) Block Copolymer in Aqueous Solution : Effect of Polymer Impurities. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2685–2693.
- (88) Collins, K. E.; De Camargo, V. R.; Dimiras, A. B.; Menezes, D. T. C.; Da Silva, P. A.; Collins, C. H. Physisorbed Water Layer Formation on Fully Hydroxylated Mesoporous Silicas. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *291* (2), 353–360.
- (89) Reyna, O. L. Especiación de Grupos Silanoles En La Superficie de Materiales SBA-15 (Maestría), Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Iztapalapa, CDMX. **2014**.
- (90) Cassiers, K.; Linsen, T.; Mathieu, M.; Benjelloun, M.; Schrijnemakers, K.; Van Der Voort, P.; Cool, P.; Vansant, E. F. A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (5), 2317–2324.
- (91) Celer, E. B.; Kruk, M.; Zuzek, Y.; Jaroniec, M. Hydrothermal Stability of SBA-15 and Related Ordered Mesoporous Silicas with Plugged Pores. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (27), 2824.
- (92) Grudzien, R. M.; Grabicka, B. E.; Jaroniec, M. Adsorption Studies of Thermal Stability of SBA-16 Mesoporous Silicas. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 5660–5665.

- (93) Mayanovic, R. A.; Yan, H.; Brandt, A. D.; Wang, Z.; Mandal, M.; Landskron, K.; Bassett, W. A. Mechanical and Hydrothermal Stability of Mesoporous Materials at Extreme Conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *195*, 161–166.
- (94) Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Fajula, F. True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature. *Langmuir* **2001**, *17* (26), 8328–8335.
- (95) Yuan, P.; Tan, L.; Pan, D.; Guo, Y.; Zhou, L.; Yang, J.; Zou, J.; Yu, C. A Systematic Study of Long-Range Ordered 3D-SBA-15 Materials by Electron Tomography. *New J. Chem.* **2011**, *35* (11), 2456.
- (96) Span, R.; Wagner, W. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1996**, *25* (6), 1509–1596.
- (97) Crc. STANDARD THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CHEMICAL SUBSTANCES. *CRC Handb. Chem. Phys.* **2012**, *13* (4), 5.4-5.41.
- (98) Chiang, W.-S.; Fratini, E.; Baglioni, P.; Chen, J.-H.; Liu, Y. Pore Size Effect on Methane Adsorption in Mesoporous Silica Materials Studied by Small-Angle Neutron Scattering. *Langmuir* **2016**, *32* (35), 8849–8857.
- (99) Billemon, P.; Coasne, B.; De Weireld, G. Adsorption of Carbon Dioxide, Methane, and Their Mixtures in Porous Carbons: Effect of Surface Chemistry, Water Content, and Pore Disorder. *Langmuir* **2013**, *29* (10), 3328–3338.
- (100) Sizova, A. A.; Sizov, V. V.; Brodskaya, E. N. Computer Simulation of CO₂/CH₄ Mixture Adsorption in Wet Microporous Carbons. *Colloid J.* **2015**, *77* (1), 82–90.
- (101) Newalkar, B. L.; Choudary, N. V.; Kumar, P.; Komarneni, S.; Bhat, T. S. G. Exploring the Potential of Mesoporous Silica, SBA-15, as an Adsorbent for Light Hydrocarbon Separation. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (1), 304–309.
- (102) Badalyan, A.; Pendleton, P. Analysis of Uncertainties in Manometric Gas-Adsorption Measurements. I : Propagation of Uncertainties in BET Analyses. **2003**, *19* (19), 7919–7928.
- (103) Roque-Malherbe, R.; Polanco-Estrella, R.; Marquez-Linares, F. Study of the Interaction between Silica Surfaces and the Carbon Dioxide Molecule. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (41), 17773–17787.
- (104) Bernardoni, F.; Kouba, M.; Fadeev, A. Y. Effect of Curvature on the Packing and Ordering of Organosilane Monolayers Supported on Solids. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (2), 382–387.

Anexo A “Estudio de la cinética de rehidroxilación del material SBA-15 calcinado a 550 °C”

Descripción del experimento

Se realizó una síntesis del material SBA-15 con el método descrito en el Capítulo 3. El material resultante fue tratado a una TC de 550 °C. El SBA-15 obtenido se dividió en 10 porciones de las cuales 9 se expusieron a diferentes tiempos de TH, como se muestra en la Figura A.1. El TH se describe en el capítulo 3.5. Las muestras fueron identificadas con las horas de tratamiento a las que fueron sometidas.

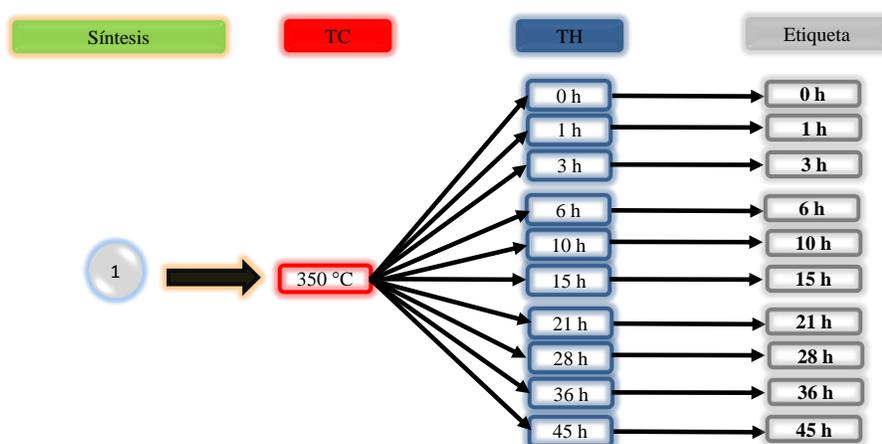


Figura A.1 Diagrama del experimento. Donde TC indica la temperatura de calcinación en grados centígrados, TH indica el tiempo de tratamiento hidrotérmico aplicado en horas.

Resultados

La Figura A.2 presenta las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de los 10 materiales SBA-15. En estas fueron realizadas a bajas presiones relativas de hasta 10^{-5} , con la finalidad de obtener información del comportamiento de los poros de menor tamaño ($2.0 \text{ nm} <$). Consecuencia del incremento en el TH las isothermas mostraron un aumento del volumen total adsorbido, un desplazamiento de los ciclos de histéresis a mayor presión relativa y una disminución de la cantidad adsorbida a bajas presiones relativas. A tiempos superiores a 28 horas el volumen total adsorbido comenzó a disminuir, sin embargo, los demás efectos siguieron presentándose.

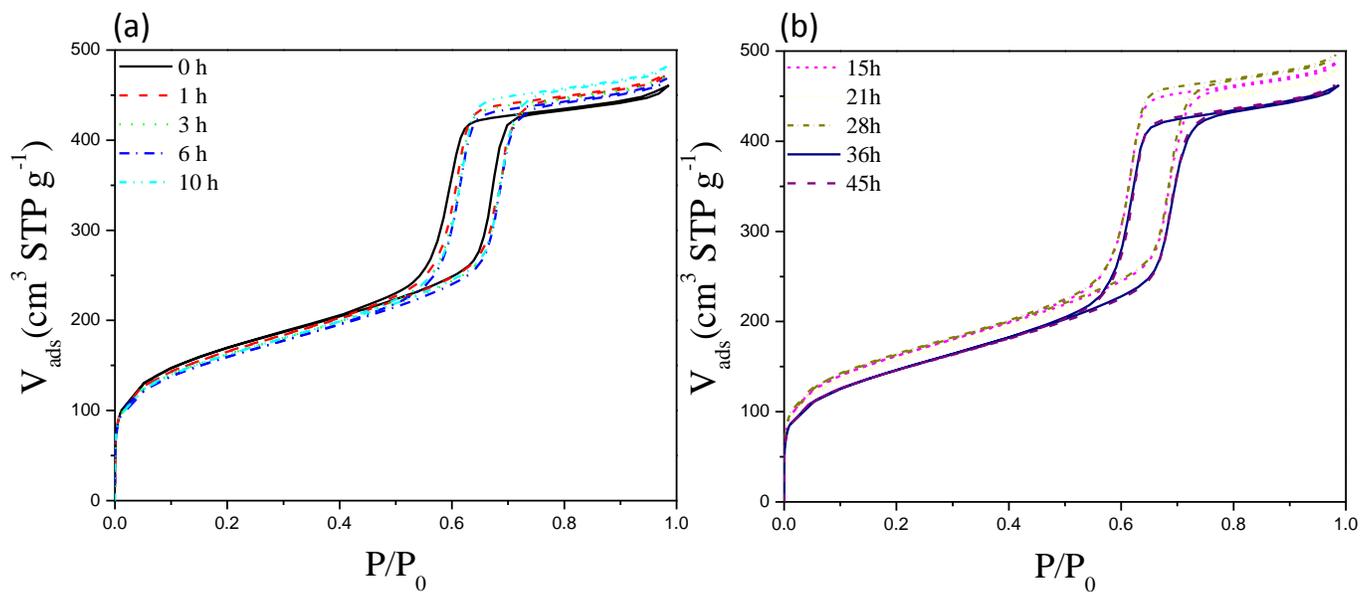


Figura A.2 Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de los 10 materiales SBA-15 sometidos al TH. (a) Los primeros cinco materiales, sin tratamiento 0 h, hasta 10 h; (b) Las muestras con tratamientos de 15 a 45 h.

La Figura A.3 muestra las FDTP de los 10 materiales SBA-15. El incremento del tiempo el TH provocó un incremento en el tamaño medio de poro de manera uniforme, produciendo que los ciclos de histéresis se observaran a mayor presión relativa. La aplicación por más tiempo del TH generó que los poros de menor tamaño disminuyeran, tanto en tamaño como en cantidad. Comportamiento que se produjo una disminución de cantidad adsorbida a bajas presiones relativas.

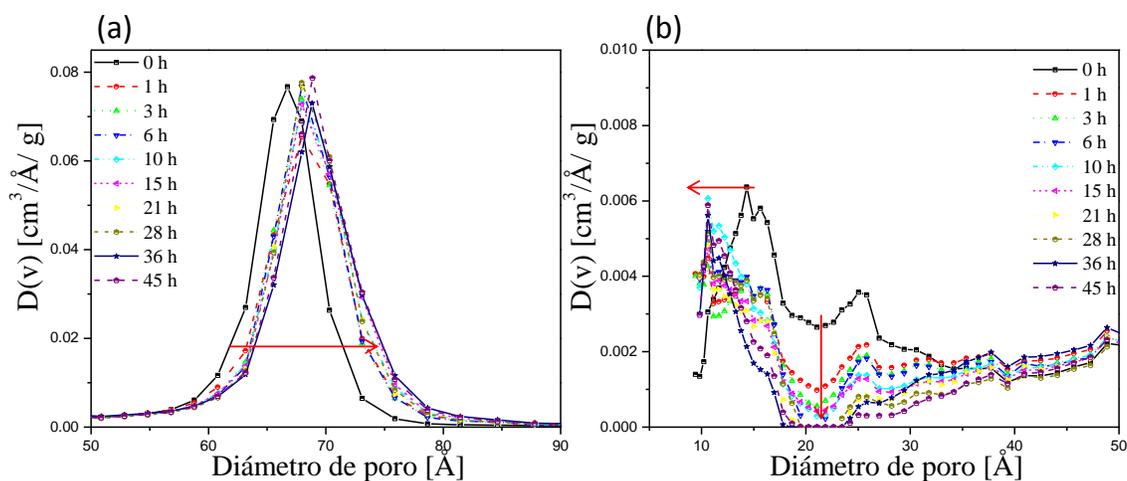


Figura A.3 Función de distribución de tamaños de poro: (a) región de 50 a 90 Å; (b) acercamiento a la región de 10 a 50 Å. Las flechas rojas indican la tendencia al incrementar el tiempo del TH.

Tabla A.1 Propiedades texturales de los materiales SBA-15 sometidos al TH

Muestra	a_s (m^2/g)	a_m (m^2/g)	V_T ($cm^3 g^{-1}$)	V_{mes} ($cm^3 g^{-1}$)	V_m ($cm^3 g^{-1}$)	D (Å)
0 h	588	94	0.71	0.67	0.04	66.7
1 h	574	84	0.74	0.70	0.04	67.9
3 h	563	81	0.73	0.69	0.04	67.9
6 h	553	79	0.73	0.69	0.04	67.9
10 h	570	81	0.75	0.71	0.04	67.9
15 h	561	78	0.76	0.72	0.04	67.9
21 h	544	79	0.74	0.71	0.04	67.9
28 h	546	78	0.74	0.70	0.04	67.9
26 h	513	74	0.72	0.68	0.03	68.8
45 h	513	70	0.72	0.69	0.03	68.9

a_s , área superficial específica; a_m , área microporos (método t-plot); V_T Volumen total de poro (medido a $p/p^0 = 0.99$); V_m volumen de microporos (estimado usando el método t-plot); V_{mes} volumen de los mesoporos ($V_T - V_m$); **D** diámetro medio de poro (usando el modelo: NLDFT curva de adsorción).

La Tabla A.1 muestra las propiedades texturales de los materiales. El comportamiento general observado fue similar a la de los materiales presentados en el capítulo 5, *i.e.* un incremento del tiempo del TH produce una disminución de a_s y V_m , y un incremento de **D** y V_T . Sin embargo, una mayor información a bajas presiones relativas ayudó a observar como los THs producen una disminución en los poros menores a 2 nm. Esta disminución resultó ser más grande a mayores tiempos de aplicación del TH. De esta manera, este estudio permitió confirmar los efectos de los TH sobre el los materiales SBA-15.

En la Tabla A.2 se presentan los valores de la cantidad de agua fisisorbida, la concentración de grupos silano y el número de silanol, α_{OH} . Se observa como en la primera hora de tratamiento se generó un incremento en α_{OH} de 3.1, mientras el mayor aumento se produjo a 36 h con un incremento de 4.0. Indicando que la mayor cantidad de la RH de la superficie del material SBA-15 calcinado a 550 °C se llevó a cabo en los primeros instantes del TH. De esta manera, a mayores tiempos ya no se generó un incremento significativo en α_{OH} , sin embargo, sí se promovieron cambios en sus propiedades texturales.

En este caso para el material SBA-15 calcinado a 550 °C el valor máximo de α_{OH} fue de 5.4, valor que contrasta con el máximo obtenido de 7.3 en el capítulo 4. Sin embargo, el valor obtenido en este anexo está más acorde con los valores máximos obtenidos para otros materiales calcinados a distintas temperaturas y sometidos al TH de entre 5.4 y 5.6. Resultados que confirmaron la

existencia de algún error en la medición de los valores de α_{OH} para los materiales 550-12 Y 550-24; con base en este estudio se concluyó que los valores reales de las de estas muestras debieron caer en el intervalo de 4.8 a 5.4.

Tabla A.2 Contenido de silanol y agua fisisorbida de los 10 materiales SBA-15 sometidos al TH.

Muestra	Contenido de agua (mmol g ⁻¹)	Concentración de grupos silanol (mmol g ⁻¹)	α_{OH} (OH nm ⁻²)
0 h	1.1	1.3	1.3
1 h	3.7	4.2	4.4
3 h	4.9	4.2	4.5
6 h	4.6	4.3	4.7
10 h	5.1	4.3	4.6
15 h	5.1	4.4	4.8
21 h	4.7	4.4	4.9
28 h	3.0	4.7	5.2
36 h	5.0	4.6	5.4
45 h	4.8	4.3	5.1