



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**



Consejo Nacional de
Ciencia y Tecnología

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES**

**“ESPECIACIÓN DE GRUPOS SILANOLES EN LA
SUPERFICIE DE MATERIALES SBA-15”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS (QUÍMICA)**

**QUE PRESENTA LA
I.Q. REYNA OJEDA LÓPEZ**

ASESOR:

DR. ARMANDO DOMÍNGUEZ ORTIZ

México, D.F., 31 de marzo de 2014.



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA



Consejo Nacional de
Ciencia y Tecnología

CONACYT

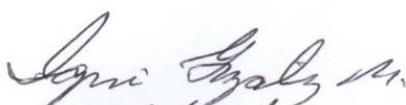
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

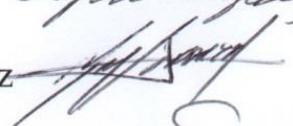
ESPECIACIÓN DE GRUPOS SILANOLES
EN LA SUPERFICIE
DE MATERIALES SBA-15

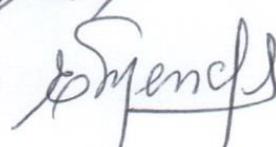
Tesis que presenta la
I.Q. Reyna Ojeda López
Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias (Química)

Asesor: Dr. Armando Domínguez Ortiz

Jurado calificador:

Presidente: Dr. Ignacio González Martínez 

Secretario: Dr. Juan Marcos Esparza Schulz 

Vocal: Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos 

México, D.F. Marzo 2014.

Esta tesis fue realizada en el área de Fisicoquímica de Superficies del Departamento de Química, dirigida por el Dr. Armando Domínguez Ortiz en la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa.

La parte experimental contó con la colaboración de los siguientes laboratorios:

Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies – Adsorción de nitrógeno

Dr. Juan Marcos Esparza Schulz

Laboratorio de Química Inorgánica – Síntesis de SBA-15

Dr. Miguel Ángel García Sánchez

Laboratorio central – Resonancia Magnética Nuclear (^{29}Si y ^{13}C)

M.C. Marco Antonio Vera Ramírez

Laboratorio de Ingeniería Química – DRX

Dr. Enrique Barrera Calva

Ing. Ricardo Rosas

Laboratorio de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería – FTIR – TGA/DTA

M.Q. Ana María Soto Estrada

Jurado

Dr. Ignacio Gonzáles Martínez

Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa

Dr. Juan Marcos Esparza Schulz

Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa

Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos

Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Agradezco:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) de México, la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de maestría (No. Becario: 268040).

Agradecimientos personales

En primer lugar a Dios, por permitirme el despertar cada día, por la sabiduría, fortaleza, salud, paciencia, coraje y determinación; que me ayudaron a finalizar exitosamente este gran proyecto.

A la educación pública de esta país que me permitió llegar hasta acá, desde el jardín de niños hasta la preparatoria en mi hermoso pueblo de San Mateo Yucutindoó, mi licenciatura como Ingeniera Química en el Instituto Tecnológico de Oaxaca y ahora la Maestría en Ciencias (Química) en UAM-I.

Marcelina López, mi madre, mi pilar, mi ejemplo, la mujer que ha superado las pruebas más difíciles que una madre puede soportar y a que aun así, sigue ahí para nosotros en todo momento, cuidando cada uno de mis pasos. Simplemente no tengo palabras para definir lo agradecida que estoy de ser tu hija, te amo mami.

Aurelio Ojeda, mi padre, porque me demostró que cuando se tiene la suficiente fuerza de voluntad se puede vencer cualquier obstáculo y cada vez que he estado a punto de rendirme, solo basta recordar que siempre hay una segunda oportunidad para volver a empezar y ser feliz, tú eres un ejemplo de ello.

Atanacia Ojeda, mi querida hermana, haz dedicado tú vida entera a cuidar de nosotros y sobre todo de nuestros padres, admiro tu fortaleza y sacrificio de mujer, tu apoyo ha sido fundamental para formar la familia que somos ahora, pocos pero unidos y donde el amor prevalece ante los obstáculos a los que nos hemos enfrentado.

Alfredito, la alegría de la casa, el motor que nos impulsa a seguir adelante y en ocasiones el dolor de cabeza de todos, nuestro más preciado tesoro y el orgullo de la familia.

Miguel Ángel, Maribel y Marisela, esos niños inocentes con los que jugaba y que ahora son todo unos jóvenes, el bello recuerdo que mi hermano dejo, la debilidad de los abuelos.

Isabel Sarmiento e Irma López, mis hermosas primas, tan diferentes una de la otra, pero igual de importantes en mi vida, gracias por escucharme por más pequeño que fuera el problema y el apoyo moral al verme triste con esa peculiar frase, “a quien hay que ir a golpear”; las quiero.

A mis amigos:

Marce Barrios, por ayudarme a superar uno de los momentos más difíciles de mi vida y estar siempre ahí cuando lo necesito; Jesús Mesa y Fabiancito, porque basta tener una pequeña plática con ustedes para aclarar mis ideas; Vero García y Ana Yamahuara, siempre con las palabras adecuadas para levantarme de cada caída; Sandy Lizbeth, por escucharme y acompañarme en esta etapa de mi vida; recordándome la persona que alguna vez fui.

Arturito, Isaac Jonathan, Obdulia Medina, Michel Cerero, Yesica Pacheco, Tania Herrera, Mayra Benítez, Vidaly Ramírez, Cinthia Mendoza, Corina Esmeralda, Gloria Méndez, Miguel Maldonado, Luis Alejo, Julio Cesar y Beto Galan; por su apoyo, consejos y sobre todo por su amistad.

A mis asesores:

Dr. Armando Domínguez, por haber confiado en mí desde el primer trimestre en UAM-I, por todas las facilidades otorgadas durante mi maestría, sus consejos y el apoyo moral; Dr. J. Marcos Esparza, por darme la oportunidad de aprender el manejo de nuevos equipos, dejarme realizar algunas de mis locas ideas y apoyarme en cada nuevo proyecto. Más que mis asesores, excepcionales seres humanos.

A mis profesores:

Dr. Fernando Rojas, Dra. Annik Vivier, Dra. Maria Villa, Dr. Tzompatzi, Dr. Leonardo Salgado, Dr. Isaac Korkauser, por compartir conmigo sus experiencias y conocimientos.

A mi jurado:

Dr. Ignacio González, agradezco sinceramente haberse tomado el tiempo para leer y sugerir las correcciones a mi trabajo de tesis, ha sido un honor para mí. Dra. Carmina Menchaca, por las aportaciones realizadas.

Finalmente, al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICyTDF) y la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) por el apoyo económico para asistir al 2° *Simposio sobre Adsorción, Adsorbentes y Sus Aplicaciones (SAASA-2)* en San Luis, Argentina. Al cuerpo académico de "Fisicoquímica de Superficies" (UAM-I CA-031) y a la Red Académica "Diseño Nanoscopico y Textural de Materiales Avanzados", por permitirme participar en el *Segundo Coloquio sobre "Diseño y Textura de Nanoestructuras"*.

Dedico esta tesis:

A mi abuelo:

Valerio López

A mis hermanos:

Matías Ojeda López

Filipa Ojeda López

Porque a pesar de que ya no están físicamente conmigo, son ellos los que hicieron de mí lo que soy ahora, he de admitir que demasiado consentida y al mismo tiempo tratada con la mayor severidad, enseñándome que la única persona a la cual estoy obligada a superar, es a mí misma. En mi corazón y en mis sueños, siempre conmigo. ¡Los quiero!

Este bellissimo sistema compuesto por el Sol, los planetas y los cometas no pudo menos que haber sido creado por consejo y dominio de un ente poderoso e inteligente... El Dios Supremo es un ser eterno, infinito, absolutamente perfecto.

Isaac Newton

Nomenclatura

- A_{BET} : área superficial específica calculada por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller)
- ADE: agente director de estructura
- APTES: aminopropiltriethoxisilano – $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$
- BET: Modelo de Brunauer – Emmett – Teller
- BJH: Modelo de Barrett – Joyner – Halenda
- CLA: Curva Límite Ascendente (adsorción)
- CLD: Curva Límite Descendente (desorción)
- DRX: Difracción de rayos X
- DTA: Análisis Térmico Diferencial
- EO_nPO_mEO_n: copolimeros comerciales no iónicos de tres bloques (EO: óxido de polietileno – PO: óxido de polipropileno – EO: óxido de polietileno)
- EO₂₀PO₇₀EO₂₀: copolimero en tribloque, P123.
- EtOH: alcohol etílico
- FHH: Modelo de Frenkel – Halsey – Hill
- FTIR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
- HCl: ácido clorhídrico
- IUPAC: Union Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
- MMO: Materiales Mesoporosos Ordenados
- NLDFT: Teoría de los Funcionales de la Densidad No Localizada
- P123: copolimero tribloque; (óxido de etileno)₂₀(óxido de polietileno)₇₀(óxido de etileno)₂₀
- PEO: Óxido de Polietileno (Polyethylene Oxide)
- PPO: Óxido de Polipropileno (Polypropylene Oxide)
- Q2: silanoles geminales; núcleos de silicio unidos a dos grupos siloxano y dos grupos hidroxil remanente
- Q3: silanoles libres y vecinales: núcleos de silicio unidos a otros tres silicios vía puentes *oxo* y con un grupo hidroxil remanente $[\text{Si}(\text{OH})(-\text{O}-\text{Si}-)_3]$
- Q4: g rupos siloxanos; núcleos de silicio unidos vía puentes *oxo* a otros cuatro núcleos de silicio $[\text{Si}(-\text{O}-\text{Si}-)_4]$
- RMN: Resonancia Magnética Nuclear
- SAXS: dispersión de rayos X a bajos ángulos (Small Angle X-Ray Scattering)
- SBA-15: mesoporoso de óxido de silicio con arreglo hexagonal (Santa Barbara No. 15)

Si-O-Si: enlaces siloxano
Si-OH: enlaces silanoles
TEOS: tetraetoxisilano
TGA: Análisis Térmico Gravimétrico

Dependiendo de los tratamientos recibidos, el sólido mesoporoso SBA-15 fue nombrado como:

SC: sin calcinar
SCA: sin calcinar y tratado con EtOH anhidro a temperatura ambiente
SCR: sin calcinar y tratado con EtOH anhidro en un sistema a reflujo a 70 °C.
CA: tratado con EtOH anhidro a temperatura ambiente y posteriormente calcinado.
CR: tratado con EtOH anhidro en un sistema a reflujo a 70 °C y calcinado.
CA-250: tratado con EtOH anhidro a temperatura ambiente y calcinado a 250 °C.
CA-350: tratado con EtOH anhidro a temperatura ambiente y calcinado a 350 °C.
CA-450: tratado con EtOH anhidro a temperatura ambiente y calcinado a 450 °C.
CA-550: tratado con EtOH anhidro a temperatura ambiente y calcinado a 550 °C.
CA-650: tratado con EtOH anhidro a temperatura ambiente y calcinado a 650 °C.
CA-550-25: tratado con EtOH anhidro a temperatura ambiente, calcinado a 550 °C y activado a 25 °C por 12 h.
CA-550-70: tratado con EtOH anhidro a temperatura ambiente, calcinado a 550 °C y activado a 70 °C por 12 h.
CA-550-100: tratado con EtOH anhidro a temperatura ambiente, calcinado a 550 °C y activado a 100 °C por 12 h.
CA-550-150: tratado con EtOH anhidro a temperatura ambiente, calcinado a 550 °C y activado a 150 °C por 12 h.
CA-550-300: tratado con EtOH anhidro a temperatura ambiente, calcinado a 550 °C y activado a 300 °C por 12 h.
CA-550-400: tratado con EtOH anhidro a temperatura ambiente, calcinado a 550 °C y activado a 400 °C por 12 h.
CA-550-0.4: calcinado a 550 °C y funcionalizado con 0.4 mL de APTES.
CA-550-0.8: calcinado a 550 °C y funcionalizado con 0.8 mL de APTES.
CA-550-1.6: calcinado a 550 °C y funcionalizado con 1.6 mL de APTES.
CA-550-3.2: calcinado a 550 °C y funcionalizado con 3.2 mL de APTES.

ÍNDICE

| | |
|---|-----|
| RESUMEN | i |
| INTRODUCCIÓN | ii |
| OBJETIVOS | iii |
| Objetivo general: | iii |
| Objetivos particulares: | iii |
| CAPÍTULO I. ANTECEDENTES | 1 |
| 1.1 SÓLIDOS MESOPOROSOS: SBA-15 | 2 |
| 1.2 MÉTODO DE AHORMADO | 4 |
| 1.2.1 NATURALEZA QUÍMICA DE LAS SUSTANCIAS CONSTITUYENTES DE LOS MMO | 5 |
| 1.2.2 MECANISMO DE FORMACIÓN DE SBA-15 POR EL MÉTODO DE AHORMADO | 6 |
| 1.3 IMPORTANCIA DE LA NATURALEZA QUÍMICA SUPERFICIAL DE LOS SÓLIDOS SBA-15 | 9 |
| 1.3.1 GRUPOS SILANOL ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) | 9 |
| 1.3.2. GRUPOS SILOXANO ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) | 10 |
| 1.3.3 ANTECEDENTES DE GRUPOS SILANOL | 10 |
| 1.3.4 DESHIDROXILACIÓN Y REHIDROXILACIÓN | 11 |
| 1.3.4.1 Deshidratación y deshidroxilación | 11 |
| 1.3.4.1 Rehidratación y rehidroxilación | 12 |
| 1.4 LA SORCIÓN DE GASES Y VAPORES | 13 |
| 1.4.1 ADSORCIÓN FÍSICA O FISISORCIÓN | 14 |
| 1.4.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN | 15 |
| 1.4.3 NITRÓGENO: GAS ADSORBENTE | 17 |
| 1.4.4 ETAPAS PARA UN ANÁLISIS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO | 18 |
| 1.4.5 TIPOS DE ISOTERMAS | 19 |
| 1.4.6 ECUACIÓN DE KELVIN | 21 |
| 1.4.7 TIPOS DE CICLOS DE HISTÉRESIS | 23 |
| 1.5 MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA EN SÓLIDOS SBA-15 | 26 |
| 1.5.1 MÉTODO BET | 26 |
| 1.5.2 MÉTODO t-PLOTS | 29 |
| 1.5.3 MÉTODO α -PLOTS | 31 |
| 1.6 DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE POROS PROMEDIO | 31 |

| | |
|---|----|
| 1.6.1 MÉTODO NLDFT | 31 |
| 1.6.2 MÉTOD BJH..... | 33 |
| 1.6 DIMENSIÓN FRACTAL | 35 |
| CAPÍTULO II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN | 38 |
| 2.1 PARTE EXPERIMENTAL | 39 |
| 2.1.1 SÍNTESIS DE SBA–15 POR EL MÉTODO DE ZHAO ET. AL..... | 40 |
| 2.1.2 ELIMINACIÓN DEL TENSOACTIVO (P123) | 41 |
| 2.1.2.1 Extracción con etanol anhidro | 41 |
| 2.1.2.2. Calcinación | 42 |
| 2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN | 43 |
| 2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) | 43 |
| 2.2.1.1 Ley de Bragg | 43 |
| 2.2.1.2 Índice de Miller..... | 45 |
| 2.2.1.3 Dispersión de rayos x a bajos ángulos (SAXS) | 46 |
| 2.2.1.4 Plano (100) del sólido SBA–15..... | 46 |
| 2.2.2 RESONANCIA NUCLEAR MAGNÉTICA (NMR)..... | 48 |
| 2.2.3 ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO | 50 |
| 2.2.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)..... | 51 |
| 2.2.5 ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO (TG/DTA)..... | 53 |
| CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 55 |
| 3.1 ESTUDIO SOBRE LA EXTRACCIÓN DEL TENSOACTIVO (P123) EN MATERIALES SBA–15 | 56 |
| 3.1.1 EFECTO DEL TRATAMIENTO CON EtOH EN MATERIALES SBA–15 SIN CALCINAR | 57 |
| 3.1.2 EFECTO DE LA CALCINACIÓN, A 550 °C EN LA MUESTRA SBA-15 PRETRATADA CON EtOH ANHIDRO A TEMPERATURA AMBIENTE..... | 60 |
| 3.1.3 ANÁLISIS COMPARATIVO ENTRE MUESTRAS DE MATERIALES SBA-15 SIN CALCINAR Y CALCINADA A 550 °C | 61 |
| 3.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN LOS MATERIALES SBA–15..... | 66 |
| 3.2.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE EL CONTENIDO DE RESIDUOS ORGÁNICOS DE P123 EN MATERIALES SBA–15..... | 66 |
| 3.2.1.1 Resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico (TGA) | 66 |
| 3.2.1.2 Resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)..... | 68 |

| | |
|---|------------|
| 3.2.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE GRUPOS SILANOS EN MATERIALES SBA–15 | 69 |
| 3.3.2.1 Resultados obtenidos mediante Resonancia Nuclear Magnética en estado sólido | 69 |
| 3.2.2.2 Resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico (TGA) | 73 |
| 3.2.2.3 Resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)..... | 75 |
| 3.2.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE EL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA Y DIÁMETRO DE POROS EN MATERIALES SBA–15 | 77 |
| 3.3 RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) | 81 |
| 3.4 CONCLUSIÓN | 84 |
| CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS..... | 85 |
| 4.1 CONCLUSIONES GENERALES | 86 |
| 4.2 PERSPECTIVAS | 87 |
| ANEXO I. FUNCIONALIZACIÓN DE SBA-15 CON APTES: RESULTADOS PRELIMINARES MEDIANTE SORCIÓN DE NITRÓGENO | 88 |
| A.1.1 APLICACIONES DEL SÓLIDOS MESOPOROSOS SBA–15 | 89 |
| A.1.2 MÉTODOS DE FUNCIONALIZACIÓN PARA EL SÓLIDO SBA–15 | 89 |
| A.1.3 MOLÉCULA FUNCIONALIZANTE: (3–AMINOPROPIL)TRIETOXISILANO (APTES) | 91 |
| A.1.4 EFECTO DE LA ACTIVACIÓN EN MATERIALES SBA–15: ESTUDIO ESPECTROSCOPICO–FTIR | 92 |
| A.1.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 94 |
| A.1.5.1 MODIFICACIÓN DE SBA–15: MOLÉCULA APTES | 95 |
| A.1.6 RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE SORCIÓN DE NITRÓGENO | 95 |
| A.1.7 CONCLUSIÓN..... | 99 |
| Referencias bibliográficas | 100 |

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

| | |
|--|----|
| Figura 1.1. Arreglo hexagonal de poros cilíndricos en materiales SBA-15..... | 3 |
| Figura 1.2. Representación esquemática del método de ahormado..... | 5 |
| Figura 1.3 Mecanismo de formación para materiales SBA-15 por método de ahormado..... | 8 |
| Figura 1.4 Tipos de grupos funcionales sobre la superficie de la sílice..... | 9 |
| Figura 1.5 Deshidratación y deshidroxilación de una superficie de sílice..... | 12 |
| Figura 1.6 Formación de grupos silanol sobre la superficie de la sílice por el proceso de rehidroxilación..... | 12 |
| Figura 1.7 Diferencia entre adsorbente, adsorbato y adsortivo..... | 14 |
| Figura 1.8 Isoterma de sorción característica del sólido mesoporoso SBA-15..... | 17 |
| Figura 1.9 Clasificación de las isotermas: IUPAC..... | 20 |
| Figura 1.10 Capilar de diámetro variable..... | 23 |
| Figura 1.11 Tipos de histéresis: IUPAC..... | 24 |
| Figura 1.12 Intervalo para análisis BET de las isotermas Tipo II y IV..... | 26 |
| Figura 1.13 Isoterma estándar y gráfica del modelo BET..... | 30 |
| Figura 1.14 Adelgazamiento de poros (modelo BJH)..... | 34 |

CAPITULO 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 Diagrama de flujo del procedimiento experimental..... | 39 |
| Figura 2.2 Procedimiento experimental de la síntesis de SBA-15..... | 41 |
| Figura 2.3 Difracción de radiaciones por átomos..... | 44 |
| Figura 2.4 Tipos de interferencia en DRX..... | 45 |
| Figura 2.5 Índices de Miller presentes en materiales SBA-15..... | 45 |
| Figura 2.6 Representación del plano (100) del material SBA-15..... | 46 |
| Figura 2.7 Equipo de DRX del laboratorio de Ingeniería Química de la UAM-I..... | 47 |
| Figura 2.8 Orientación del espín positivo y negativo en RMN..... | 48 |
| Figura 2.9 Aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético..... | 49 |
| Figura 2.10 Equipo de adsorción de nitrógeno ASAP 2010 en el área de Físicoquímica de Superficies de la UAM-I..... | 51 |
| Figura 2.11 Tipos de vibraciones en espectroscopia infrarroja..... | 52 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.12 Equipo de espectroscopia infrarroja del laboratorio de Química en la UAM-I..... | 52 |
| Figura 2.13 Equipo de análisis térmico-gravimétrico del laboratorio de Química de la UAM-I..... | 54 |

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 Diagrama de flujo para la representación de la extracción del tensoactivo (P123) con etanol anhidro a dos diferentes temperaturas (25 y 70 °C). | 56 |
| Figura 3.2 Isotermas de sorción de nitrógeno y función de distribución de tamaño de poro para las muestras de SBA-15 sin calcinar..... | 58 |
| Figura 3.3 Espectroscopía infrarroja (FTIR) de los materiales SBA-15..... | 59 |
| Figura 3.4 Análisis termogravimétrico (TGA) de los materiales SBA-15..... | 60 |
| Figura 3.5 a) Espectroscopía infrarroja (FTIR) y; b) análisis termogravimétrico (TGA), de los materiales SBA-15..... | 61 |
| Figura 3.6 Isotermas de sorción para el material SBA-15 sin calcinar y calcinado a 550 °C..... | 62 |
| Figura 3.7 Función de distribución de tamaño de poro por el método NLFDT de las muestras SBA-15 sin calcinar y calcinada a 550 °C..... | 63 |
| Figura 3.8 NMR de ²⁹ Si del material SCA y CA-550..... | 64 |
| Figura 3.9 Diagrama de flujo del proceso de calcinación para el material SBA-15. | 66 |
| Figura 3.10 Etapas de pérdida de peso en el material SBA-15: 30-125 °C evaporación de agua y disolventes adsorbidos; 125-400 °C eliminación de material orgánico..... | 67 |
| Figura 3.11 Espectros FTIR del sólido SBA-15 sin calcinar y calcinado a temperaturas de 250 a 650 °C..... | 68 |
| Figura 3.12 NMR de ²⁹ Si del sólido SBA-15 sin calcinar (SCA) y calcinado a 250 (CA-250), 350 (CA-350), 450 (CA-450), 550 (CA-550) y 650 (CA-650) °C..... | 70 |
| Figura 3.13 ²⁹ Si { ¹ H} CP-MAS NMR del material SBA-15 sin calcinar y calcinado a diferentes temperaturas..... | 71 |
| Figura 3.14 Espectro de NMR CP-MAS de ¹³ C del material SBA-15 sin calcinar y calcinado a 350 °C..... | 72 |
| Figura 3.15 TGA del material SBA-15..... | 73 |
| Figura 3.16 Etapas de pérdida de peso en el material SBA-15..... | 74 |
| Figura 3.17 Espectros FTIR del sólido SBA-15 sin calcinar y calcinado a temperaturas de 250 a 650 °C..... | 76 |
| Figura 3.18 Isotermas de sorción de N ₂ del material SBA-15 sin calcinar y calcinado a 250, 350, 450, 550 y 650 °C..... | 78 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.19 Función de distribución de tamaño de poro para los materiales SBA-15..... | 79 |
| Figura 3.20 Difractogramas de DRX para el material SBA-15, calcinado a 350 y 550 °C: plano (100)..... | 81 |
| Figura 3.21 Difractogramas de DRX para el material SBA-15, calcinado a 350 y 550 °C: cálculos en los planos (100, 110 y 200)..... | 82 |

ANEXO 1. FUNCIONALIZACIÓN DE SBA-15 CON APTES: RESULTADOS PRELIMINARES MEDIANTE SORCIÓN DE NITRÓGENO

| | |
|---|----|
| Figura A.1 Posible anclaje de grupos amino sobre la superficie de sólidos SBA-15.. | 90 |
| Figura A.2 Diagrama de flujo para el proceso de activación del material SBA-15..... | 92 |
| Figura A.3 FTIR del sólido SBA-15 sin calcinar (SCA), calcinado a 550 °C previamente y posterior activación a diferentes temperaturas. Ampliación en el intervalo de 3760 a 3730 cm^{-1} | 93 |
| Figura A.4 FTIR del sólido SBA-15 sin calcinar (SCA), calcinado a 550 °C previamente y posterior activación a diferentes temperaturas. Ampliación en el intervalo de 5400 a 3900 cm^{-1} | 93 |
| Figura A.5 FTIR del sólido SBA-15 sin calcinar (SCA), calcinado a 550 °C previamente y posterior activación a diferentes temperaturas. Ampliación en el intervalo de 1600 a 1200 cm^{-1} | 94 |
| Figura A.6 Diagrama de flujo para el proceso de funcionalización del material SBA-15..... | 94 |
| Figura A.7 Mecanismo propuesto: por cada molécula de APTES reaccionan 3 grupos silanol..... | 95 |
| Figura A.8 Isotermas de Adsorción de Nitrógeno de las muestra SBA-15 y SBA-15 amino-funcionalizadas con APTES..... | 96 |
| Figura A.9 Función de distribución de tamaño de poros (FDTP's) usando el modelo NLDFT para los materiales SBA-15 sin modificar y SBA-15 amino-funcionalizados con APTES..... | 97 |
| Figura A.10 Función de distribución de tamaño de poros, de las muestras SBA-15 sin funcionalizar y funcionalizadas con 0.4, 0.8, 1.6 y 3.2 mL de APTES..... | 98 |

ÍNDICE DE TABLAS

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

| | |
|---|----|
| Tabla 1.1 Grupos funcionales en la superficie de sílice..... | 10 |
| Tabla 1.2 Datos de la isoterma estándar de adsorción de nitrógeno a 77 K sobre una sílice hidroxilada..... | 29 |

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

| | |
|--|----|
| Tabla 3.1 Área superficial específica y diámetro de poro de materiales SBA-15 sin calcinar..... | 58 |
| Tabla 3.2 Área superficial específica y diámetro de poro de materiales SBA-15 sin calcinar..... | 64 |
| Tabla 3.3 Resultados del análisis termogravimétrico para el material SBA-15 sin calcinar y calcinado..... | 67 |
| Tabla 3.4 Resultados del análisis termogravimétrico para el material SBA-15 sin calcinar y calcinado: contenido de agua fisisorbida y grupos hidroxilos..... | 75 |
| Tabla 3.5 Propiedades texturales obtenidas de las isotermas de sorción de nitrógeno para materiales SBA-15 sin calcinar y calcinados a 250, 350, 450, 550 y 650 °C..... | 80 |
| Tabla 3.6 Parámetros obtenidos mediante DRX para el sólido SBA-15 calcinado a 350 y 550°C..... | 83 |

ANEXO 1. FUNCIONALIZACIÓN DE SBA-15 CON APTES: RESULTADOS PRELIMINARES MEDIANTE SORCIÓN DE NITRÓGENO

| | |
|--|----|
| Tabla A.1 Áreas, diámetro de poro (D_{NLFDT}) y dimensión fractal de SBA-15 Y SBA-15 amino-funcionalizadas..... | 99 |
|--|----|

RESUMEN

Se sintetizaron sólidos mesoporosos SBA-15, mediante un proceso de hidrólisis-condensación del tetraetilortosilicato (TEOS), utilizando como agente de ahormado, el tensoactivo P123 $[(\text{PEO})_{70}(\text{PPO})_{20}(\text{PEO})_{70}]$. Con la finalidad de aprovechar la estructura porosa del material obtenido, se deben eliminar los detritos provenientes del tensoactivo utilizado. El estudio que aquí se presenta, busca establecer las condiciones adecuadas para descolmar el espacio poroso; notablemente, se evaluaron dos procesos de extracción: i) extracción usando EtOH como solvente y; ii) extracción mediante calcinación a diferentes temperaturas (250, 350, 450, 550 y 650 °C). Además, se realiza un estudio sobre la concentración de grupos silanoles en la superficie del sólido SBA-15. Esta variable es importante, ya que determina la viabilidad del “anclaje” químico de diversos grupos funcionales y con ello la funcionalización de la superficie del sólido para aplicaciones específicas. La concentración de estos grupos fue estudiada usando las técnicas de caracterización de resonancia nuclear magnética de ^{29}Si , espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico. Los resultados obtenidos muestran que, contrariamente a la temperatura de calcinación que se utiliza normalmente (550 °C), 350 °C, es la temperatura más adecuada, ya que presenta una eliminación eficiente del tensoactivo P123 y mayor concentración de grupos silanoles. Finalmente, se muestra que 100 °C, es la temperatura adecuada para llevar a cabo la activación de sólidos mesoporosos SBA-15, dejando la superficie de estos materiales, libre de agua fisisorbida y mayor cantidad de grupos silanoles.

INTRODUCCIÓN

Los avances logrados en la ciencia de materiales permiten actualmente controlar la textura de los sólidos, es decir, el tamaño y la forma de sus poros. En 1998, Zhao et al., extendieron el trabajo de Mobil Corporation [1-2], explorando otros tensoactivos para controlar tanto el tamaño de los poros como su arreglo espacial [3-5]. La metodología empleada consta de tres etapas: i) hidrólisis-condensación de especies silicato alrededor de las micelas del tensoactivo Pluronic 123, ii) consolidación de la matriz sólida en condiciones hidrotérmicas y iii) eliminación de los detritus. El resultado final permite obtener sólidos mesoporosos de gran estabilidad térmica y mecánica y con accesibilidad controlada a la superficie sólida, resultado de su porosidad, descolmatada al eliminar los detritus del tensoactivo P123. Estos sólidos han encontrado un gran número de aplicaciones como catalizadores, adsorbentes, soportes, películas mesoporosas, entre otras [6-10]. La actividad química de la superficie del sólido obtenido, depende principalmente de la concentración y la distribución de los diferentes tipos de grupos silanoles. Estos grupos son los que permiten el anclaje químico de grupos funcionales como: alcoholes, tioles, ácidos carboxílicos y sulfónicos, aminas, entre otros. Por ello, el trabajo experimental aquí presentado busca determinar las condiciones que permiten eliminar los residuos de tensoactivo y al mismo tiempo maximizar la concentración de grupos silanoles en la superficie del sólido obtenido.

OBJETIVOS

Objetivo general:

- Estudiar el efecto de la temperatura de calcinación y de la temperatura de activación sobre la concentración de grupos silanoles en la superficie de sólidos mesoporosos SBA-15.

Objetivos particulares:

1. Sintetizar estructuras mesoporosas SBA-15 usando el método de Zhao.
2. Determinar el mejor procedimiento para la eliminación de los detritos del tensoactivo P123 en la estructura porosa del material SBA-15.
3. Estudiar el efecto de las diferentes temperaturas de calcinación (250, 350, 450, 550 y 650 °C) sobre la concentración de grupos silanol en la superficie del material SBA-15, a partir de análisis de resonancia nuclear magnética (NMR), espectroscopía infrarroja (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA).
4. Establecer el efecto de la temperatura de activación sobre la concentración de grupos silanoles en la superficie del sólido SBA-15, mediante espectroscopia infrarroja (FTIR).

CAPÍTULO I.

ANTECEDENTES

"La ciencia se compone de errores, que a su vez, son los pasos hacia la verdad".

Julio Verne

Sinopsis

Este capítulo tiene por objetivo presentar una serie de conceptos y definiciones básicas relacionadas con el sólido mesoporoso SBA-15. En particular se abordará la naturaleza química de este material, *i.e.* los grupos silanol y siloxano presentes en la superficie. Por otra parte, se describen los aspectos fundamentales sobre una de las técnicas experimentales ampliamente utilizada en la caracterización de sólidos porosos, la adsorción de nitrógeno. Finalmente, se discuten los aspectos más importantes a considerar durante el cálculo de cada uno de los parámetros que permiten obtener las isotermas de sorción de nitrógeno, tales como: área superficial específica, volumen de micro y mesoporos, función de distribución de tamaño de poros y dimensión fractal.

1.1 SÓLIDOS MESOPOROSOS: SBA-15

Los sólidos mesoporosos son interesantes debido a sus aplicaciones como catalizadores, adsorbentes, soportes, películas mesoporosas, entre otros. Tal importancia radica en la estabilidad térmica, accesibilidad a los grupos silanol de la superficie y a las características estructurales asociadas con tales medios, es decir, los millones de huecos microscópicos (de muy diversas formas y tamaños) que constituyen al medio poroso, proporcionando el espacio adecuado para que las moléculas que intervienen en cada uno de los procesos anteriormente mencionados, puedan transportarse hacia los sitios activos en donde reaccionan o se intercambian con otras moléculas [6-10].

El desarrollo de sólidos mesoporosos (tamaño de poro entre 2 y 50 nm, de acuerdo a la IUPAC [11]) por Zhao et al. [12-14] en 1998 fue un avance considerable en la obtención y estudio de materiales mesoporosos ordenados (MMO). A partir de plantillas de polímero se han sintetizado sílices ordenadas en muchas formas: como fibras, láminas continuas, varillas, membranas, monolitos, esferas y más [3-5, 15]. Usando copolímeros comerciales de tres bloques no iónicos (EOnPOmEOn) como tensoactivos, se han logrado desarrollar materiales de óxido de silicio (SiO_2) con un arreglo ordenado de mesoporos en un intervalo de 4.5–30 nm y paredes con espesores de 3.0 a 7.0 nm [3, 13]. Estos nuevos sólidos se designaron como materiales SBAs, acrónimo de Santa Bárbara, la Universidad donde el grupo de Stucky los desarrolló por primera vez.

Stucky et al. (1998) y Kruk et al. (2003) [12-13, 16] han hecho notables contribuciones en la síntesis de materiales SBA-15 utilizando copolímeros en tribloques, del tipo EOnPOmEOn (EO: óxido de polietileno – PO: óxido de polipropileno – EO: óxido de polietileno), y surfactantes oligoméricos. En especial estos autores reportan el uso del copolímero en tribloque denominado Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$), como agente de ahormado.

Dentro del grupo de los SBAs, el presente estudio está enfocado a los materiales SBA-15, con estructura porosa hexagonal 2D ($p6mm$), sintetizada bajo condiciones fuertemente ácidas usando el copolímero comercial Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) como agente director de la estructura [12].

El sólido mesoporoso SBA-15 se caracteriza por presentar: i) ordenamiento hexagonal de mesoporos cilíndricos, ii) presencia de microporos (tamaño de poro < 2 nm) que conectan los canales mesoporosos entre sí [17-18], y iii) superficie con actividad química, que depende de la concentración y la distribución sobre la superficie sólida de los diferentes tipos de grupos silanoles y siloxano. (c.f. Figura 1.1).

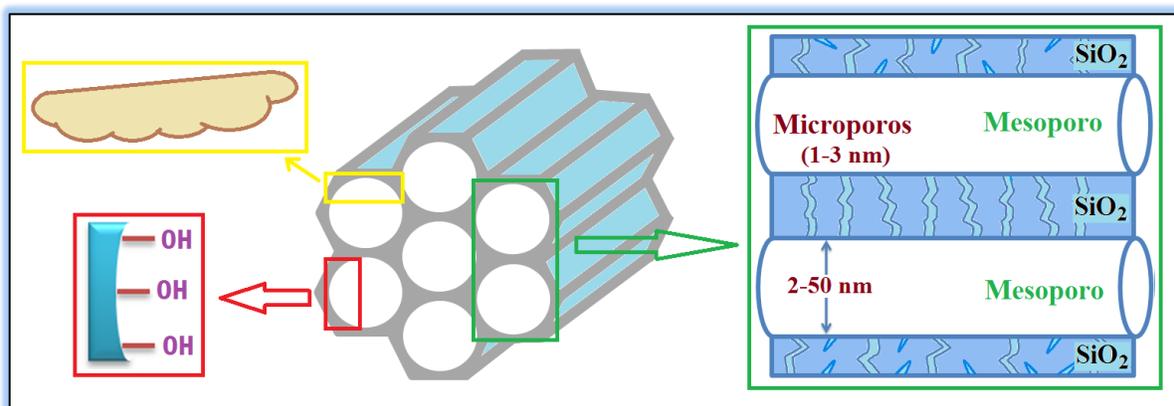


Figura 1.1. Arreglo hexagonal de poros cilíndricos en materiales SBA-15. La interconexión entre los mesoporosos es realizada por los microporos; presencia de grupos silanol sobre la superficie porosa. Las paredes de los poros presentan rugosidad (recuadro superior izquierdo).

En los respectivos trabajos de Kruk, Ryoo y Jun, realizados en el 2000 [17-19], se reportó por primera vez la presencia y localización de microporos en estos materiales. Esto lo lograron mediante las técnicas de adsorción de nitrógeno y otros métodos basados en el bloqueo selectivo de poros vía organosilanos. La presencia de microporos se debe a la penetración de las cadenas de los óxidos de polietileno pertenecientes a los copolímeros de bloques. En consecuencia, cada uno de estos cilindros puede hallarse intercomunicados con sus vecinos a través de canales de dimensiones microporosas.

En adsorción de vapores, los microporos se llenan a bajas presiones relativas (inferiores a 0.01 [20]), en la región definida por la ley de Henry. Sus dimensiones son del orden de la molécula a adsorberse, así que se descarta la posibilidad de una condensación capilar, pues no es posible la formación de un menisco.

El volumen ocupado por estos poros oscila generalmente entre 0.2 y 0.6 mL/g de adsorbato líquido. A diferencia de los microporos, los mesoporos se llenan a presiones relativas por encima de 0.3, siendo posible la formación de menisco y de condensación capilar; por tanto, sus dimensiones corresponden a varios diámetros moleculares [21].

1.2 MÉTODO DE AHORMADO

Dickey et al. (1949) [22], emplearon la técnica sol-gel para obtener un material de sílice muy selectivo a la adsorción de moléculas de anaranjado de metilo, técnica que denomina en inglés como *templating*, con la idea de referirse a la propiedad que poseen ciertas moléculas o conjuntos de moléculas para inducir, mediante interacciones moleculares, la formación de matrices sólidas a su alrededor de tal forma que éstas funcionen como moldes o plantillas que al ser removidas se logre la creación de espacios huecos que presenten propiedades morfológicas y estructurales acordes con las de los arreglos moleculares de partida. Actualmente cuando se habla de *templating*, se hace referencia con la palabra “*ahormado*”, ya que se considera que representa de manera más clara o cercana a lo que la palabra *templating* pretende describir.

Por otro lado, de acuerdo a Beck *et. al.* [23], un *template* puede definirse como una estructura central alrededor de la cual puede formarse una matriz sólida de tal forma que, cuando ésta es removida, queda una especie de huella impresa embebida en la matriz sólida, con características morfológicas y estereoquímicas relacionadas con la naturaleza fisicoquímica del mismo “*template*” (*i.e.* molécula de ahormado).

En la Figura 1.2 se esquematiza el método de ahormado. Este método parte de una estructura central (figura en negro) la cual tendrá la capacidad de interactuar de manera específica, con especies oligoméricas (rectángulos) capaces de polimerizar a su alrededor y así formar una matriz sólida con propiedades estructurales estrechamente relacionadas con la morfología del agente de ahormado (i.e. agente director de estructura (ADE)). La remoción posterior del ahormante, por métodos físicos (generalmente) o químicos, tendrá como consecuencia la obtención de una matriz sólida con huecos impresos de tamaño mesoporoso [24].

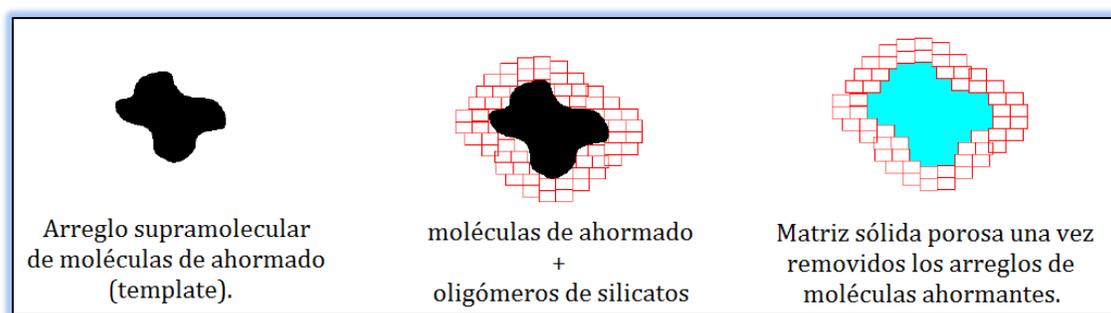


Figura 1.2. Representación esquemática del método de ahormado.

1.2.1 NATURALEZA QUÍMICA DE LAS SUSTANCIAS CONSTITUYENTES DE LOS MMO

En el estudio de Raman et al. (1996) señalan que la síntesis de sílices mesoporosas requiere la presencia de 4 reactivos: agua, tensoactivo, fuente de sílice y un catalizador. Con respecto a la naturaleza química de la fuente de sílice utilizada, se encontró que en cada caso se requerían diferentes condiciones de síntesis, por ejemplo, se encontró que si se utilizan fuentes de sílice no molecular (i.e. *fumed silica* o *water glass*) es necesario trabajar en condiciones hidrotérmicas a temperaturas entre 75 y 180 °C durante varias horas y utilizando concentraciones de surfactante muy cercanas al 15 y 30% en peso. Por otra parte si se utilizan fuentes de sílice molecular, tales como el tetraetoxisilano (TEOS), se encontró que la formación del precipitado ocurría en un menor tiempo y bajo condiciones de temperatura ambiente a concentraciones de surfactante tan bajas como 0.5% en peso [25].

Un agente tensoactivo es una sustancia que disminuye la tensión superficial del medio en el que se disuelve y/o la tensión interfacial en otras fases, y en consecuencia se adsorbe positivamente en interfaces líquido-vapor. El término “tensoactivo” se aplica también a sustancias poco solubles, que disminuyen la tensión superficial de un líquido mediante la difusión espontánea sobre su superficie. Son moléculas lipófilas, es decir, cada una contiene un grupo hidrófilo y un grupo hidrófobo. Los tensoactivos en solución, son a menudo coloides de asociación que tienden a formar micelas, agregados de dimensiones coloidales existentes en equilibrio con las moléculas o iones de la que se forman [26]. Cuando las moléculas de los tensoactivos se ponen en contacto con agua, su región polar (parte hidrofílica) interactúa favorablemente con el agua, sin embargo su región no polar (parte hidrofóbica) evitará el contacto con ésta. Este comportamiento es el responsable de las configuraciones que adoptan los materiales mesoporosos. Cada una de estas configuraciones depende de la concentración de las moléculas surfactantes en agua [24].

De acuerdo a la propiedades de los componentes que constituyen al sistema silicatos/agua/tensoactivo, se han reportado 6 posibles mecanismos de interacción entre silicatos y tensoactivos [27-29], para poder obtener materiales mesoporosos por el método de ahormado. De estas posibilidades, sólo una de ella ha sido utilizada para las síntesis de materiales tipo SBA-15. Se trata del mecanismo S^oI^o, en el cual, S se refiere al surfactante no iónico e I a las especies inorgánicas de sílice. Aquí la reacción se realiza a pH ácidos, muy cerca del punto isoeléctrico de la sílice. En este mecanismo, la interacción entre especies neutras se realiza por puentes de hidrógeno.

1.2.2 MECANISMO DE FORMACIÓN DE SBA-15 POR EL MÉTODO DE AHORMADO

Los materiales mesoporosos SBA-15 se preparan a partir de copolímeros en tribloques anfifílicos de fórmula general EO₂₀PO₇₀EO₂₀. Éstos son los responsables de ahormar y organizar la polimerización de las especies de sílice, dando como resultado

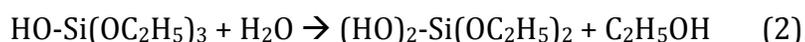
estructuras de SiO₂ con poros cilíndricos uniformes, empaquetados de manera hexagonal y con tamaños dentro del intervalo de los mesoporos. Estos substratos porosos se sintetizan en medios ácidos, con el fin de asegurar una interacción por puente de hidrógeno tipo S⁰I⁰. Se ha reportado que mediante el aumento de la temperatura de reacción se logra una disminución de la presencia de microporos en las muestras (hasta su casi completa desaparición a 130 °C) y el aumento del tamaño de los mesoporos [30]. La disminución en la cantidad de microporos está asociada con la contracción de las cadenas EO del copolímero y el aumento de su hidrofobicidad a altas temperaturas [18].

Particularmente para el material tipo SBA-15, viz Figura 1.3, la síntesis consta de las etapas siguientes:

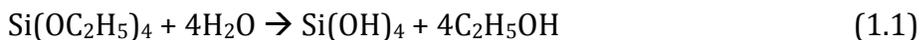
- 1) Formación del arreglo supramolecular de micelas cilíndricas en disolución acuosa a partir del tensoactivo P123 y ordenamiento hexagonal de la estructura micelar.
- 2) Hidrólisis-condensación de la fuente de silicio (alcóxido-tetraetilortosilicato-TEOS) [31].

El proceso de hidrólisis – condensación implicado en la formación del óxido de silicio es complejo por cuanto el número de especies mono y poliméricas implicadas. De forma simplificada, este proceso puede describirse de la siguiente manera:

i) En primer lugar ocurre la hidrólisis, en la que el agua actúa como nucleófilo y sustituye uno de los cuatro grupos alcóxi (-OR), produciendo los respectivos hidróxidos, generando un alcohol y de uno a cuatro grupos silanol (Si-OH), sobre un mismo núcleo de silicio:



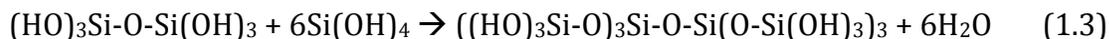
Reacción global:



ii) Mediante la reacción de condensación, dos grupos silanol dan lugar a la formación de grupos siloxano (Si-O-Si):



iii) Dependiendo de las condiciones de síntesis, tiene lugar la policondensación que produce una matriz porosa y amorfa de polisiloxano, donde el agua y alcohol permanecen atrapados en el interior.



3) Interacción entre las especies de silicatos con los arreglos supramoleculares, mediante una interacción tipo $\text{S}^{\text{O}}\text{I}^{\text{O}}$.

4) Eliminación del tensoactivo mediante calcinación o extracción con disolventes.

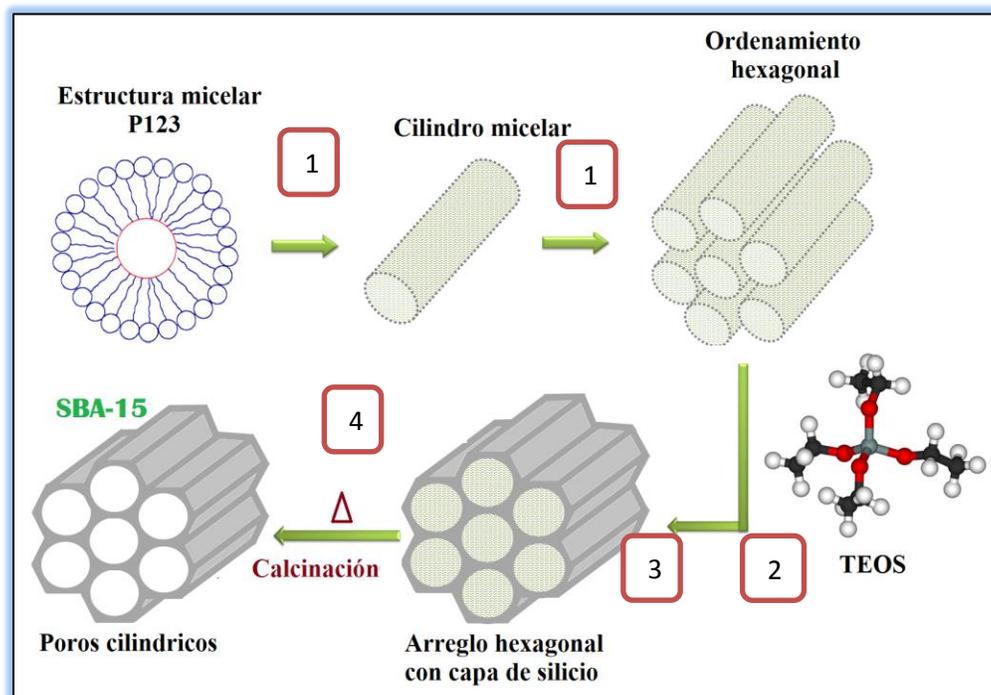


Figura 1.3 Mecanismo de formación para materiales SBA-15 por método de ahormado.

1.3 IMPORTANCIA DE LA NATURALEZA QUÍMICA SUPERFICIAL DE LOS SÓLIDOS SBA-15

La actividad química de la superficie del sólido mesoporoso SBA-15, depende de la concentración y la distribución de los diferentes tipos de grupos silanoles y de la presencia de grupos siloxano [32-35]. Particularmente los grupos silanoles posibilitan el “anclaje” químico de diversos compuestos y con ello es posible modificar la superficie del sólido para aplicaciones específicas [36-38].

Es posible distinguir dos tipos de grupos químicos en la superficie de las sílices amorfas (*viz* figura 1.4):

(1) Silanoles

- a) Libres
- b) Vecinales
- c) Geminales

(2) Siloxano

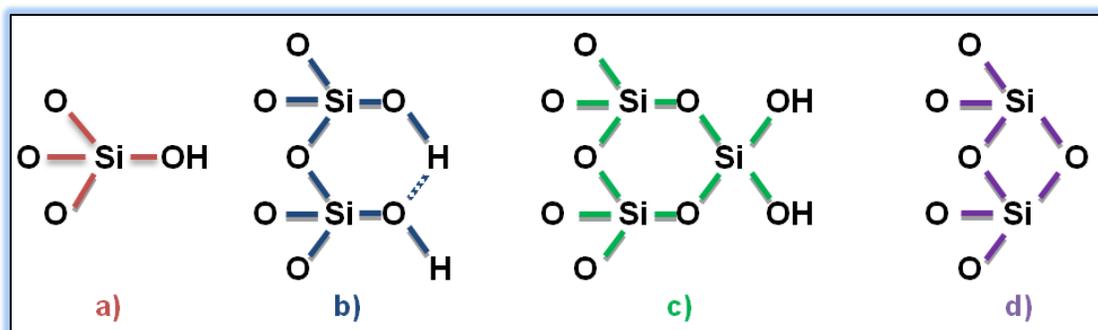


Figura 1.4 Tipos de grupos funcionales sobre la superficie de la sílice. a) Silanoles libres; b) Silanoles vecinales; c) Silanoles geminales; d) Siloxanos.

1.3.1 GRUPOS SILANOL ($\equiv\text{Si-OH}$)

Los grupos silanol son hidrófilos y son particionados en tres grupos de silanoles (*viz* Figura 1.4). Silanoles libres (un grupo OH unido a un átomo de silicio); silanoles vecinales (grupos OH libres interactuando por puentes de hidrógeno) y; finalmente, silanoles geminales (dos grupos OH unidos a un átomo de silicio) [39].

La estructura de la superficie de las sílices amorfas es altamente desordenada, por lo que no se puede esperar una disposición regular de grupos silanol. Por lo tanto, la superficie de sílices amorfas puede estar cubierta por silanoles libres y vecinales. Independientemente de si una superficie contiene ambos tipos o sólo silanoles libres (como en la sílice cristalina), es posible obtener una superficie completamente hidroxilada (*i.e.* cubierta de grupos silanol) [39].

1.3.2. GRUPOS SILOXANO ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$)

Los grupos siloxano (Figura 1.4) son hidrófobos, con un átomo de oxígeno sobre la superficie. La principal ruta de obtención de un grupo funcional siloxano es por condensación de dos silanoles:



El origen de los grupos funcionales químicos que están presentes en la superficie de la sílice, se reportan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Grupos funcionales en la superficie de sílice [40].

| Grupo funcional | Origen |
|--|--|
| Silanoles libres (-Si-OH) | Deshidratación de la superficie |
| Silanoles geminales (-Si-(OH) ₂) | Hidratación de la superficie |
| Silanoles vecinales | Hidratación de la superficie |
| Siloxano regulares (Si-O-Si) | Eliminación de agua de silanoles adyacentes por tratamientos térmicos. |

1.3.3 ANTECEDENTES DE GRUPOS SILANOLES

El descubrimiento de los grupos hidroxilos superficiales en la sílice, así como su cuantificación (α_{OH} , número de grupos hidroxilo por nm²) se atribuye a Kiselev (1936) [41]. De Boer et al. (1958) [42], utilizando como modelo la superficie de la fase de

sílice β -cristobalita, calcularon $\alpha_{OH} = 4.55$ grupos OH/nm². Zhuravlev (1987) [43] comparando más de 100 diferentes tipos de sílice, concluyó que α_{OH} depende principalmente del proceso de preparación, siendo irrelevante la naturaleza de la sílice.

Una de las técnicas que permiten identificar el tipo de grupos silanoles es FTIR. Respecto a esto, algunos autores señalan que los grupos geminales no existen sobre una superficie [44]. Sin embargo, Knözinger et al. (1988) [45] utilizando FTIR de alta resolución, reportó que los grupos silanoles libres y geminales se encuentran superpuestos entre una banda de 3742 a 3746 cm⁻¹. El cambio de esta banda como función de la temperatura se explica en términos de la variación de la concentración de estas dos especies en la superficie.

Uno de los aspectos más importantes sobre el comportamiento de los grupos silanol fue reportado por Van Der Voort et al. (1991) [46], quienes estudiaron sílices calcinadas a diferentes temperaturas y concluyeron que la concentración de grupos silanoles libres y vecinales en la superficie de la sílice es fuertemente dependiente de la temperatura de calcinación, es decir, a mayor temperatura de calcinación menor cantidad de grupos silanol. El estudio de Van Der Voort en sílices Kieselgel 40, 60 y 100, revela que los grupos silanol vecinales desaparecen, en muestras calcinadas en un intervalo de 550–650 °C por 17 h.

1.3.4 DESHIDROXILACIÓN Y REHIDROXILACIÓN

1.3.4.1 Deshidratación y deshidroxilación

Los términos deshidratación y deshidroxilación son frecuentemente confundidos. La deshidratación es la pérdida de agua fisisorbida como una función del incremento de la temperatura, mientras que deshidroxilación es sinónimo de la condensación de grupos silanol para formar enlaces siloxano (Figura 1.5) [39].



Figura 1.5 Deshidratación y deshidroxilación de una superficie de sílice.

1.3.4.1 Rehidratación y rehidroxilación

En la década de 1950's, algunos autores señalaron que es posible lograr una rehidroxilación completa de la superficie, en muestras de sílice que fueron sometidas a un tratamiento térmico por debajo de 400 °C. Después de la calcinación a temperaturas más altas, sólo se lleva a cabo una rehidroxilación parcial [39].

Con respecto a la rehidroxilación, Agzamkhodzhaev y Zhuravlev [47] mostraron que es posible lograrla por medio de un tratamiento con agua a temperatura ambiente. Este proceso es realizado en dos etapas (*viz* Figura 1.6). En la primera, las moléculas de agua se pre-adsorben sobre los sitios silanol hidrófilos. En la segunda etapa, esta agua pre-adsorbida ocasiona un rompimiento del enlace de un grupo siloxano, produciendo dos nuevos grupos silanoles. A temperaturas menores de 300 °C, cada grupo siloxano es rodeado por al menos un grupo silanol, lo que permite la pre-adsorción de una molécula de agua.

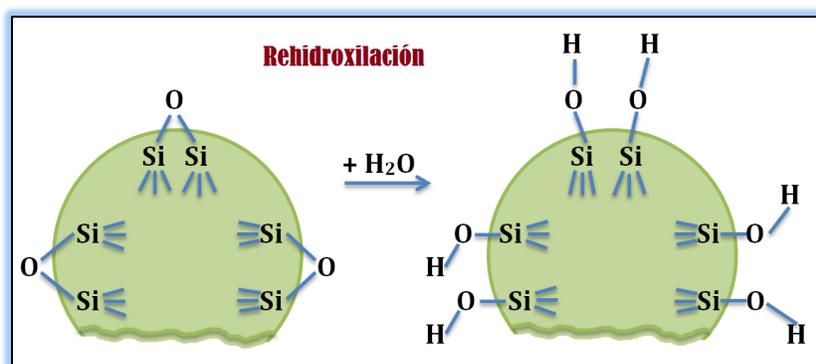


Figura 1.6 Formación de grupos silanol sobre la superficie de la sílice por el proceso de rehidroxilación.

Cuando la deshidroxilación es completa, mayor es el tiempo requerido para una rehidroxilación. Por ejemplo, una superficie de sílice deshidroxilada a 900 °C por 10 h, necesita varios años en agua a temperatura ambiente. Por otro lado, si la muestra de silicio se trata hidrotérmicamente en agua hirviendo, 60 h son suficientes para obtener la rehidroxilación total de la superficie. Sin embargo, el uso de tratamiento hidrotérmico, puede ocasionar cambios drásticos en la estructura y la reducción del área de superficial de los materiales de sílice [39].

1.4 LA SORCIÓN DE GASES Y VAPORES

La sorción de vapores es uno de los muchos métodos experimentales disponibles para la caracterización de la superficie y tamaño de poro de una variedad de diferentes materiales porosos, tales como adsorbentes, catalizadores industriales, pigmentos, cerámicas y materiales de construcción [48].

El término **adsorción** parece haber sido introducido por Kaiser [49] en 1881 para connotar la condensación de gases sobre superficies libres, a diferencia de la absorción gaseosa en donde las moléculas del gas penetran dentro del sólido. La IUPAC define adsorción como el enriquecimiento (adsorción positiva o simplemente adsorción) o el vaciamiento (adsorción negativa o desorción) de uno o más componentes en una capa interfacial; en adsorción de gases, interfase gas/sólido. En realidad, en 1909, McBain [50] propuso el término sorción para abarcar tres tipos de fenómenos: la adsorción sobre las superficies, la absorción dentro del sólido y la condensación capilar que ocurre en el interior de los poros. Pero, quizás por razones de eufonía, el término nunca fue utilizado ampliamente y la palabra adsorción es frecuentemente utilizada para denotar indistintamente la condensación capilar o la adsorción en superficies.

En el tema de la adsorción de vapores, el sólido se denomina adsorbente y el gas, el cual es potencialmente capaz de ser adsorbido, es llamado adsorbtivo. Mientras que el material realmente adsorbido por el sólido, es llamado adsorbato (viz Figura 1.7).

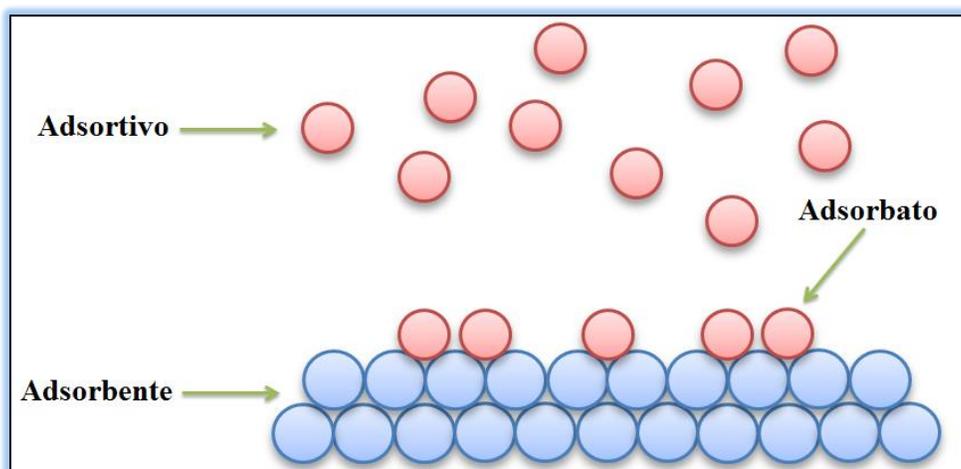


Figura 1.7 Diferencia entre adsorbente, adsorbato y adsorbtivo.

1.4.1 ADSORCIÓN FÍSICA O FISISORCIÓN

La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido (adsorbente) y las moléculas del gas o vapor (adsorbato). Básicamente se pueden distinguir dos comportamientos [51]:

- Fisisorción.
- Quimisorción.

En la adsorción física o fisisorción, la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química, i.e. las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals. Es un proceso exotérmico, por lo tanto, la fisisorción aumenta al disminuir la temperatura o al incrementarse la presión. Una vez que se completa la monocapa a bajas presiones, la fisisorción se produce en multicapas, a medida que aumente la presión, es decir, sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La ΔH_{ads} para la primera capa viene determinada

por las fuerzas entre adsorbente y adsorbato, mientras que la ΔH_{ads} para las capas siguientes depende de las interacciones adsorbato-adsorbato y por tanto es similar a la entalpía de condensación. En la mayoría de los casos, el equilibrio se alcanza rápidamente [52].

En la adsorción química o quimisorción, la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, más o menos importante, para dar lugar a una especie distinta, i.e. las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisorción. Si en la quimisorción se produce formación y rotura de enlaces podrían esperarse valores de ΔH°_{ads} tanto positivos como negativos (al igual que en las reacciones químicas ordinarias). Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera [52].

1.4.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

El proceso de adsorción a temperatura constante (T) puede seguirse por la medida del descenso de la presión (y/o volumen) de gas o el aumento del peso del adsorbente. Tras un tiempo dado, la presión se hace constante y el peso del sólido deja de aumentar. Invariablemente la cantidad adsorbida sobre la superficie de un sólido dependerá de la temperatura absoluta T, la presión P, porosidad del adsorbente y del potencial de interacción E, entre el vapor (adsorbato) y la superficie (adsorbente).

Por lo tanto, en algún punto de equilibrio, dados T, P y E, la cantidad de vapor adsorbida por unidad de masa del sólido poroso queda dada por:

$$W = W(P, T, E) \quad (1.4)$$

Generalmente la cantidad adsorbida es medida a temperatura constante y la ecuación 1.4 se reduce a:

$$W = W(P, E) \quad (1.5)$$

Representado de otra forma, para un gas adsorbido en un sólido dado, a temperatura constante:

$$W = W\left(\frac{P}{P^0}\right)_T \quad (1.6)$$

donde P/P^0 es la presión relativa del adsorbato (P^0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción T).

La representación gráfica de W frente a P/P^0 , a T constante, es conocida como **isoterma de adsorción** de una interfase particular gas-sólido [53].

Comúnmente, las isotermas se expresan gráficamente como una curva en \mathbb{R}^2 , donde el eje de ordenadas representa la cantidad de gas adsorbido (W) y el eje de abscisas la presión relativa de equilibrio (P/P^0), que varía entre 0 y 1, donde P^0 es la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de la isoterma.

En la Figura 1.8 se muestra una isoterma característica del material SBA-15, obtenida mediante sorción de nitrógeno a 76 K (Ciudad de México). A presiones relativas inferiores a 0.01, se lleva a cabo el llenado de microporos; en la región entre 0.01 y 0.3 ocurre la formación de mono y multicapa. Presiones relativas mayores a 0.3 favorecen la condensación capilar en la curva de adsorción (Curva Límite Ascendente – CLA) y la evaporación capilar en la curva de desorción (Curva Límite Descendente – CLD). La condensación capilar es la transformación espontánea de un vapor en líquido dentro la estructura porosa y la evaporación capilar, la transformación de un líquido en vapor. El aumento y disminución abrupta en el volumen adsorbido para la curva de adsorción y desorción respectivamente, genera lo que se conoce como “ciclo de histéresis”.

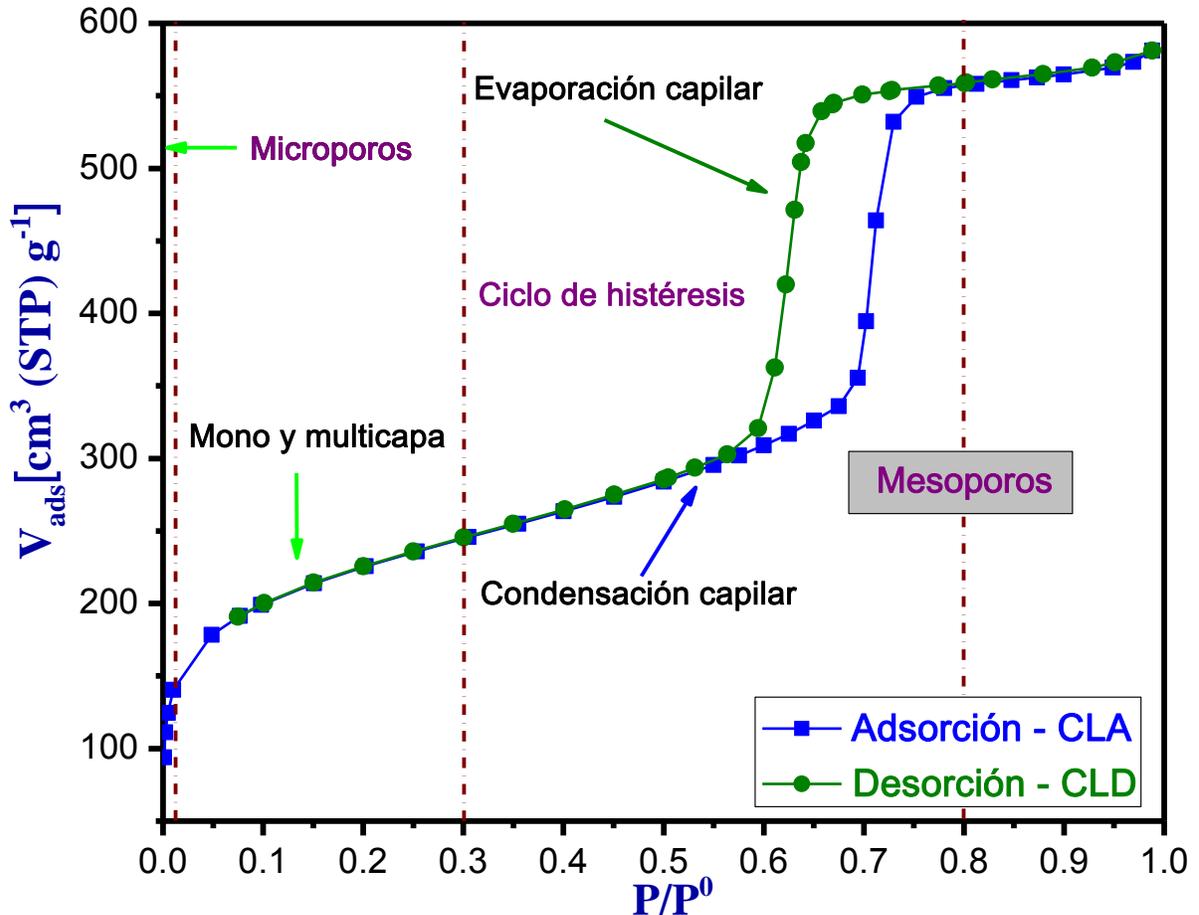


Figura 1.8 Isoterma de sorción característica del sólido mesoporoso SBA-15.

1.4.3 NITRÓGENO: GAS ADSORBENTE

En el mercado existe un gran número de gases; sin embargo, la cantidad de gases adecuados para la determinación del área superficial es muy pequeña, debido a que deben cumplir con algunas características como:

- ⌘ El adsorbato debe ser químicamente inerte con respecto al sólido.
- ⌘ La presión de saturación del vapor P^0 a la temperatura de trabajo debe ser lo suficientemente alta para permitir una medición precisa de la presión relativa a lo largo de un intervalo razonablemente amplio ($\sim 0.001 < P/P^0 < 0.5$).
- ⌘ La presión de saturación del vapor P^0 no debería exceder 1–2 atmósferas.

Hay diversas razones por la que se considera al nitrógeno (N_2 a 77 K) como el mejor adsorbtivo para el análisis de tamaño en los mesoporos, dos de ellas y quizás las más importantes son: i) el espesor de las multicapas de N_2 es altamente insensible a los diferentes tipos de adsorbentes [54]; ii) la misma isoterma puede ser usada para el análisis de tamaño de poro, para el cálculo de la superficie específica y la dimensión fractal de la superficie [11].

1.4.4 ETAPAS PARA UN ANÁLISIS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

1) Desgasificación de la muestra, cuyo principal objetivo es la remoción del material físicamente adsorbido de la superficie adsorbente para asegurar un estado inicial reproducible. Esto se puede lograr por bombeo de vacío o purga con un gas inerte a elevadas temperaturas, siempre y cuando estas temperaturas no modifiquen la estructura de la muestra. La eliminación de agua fisisorbida en materiales mesoporosos ocurre a temperaturas relativamente bajas ($< 200\text{ }^\circ\text{C}$) bajo la influencia de vacío [55].

2) El sólido es puesto en contacto con el gas nitrógeno. La presión se va incrementando poco a poco mediante dosis programadas (hasta llegar a la presión de saturación) y las moléculas de nitrógeno responden al incremento de presión fijándose a la superficie de las partículas y de las paredes de los poros accesibles.

3) Una vez que se ha cubierto la totalidad de la superficie con moléculas de nitrógeno, comienzan a llenarse los poros de menor tamaño y finalmente tiene lugar el fenómeno de la condensación capilar, transformando el gas en líquido en el interior de los poros en condiciones de presión cercanas a la presión de saturación. Este proceso se caracteriza algunas veces por el aumento abrupto en la cantidad adsorbida de la isoterma de adsorción cuando existe una gran uniformidad tanto en el tamaño como en la forma de los poros.

4) Finalmente, alcanzada la presión de saturación, la presión empieza a disminuir paulatinamente y tiene lugar otro fenómeno conocido como evaporación capilar (curva de desorción), ahora los poros de mayores dimensiones desalojan su condensado capilar, quedando únicamente al final una capa adsorbida delgada sobre la superficie de dichos poros. El adelgazamiento de la capa adsorbida, durante el proceso de desorción, juega un papel muy importante en la determinación de la textura de los materiales porosos.

El estudio de todos estos fenómenos permite determinar, por un lado, la superficie específica de las partículas sólidas que componen la muestra y; por otro lado, estudiar la porosidad dentro de un intervalo determinado de tamaños de poro.

1.4.5 TIPOS DE ISOTERMAS

La mayoría de las isotermas de adsorción física pueden ser agrupadas en seis tipos [11] (viz Figura 1.9).

1) Isotherma Tipo I: Sólidos microporosos. La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P^0), aumenta rápidamente a baja presión ($P/P^0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente se aproxima a un valor límite $P/P^0 \rightarrow 1$. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos que tienen relativamente pequeñas superficies externas.

2) Isotherma Tipo II: Sólidos macroporosos o no porosos. A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P^0), posteriormente aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Isotherma característica de sólidos no porosos o de adsorbentes macroporosos.

3) Isotherma Tipo III: Interacción débil entre gas y sólido no poroso. Es convexa respecto al eje de la presión relativa (P/P^0) en todo el intervalo de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

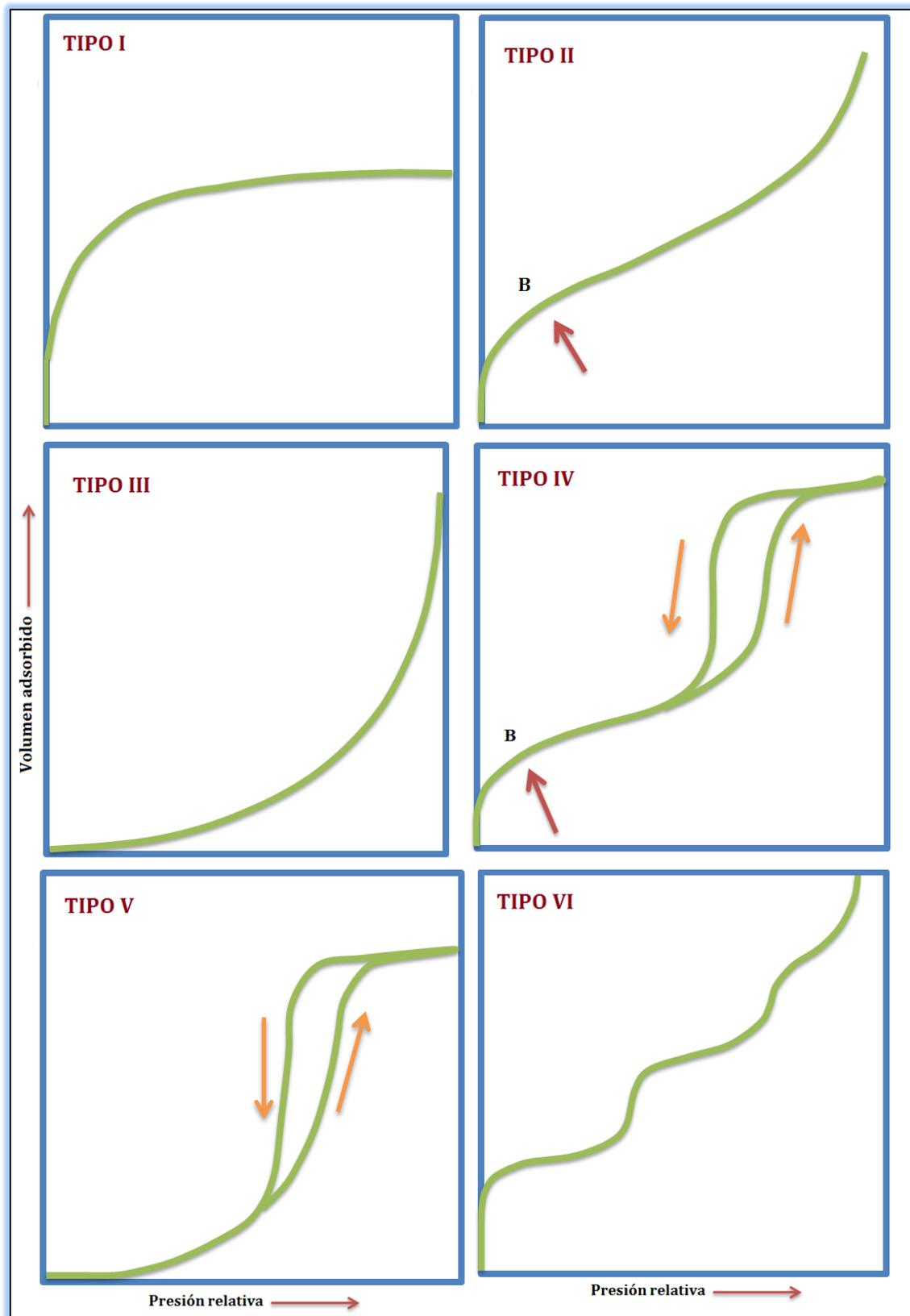


Figura 1.9 Clasificación de las isothermas: IUPAC.

4) Isotherma Tipo IV: Sólidos mesoporosos. A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. El ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar.

Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor se incrementa progresivamente, a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (monocapa) y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas). La ordenada del punto B proporciona una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular (capacidad de monocapa).

5) Isotherma Tipo V: Interacción débil entre gas y sólido mesoporoso. Igual que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros.

6) Isotherma Tipo VI: Isotherma escalonada. Isotherma escalonada, es la menos común de todas las isothermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

1.4.6 ECUACIÓN DE KELVIN

La ecuación de Kelvin puede ser obtenida de varias formas pero, puesto que el fenómeno de condensación capilar está íntimamente ligado con la curvatura de un menisco líquido, se tomará este punto de partida.

Todo elemento de la superficie de un líquido posee dos radios principales de curvatura, r_1 y r_2 , definidos por los dos planos perpendiculares que pasan por toda normal trazada para cada punto de la superficie. Si P^α es la presión en la parte cóncava y P^β la de la convexa de un menisco, la diferencia de presión entre ambas caras del menisco se puede evaluar empleando la ecuación de Young [56] y Laplace [57]:

$$P^\alpha - P^\beta = \gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.7)$$

donde γ es la tensión superficial del líquido.

El radio medio de la curvatura (r_m) viene definido por:

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{1}{r_m} \quad (1.8)$$

de modo que sustituyendo la ecuación 1.7 en la ecuación 1.8 y considerando que en el equilibrio químico de un líquido con su vapor los potenciales químicos de ambos son idénticos, y que el vapor se comporta como un gas ideal (*i.e.* no condensa), se obtiene la ecuación de Kelvin [58]:

$$\ln \left(\frac{P}{P^0} \right) = - \frac{2\gamma V_l}{RT} * \frac{1}{r_m} \quad (1.9)$$

donde P^0 es la presión de saturación del adsorbato (a la que corresponde un r_m infinito), V_l es el volumen molar del líquido, R es la constante de los gases y T es la temperatura de adsorción.

El signo negativo de la ecuación de Kelvin indica que la presión de vapor sobre el menisco cóncavo de un líquido (r_m positivo) es menor que en la superficie plana del líquido produciéndose, por tanto, la condensación capilar a una presión inferior a la de saturación (ángulo de contacto menor de 90°). El signo sería positivo en el caso de presentarse un menisco convexo (r_m negativo), produciéndose la condensación capilar a una presión superior a la de saturación (ángulo de contacto mayor de 90°).

Por supuesto, cuando se produce la condensación capilar existe ya en las paredes de los poros una película de vapor adsorbida, de espesor “ t ”, que variará con la presión relativa y que se debe a un proceso de adsorción en mono–multicapa.

1.4.7 TIPOS DE CICLOS DE HISTÉRESIS

El ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación en capilares de forma irregular, regida matemáticamente por la ecuación de Kelvin. Considerando como ejemplo la Figura 1.10, en donde se presenta un capilar con diámetro variable. Según la ecuación de Kelvin, la condensación capilar comenzará por la zona de menor diámetro, es decir, por la garganta del poro.

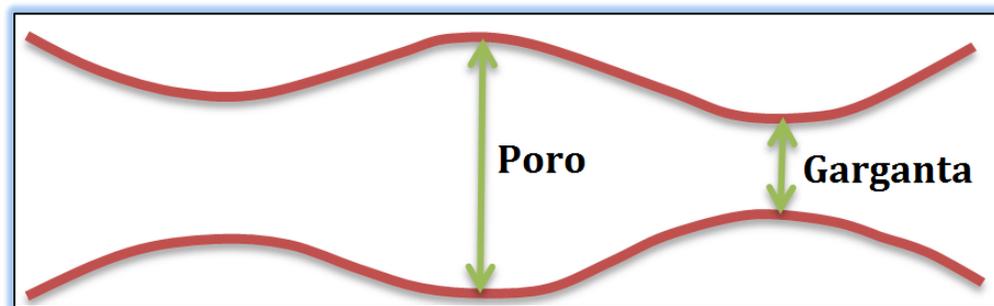


Figura 1.10 Capilar de diámetro variable.

El poro queda temporalmente taponado, pero al aumentar la presión este tapón es empujado hacia dentro, donde se igualan las presiones en todo el capilar y vuelve a aparecer condensación tanto en la garganta como en el interior del poro. Este proceso de equilibrio tendrá lugar hasta que el capilar se encuentre completamente lleno. En cambio para la desorción el proceso es diferente. Según la ecuación de Kelvin, la evaporación debería comenzar por la zona de mayor diámetro, es decir, el interior del poro. Sin embargo, esta evaporación no será posible hasta que la presión no disminuya hasta el valor correspondiente al diámetro de la garganta, de menor tamaño que el interior del poro. Al llegar a este valor, se producirá el vaciado de todo el capilar.

Por lo tanto, durante el proceso de adsorción el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño de la garganta. Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera la histéresis. La histéresis que aparece en el intervalo de multicapa de las isothermas de fisisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos. La IUPAC ha definido cuatro tipos de ciclos de histéresis (viz Figura 1.11).

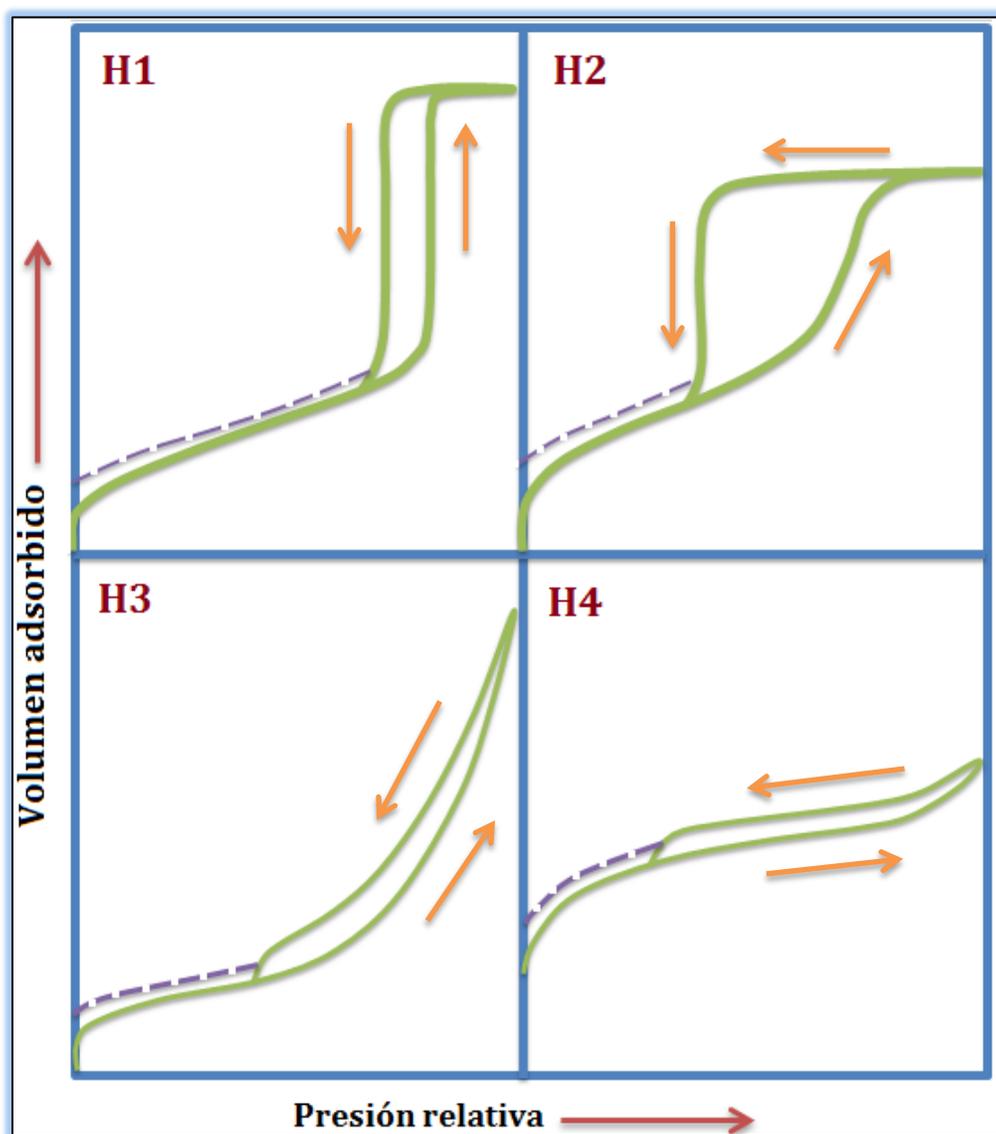


Figura 1.11 Tipos de histéresis: IUPAC.

Tipo H1: Este ciclo de histéresis se caracteriza por tener curvas de adsorción y de desorción prácticamente verticales y paralelas. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme.

Tipo H2: Este tipo de histéresis, mucho más ancha que el caso anterior, se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción. Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida como el gel de silicio. En cualquier caso, este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce del ciclo de histéresis de tipo H1.

Tipo H3. Este tipo de ciclo, a diferencia de los tipos H1 y H2, se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Tipo H4: Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados. Como en el tipo anterior, este ciclo no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación.

Dos factores principales que determinan el comportamiento de histéresis son: i) la histéresis sobre el nivel de un solo poro de una forma dada y, ii) efectos cooperativos que reflejan los detalles de la conectividad de la red de poros [59].

1.5 MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA EN SÓLIDOS SBA-15

1.5.1 MÉTODO BET.

La teoría BET es aplicable a isothermas de tipo II (muestras no porosas) o de tipo IV (mesoporosas). En la Figura 1.12 se muestra el campo de aplicación del método BET en las isothermas Tipo II y IV, en sombreado. Brunauer reconoce que la ecuación BET no es aplicable por debajo de presiones relativas de 0.05 por la existencia de heterogeneidades superficiales, ni por encima de 0.35 debido a la existencia de fenómenos de condensación capilar.

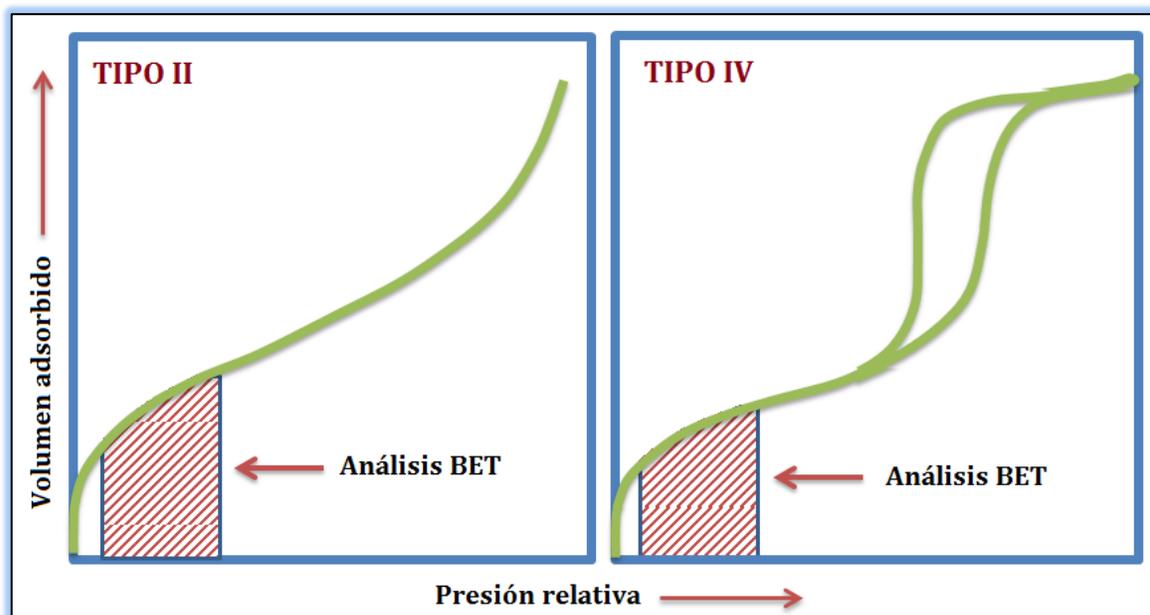


Figura 1.12 Intervalo para análisis BET de las isothermas Tipo II y IV. La parte sombreada de las isothermas es el intervalo susceptible de ser medido mediante el método BET.

El método BET implica la determinación de la cantidad de gas adsorbido necesario para cubrir las superficies de poros internos accesibles y las externas con una monocapa completa de adsorbato. Los poros inaccesibles no se detectan.

La teoría BET se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción propuesto en 1916 por Langmuir [60], en el que la superficie del sólido se considera una distribución de sitios de adsorción equivalentes. Sin embargo, la isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisisorción sobre la inicial (adsorción en multicapas), motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Adoptando el mecanismo de Langmuir pero introduciendo una serie de premisas que lo simplifican, Brunauer, Emmett y Teller (1938) fueron capaces de llegar a su bien conocida ecuación BET, que admitiendo la posibilidad de formación de multicapas, permite el crecimiento indefinido hasta producirse la condensación del gas [61]. La principal condición del modelo BET es que las fuerzas participantes en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multimolecular. Esta condición se traduce en tres premisas:

- (1) Cuando $P=P^0$ el gas adsorbato se condensa en un líquido sobre la superficie del sólido, es decir, el número de capas se hace infinito (P^0 : presión de saturación del vapor).
- (2) Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes. La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- (3) Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera. En todas las capas excepto en la primera las condiciones de evaporación y condensación son idénticas.

Para desarrollar el modelo BET se postuló una situación de equilibrio en la cual la velocidad a la que las moléculas que llegan de la fase gaseosa y se condensan en los sitios disponibles, es igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados. En el momento en que se obtiene un equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de

evaporación de esta capa, y considerando un número infinito de capas, se obtiene la siguiente expresión, conocida como la transformada lineal de la ecuación BET [61]:

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{n_a \left(1 - \frac{P}{P^0}\right)} = \left[\frac{(C_{BET}-1)}{n_m C_{BET}} \right] \frac{P}{P^0} + \frac{1}{n_m C_{BET}} \quad (1.10)$$

y = m x + b

Donde

P/P^0 : presión relativa de equilibrio.

n_a : volumen adsorbido en 1 gramo de adsorbente [cm^3 (STP)/g]. Los datos son obtenidos de la isoterma de N_2 .

n_m : capacidad específica de monocapa de adsorbato: cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una capa completa de moléculas (mol/g).

C_{BET} : constante BET.

La gráfica generada a partir de la ecuación (1.10) debe de dar como resultado una línea recta, cuya pendiente y ordenada al origen permiten calcular n_m y C_{BET} :

$$m = \frac{(C_{BET}-1)}{n_m C_{BET}} \quad y \quad b = \frac{1}{n_m C_{BET}} \quad (1.11)$$

$$n_m = \frac{1}{m+b}; \quad C_{BET} = \frac{m}{b} + 1 \quad (1.12)$$

El área superficial específica es calculada a partir del n_m obtenido de la ecuación 1.12:

$$A_{BET} = n_m \left(\frac{N_A}{v_m} \right) \left(\frac{a_m}{1 \times 10^{20} \text{Å}^2} \right) \quad (1.13)$$

donde

v_m = volumen molar del gas (N_2) = 22, 414 cm^3 (STP)/mol

a_m = área molecular del adsorbato (N_2) = 16.2 Å^2

N_A = número de Avogadro = 6.022 x 10²³ moléculas/mol.

Factor de corrección = 1 x 10²⁰ Å^2

1.5.2 MÉTODO t-PLOTS

Se basa en la *curva-t*, que es un gráfico de la isoterma estándar de adsorción de nitrógeno a 77 K sobre una sílice hidroxilada, propuesta por Sing et al. (1968) [62].

Tabla 1.2 Datos de la isoterma estándar de adsorción de nitrógeno a 77 K sobre una sílice hidroxilada [62].

| P/P^o | n_a | P/P^o | n_a |
|---------|-------|---------|-------|
| 0.005 | 0.42 | 0.3 | 0.89 |
| 0.01 | 0.48 | 0.32 | 0.91 |
| 0.02 | 0.54 | 0.34 | 0.93 |
| 0.03 | 0.57 | 0.36 | 0.96 |
| 0.04 | 0.59 | 0.38 | 0.98 |
| 0.05 | 0.61 | 0.4 | 1 |
| 0.06 | 0.63 | 0.42 | 1.02 |
| 0.07 | 0.65 | 0.44 | 1.04 |
| 0.08 | 0.66 | 0.46 | 1.06 |
| 0.09 | 0.675 | 0.48 | 1.08 |
| 0.1 | 0.69 | 0.5 | 1.1 |
| 0.12 | 0.71 | 0.55 | 1.17 |
| 0.14 | 0.73 | 0.6 | 1.24 |
| 0.16 | 0.75 | 0.65 | 1.33 |
| 0.18 | 0.77 | 0.7 | 1.43 |
| 0.2 | 0.79 | 0.75 | 1.54 |
| 0.22 | 0.81 | 0.8 | 1.72 |
| 0.24 | 0.83 | 0.85 | 1.95 |
| 0.26 | 0.85 | 0.9 | 2.4 |
| 0.28 | 0.87 | | |

La Figura 1.13 muestra la isoterma de los datos presentados en la Tabla 1.2, a partir de los cuales se obtiene el valor de n_m , que será utilizado para el cálculo de $\theta_{\text{teórico}}$ y así obtener el espesor t_{plot} .

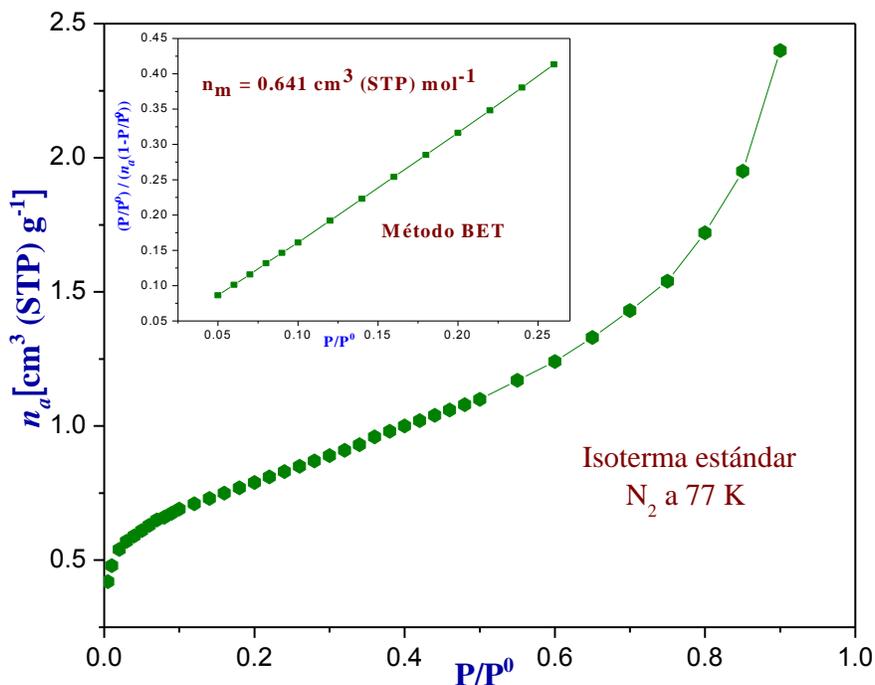


Figura 1.13 Isotherma estándar y gráfica del modelo BET.

El espesor estadístico de la capa adsorbida “ t ” es:

$$t = \sigma_{\text{N}_2} * \theta_{\text{teórico}} \quad (1.14)$$

donde:

σ_{N_2} = espesor de la molécula de nitrógeno = 3.54 Å.

$\theta_{\text{teórico}}$ = fracción de cubrimiento = n_a/n_m = volumen adsorbido, obtenido de la curva de sorción de nitrógeno/ 0.641 cm^3 (STP)/mol.

El $\theta_{\text{teórico}}$ está definido por la ecuación de Frenkel–Halsey–Hill:

$$\theta_{\text{teórico}} = \left[\frac{B}{\ln\left(\frac{P^0}{P}\right)} \right]^{\frac{1}{s}} \quad (1.15)$$

De la cual, s (parámetro que mide la interacción entre el adsorbato y el sólido) y B (una constante), son parámetros que se obtienen a partir de la isoterma estándar, graficando la siguiente ecuación:

$$\ln \left(\ln \frac{P^0}{P} \right) = -s \ln \theta_{\text{teórico}} + \ln B$$

$$y = m x + b \quad (1.16)$$

La pendiente y ordenada al origen de la gráfica generada por la ecuación 1.16, da como resultado los valores para s y b . Siendo:

$$s = -m \quad y \quad B = e^b \quad (1.17)$$

1.5.3 MÉTODO α -PLOTS

El método α -plots también se basa en la isoterma estándar (Tabla 1.2) descrita por Sing et al. (1968). En este caso se realiza la normalización de unidades de adsorción, calculando α como sigue:

$$\alpha_{plot} = \frac{n_a}{n_a\left(\frac{P}{P^0}=0.4\right)} \quad (1.18)$$

A cada valor de P/P^0 de la isoterma estándar, le corresponde un valor de α_{plot} , y es a partir de estos valores de donde se obtienen las α_{plots} de cada una de las isothermas obtenidas para los materiales SBA-15, mediante interpolación lineal.

1.6 DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE POROS PROMEDIO

1.6.1 MÉTODO NLDFT

Para realizar el cálculo mediante la Teoría de Funcionales de la Densidad No Localizada (NLDFT), se toman en cuenta algunas consideraciones. La histéresis de sorción puede observarse como una propiedad intrínseca de una transición de fase (es

decir, condensación de poro) tomando lugar en un poro sencillo, el cual refleja la existencia de estados de vapor metaestables asociados con la nucleación de la fase líquida (condensación espinodal). En consecuencia, la condensación puede suceder con retraso.

Por otro lado, asumiendo una longitud de poro finita (el cual es siempre el caso de adsorbentes reales), la evaporación puede tomar lugar vía retroceso de menisco; un problema de nucleación (y por lo tanto de metaestabilidad) no se espera que ocurra durante la desorción (evaporación). En este contexto, la rama experimental de desorción está asociada con la transición de equilibrio *líquido-vapor* (esta transición de equilibrio corresponde a la condición en el que los dos estados tienen igual potencial); mientras que la etapa de condensación corresponde a la transición espontánea espinodal.

Con base a las ideas anteriores, el NLDFT, está basado en la descripción del comportamiento de la adsorción y de los fluidos bajo condiciones de equilibrio y puede usarse para extraer los valores de tamaño de poro desde la rama de desorción del ciclo de histéresis [63].

Por otro lado, el llamado kernel de la rama de adsorción metaestable NLDFT desarrollado por Neimark et. al. [64], describe correctamente la posición del umbral de condensación (es decir, condiciones para las cuales la condensación espinodal ocurre) tomando en cuenta el intervalo de presión en el cual un fluido metaestable puede existir previo a la condensación. Por esta razón, la aplicación de este kernel NLDFT-AB (rama de adsorción) permite obtener una curva de distribución de tamaño de poro correcta también desde la rama de adsorción, el cual es importante en el caso de materiales bajo análisis consistente de una red de poros de forma de tintero, donde se espera que los efectos de percolación influyan significativamente en la posición de la rama de desorción del ciclo de histéresis [65].

1.6.2 MÉTOD BJH

El modelo BJH, Barret–Joyner–Halenda considera un conjunto de poros cilíndricos independientes y abiertos por ambos extremos. Utiliza la ecuación de Kelvin.

$$\ln \left(\frac{P}{P^0} \right) = - \frac{2\gamma V_l}{RT} * \frac{1}{r_m} \quad (1.19)$$

γ = tensión superficial

V_l = volumen molar del líquido

R = constante universal de los gases

r_m = radio de curvatura

P/P^0 = presión relativa

Un poro pierde adsorbato condensado en estado líquido, conocido como el núcleo del poro, cuando se alcanza una determinada presión relativa relacionada con el tamaño del núcleo del poro mediante la ecuación de Kelvin. Una vez el núcleo del poro se ha evaporado, la capa-multicapa de moléculas adsorbidas continúa en las paredes del poro. El espesor de esta capa varía en función de la presión relativa existente y se calcula en cada momento mediante la ecuación del espesor. En la Figura 1.14 se representa el adelgazando de los poros, esta capa se va adelgazando a medida que la presión disminuye, de manera que la cantidad de gas desorbido detectado en un determinado escalón de presión resulta ser la suma de dos cantidades: el líquido evaporado del núcleo del poro más las moléculas desorbidas de las paredes de los poros que previamente han sido vaciados por evaporación de su núcleo en escalones de presión anteriores.

Por lo tanto, un poro lleno con nitrógeno líquido condensado presenta tres partes bien diferenciadas:

El núcleo: se vacía por evaporación del líquido, una vez se alcanza la presión relativa crítica correspondiente al tamaño del mismo, mediante la ecuación de Kelvin.

La capa adsorbida: compuesta de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie de las paredes del poro. Las moléculas que lo componen van siendo desorbidas a medida que la presión disminuye, comenzando por las más externas, de manera que la capa es sucesivamente más y más fina. La relación entre el espesor de la capa adsorbida y la presión relativa se define como la ecuación del espesor de capa.

Las paredes del poro: el diámetro de un poro (calculado usando la ecuación de Kelvin) es el dato a partir del cual se calculan el volumen de poro y el área de poro.

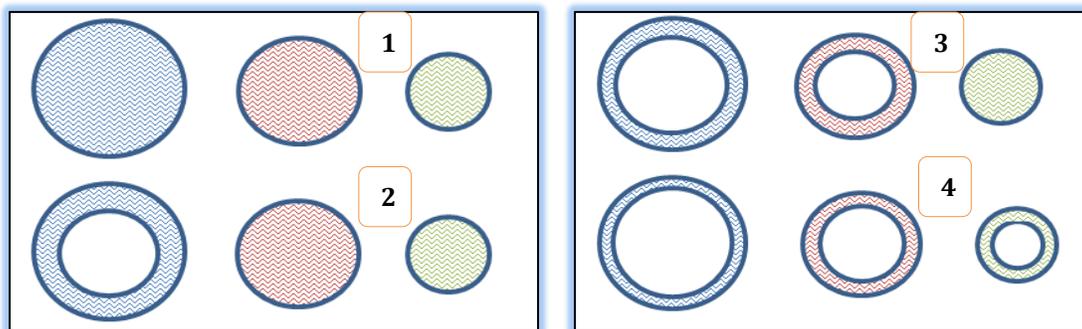


Figura 1.14 Adelgazamiento de poros (modelo BJH). Este proceso se lleva a cabo cuando ha ocurrido la condensación capilar y se ha llegado a la presión de saturación, en ese momento ocurre una disminución de presión e inicia el fenómeno de evaporación capilar [24].

El método BJH, para la curva de adsorción considera poros cilíndricos, mientras que para la curva de desorción los poros se suponen esféricos, utilizando las siguientes ecuaciones:

Poros cilíndrico:

$$r^k = \frac{4.72}{\ln\left(\frac{P^0}{P}\right)} \quad (1.20)$$

Poros esférico:

$$r^k = \frac{9.44}{\ln\left(\frac{P^0}{P}\right)} \quad (1.21)$$

r^k = radio de Kelvin.

1.6 DIMENSIÓN FRACTAL

No es posible hablar de dimensión fractal, sin antes definir un “fractal” como tal. Este término fue propuesto por el matemático Benoît Mandelbrot en 1975 y deriva del latín *fractus*, que significa quebrado o fracturado. Mandelbrot define un fractal, como un objeto geométrico cuya estructura básica, fragmentada o irregular, se repite a diferentes escalas o bien un conjunto cuya dimensión de Hausdorff–Besicovitch es estrictamente mayor que su dimensión topológica.

$$D \geq D_T$$

Considerando D como dimensión de Hausdorff y D_T como dimensión topológica; siempre que se trabaje en el espacio euclidiano \mathbb{R}^E , tanto D_T como D toman valores comprendidos entre 0 y E . Pero, cuando se consideran fractales, esta analogía se pierde. Mientras D_T es siempre un entero, D no tiene por qué serlo. Así ambas dimensiones no tienen por qué coincidir [66]. La dimensión fractal, es un exponente que da cuenta de cuán completamente parece llenar un fractal el espacio conforme se amplía el primero hacia escalas más y más finas. No existe una única dimensión fractal sino una serie de dimensiones que frecuentemente resulta equivalentes [67].

En geometría de fractales, la dimensión fractal, D es un número real que generaliza el concepto de dimensión ordinaria para objetos geométricos que no admiten espacio tangente, *i.e.*, es una medida de la irregularidad de superficie y estructura de un sólido. Las fuentes de heterogeneidad superficial son diversas irregularidades de grietas, escalones, defectos, impurezas y diferentes especies atómicas. Las irregularidades geométricas y rugosidad de la superficie tienen una influencia esencial sobre el valor de la dimensión fractal D , que para superficies sólidas puede variar de 2 a 3. El valor límite inferior de 2 corresponde a una superficie lisa perfectamente regular, mientras que el valor límite superior de 3 se refiere a la complejidad máxima permitida de la superficie. Además de la heterogeneidad de la superficie, la heterogeneidad estructural de un sólido dado, que se genera por la existencia de poros de diferentes tamaños (poros especialmente finos), puede contribuir significativamente a la dimensión fractal [68].

Uno de los métodos más utilizados para evaluar la dimensión fractal, es basado sobre la dependencia de la capacidad de monocapa sobre el tamaño adsorbato.

$$n_m \propto \gamma^{-\frac{D}{2}} \quad (1.22)$$

donde n_m , es la capacidad de monocapa y γ es el área ocupada por una molécula de adsorbato. Aunque la evaluación de D sobre la base de la ecuación 1 es simple, este procedimiento tiene algunas desventajas relacionadas con la evaluación de la capacidad de monocapa y selección de adsorbatos adecuados para evitar los efectos asociados con la orientación de las moléculas de adsorbato en la superficie y con interacciones adsorbato-adsorbato [68].

En materiales mesoporosos SBA-15, la dimensión fractal obtenida, revela que la superficie del sólido no es totalmente lisa como se piensa, si esto fuera cierto, la dimensión fractal debería ser igual 2 y no de 2.5 como lo muestran las dimensiones fractales obtenidas en este trabajo. Para ello, se utilizaron dos métodos: Frenkel-Halsey-Hill y de Neimark.

El método de FHH tiene la ventaja de permitir el cálculo de la dimensión fractal a partir de una sola isoterma de adsorción, mientras que otros requieren datos de adsorción de más de un adsorbato. Aunque también presenta algunas desventajas, una de ellas es que la derivación del exponente “ s ” (obtenido de la ecuación 1.15 de Frenkel-Halsey-Hill) del valor teórico de 3 no puede ser totalmente atribuida a la rugosidad o la naturaleza fractal de la superficie. El intervalo de la presión relativa sobre la cual el método de FHH es aplicado también afecta el valor del exponente “ s ”, y por supuesto, la ocurrencia del fenómeno de condensación capilar en materiales mesoporosos restringe el intervalo sobre el cual la teoría de FHH puede ser aplicada [69]. Krim et. al. (1991) [70] probaron la aplicación de la ecuación de FHH y determinaron la dimensión fractal de la superficie lisa y rugosa de la plata a partir de isotermas obtenidas mediante adsorción de oxígeno y nitrógeno a 77 K.

El método de Neimark ha sido aplicado para diferentes materiales incluyendo sílice gel, materiales porosos y carbón [71]. Neimark encontró que la rugosidad de la superficie interna de materiales mesoporosos puede ser caracterizada por dimensión fractal hasta el tamaño característico del canal de poros. Por lo tanto, en este caso la fractalidad refleja la rugosidad de las paredes del poro, pero no la geometría del poro. Para la sílice gel con tamaño de poro de 30 nm, Neimark, determinó una dimensión fractal de 2.20–2.22.

Por otro lado, se ha demostrado que la microporosidad, puede ser entendida como una manifestación de la naturaleza fractal de la superficie de mesoporos. Además es posible utilizar la temperatura de calcinación en un intervalo de 300–900 °C para ajustar el grado de microporosidad o carácter fractal en los materiales de la SBA, donde la calcinación a temperaturas más altas fortalece eficazmente los microporos sin destruir la topología de mesoporos de la SBA-15 [72].

Con base a resultados experimentales que se mostrarán más adelante, se considera que el efecto de la rugosidad de la superficie o el carácter fractal tienen un efecto poco apreciable en el comportamiento del adsorbente.

CAPÍTULO II.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

*“Dime y lo olvido, enséñame y lo recuerdo,
involúcrame y lo aprendo”.*

Benjamín Franklin

Sinopsis

Este capítulo tiene como finalidad presentar la metodología para la preparación del sólido mesoporoso SBA-15 y su posterior tratamiento en la eliminación del tensoactivo utilizado para la síntesis del mismo. También se explica de manera general en qué consiste cada una de las técnicas de caracterización utilizadas: adsorción de nitrógeno, espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), resonancia nuclear magnética (RMN), análisis termogravimétrico (AT) y difracción de rayos X (DRX).

2.1 PARTE EXPERIMENTAL

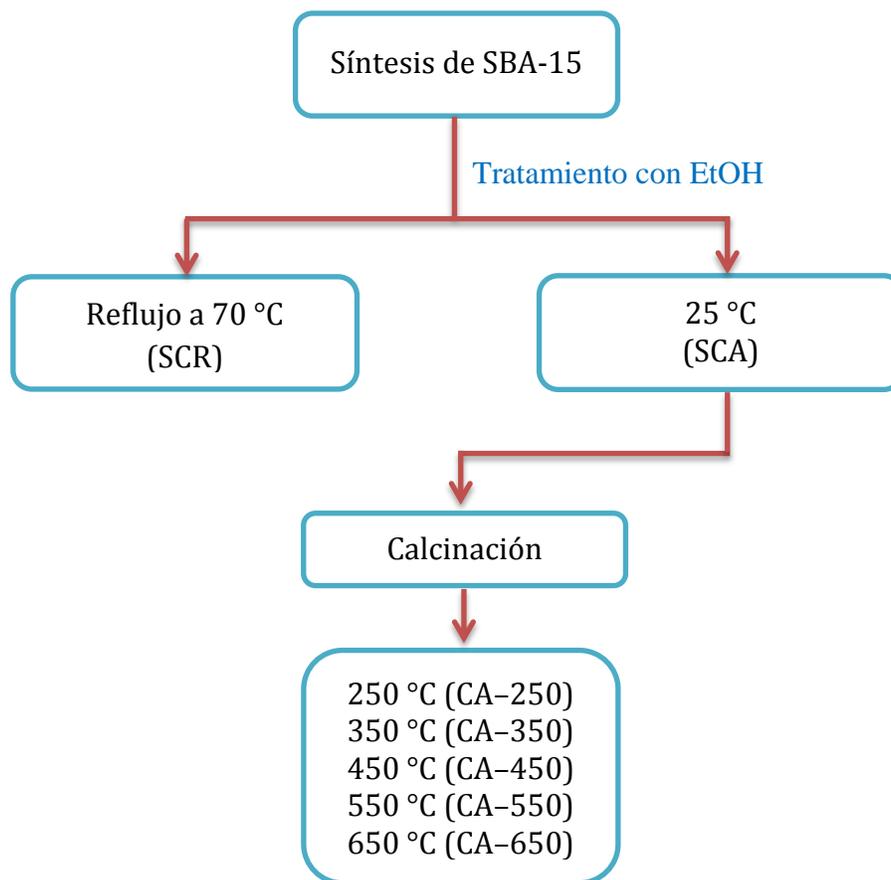


Figura 2.1 Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

Posterior a la síntesis de sólido mesoporoso SBA-15, se busca eliminar el tensoactivo proveniente de la síntesis, mediante dos procedimientos:

- 1) Extracción utilizando EtOH como solvente.
 - a. 25 °C
 - b. 70 °C
- 2) Calcinación a diferentes temperaturas.
 - a. 250 °C
 - b. 350 °C
 - c. 450 °C
 - d. 550 °C
 - e. 650 °C

2.1.1 SÍNTESIS DE SBA-15 POR EL MÉTODO DE ZHAO ET. AL.

El sólido mesoporoso SBA-15 fue sintetizado por el método de Zhao et al. (1998) [11], el cual consiste en reaccionar 4.0 g del tensoactivo P123 con 0.041 mol de TEOS, 0.24 mol de HCl y 6.67 mol de H₂O.

Materiales

Matraz bola
Matraz aforado
Matraz kitazato
Embudo Buchner
Vaso de precipitados
Agitador magnético
Parrilla eléctrica
Mantilla
Termómetro

Reactivos

Pluronic (P123)
HCl (pureza 37%)
H₂O desionizada
Tetraetilortosilicato (TEOS)
Etanol anhidro

- 4.0 g del copolímero en tribloques Pluronic (P123) fueron disueltos en 19.8 mL de HCl al 37% en peso y 120 mL de agua desionizada, por un lapso de 3 horas en agitación constante a temperatura ambiente (Figura 2.2a).
- En un reactor con agitación a temperatura de 40 °C, 9.16 mL de TEOS son adicionados a la mezcla a goteo lento, manteniendo estas condiciones por 20 h (Figura 2.2b).
- Retirar agitación y aumentar la temperatura a 90 °C durante 48 h (viz Figura 2.2b).
- El precipitado obtenido se filtra con 200 mL de etanol, con la finalidad de extraer el tensoactivo presente.
- Finalmente, secar en una estufa a 100 °C por 24 h (Figura 2.2c).

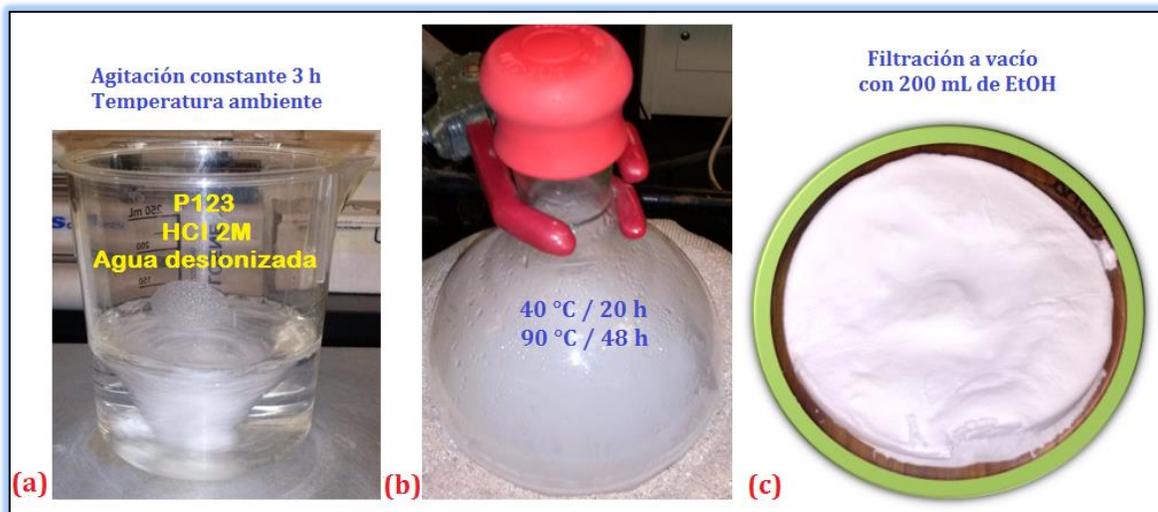


Figura 2.2 Procedimiento experimental de la síntesis de SBA-15. (a) Agitación constante a temperatura ambiente de la mezcla P123-HCl 37%-Agua desionizada. (b) Reactor para envejecimiento de la sílice, una primera etapa a 40 °C por 20 horas y la segunda a 90 °C por 48 horas. (c) Sólido mesoporoso obtenido después del secado en la estufa a 100 °C por 24 horas.

El trabajo de Soler-Illia et al. (2003) sobre óxidos mesoporosos a partir de copolímeros, demostró que la etapa de envejecimiento en la síntesis de materiales SBA-15, es fundamental para disminuir la cantidad de microporos presentes y obtener mesoporos regulares [73].

2.1.2 ELIMINACIÓN DEL TENSOACTIVO (P123)

Una vez que el material SBA-15 es secado en la estufa, se aplican dos tratamientos para la eliminación de tensoactivo, el primero lavar con EtOH anhidro el sólido mesoporoso y el segundo calcinar a diferentes temperaturas (250, 350, 450, 550 y 650 °C).

2.1.2.1 Extracción con etanol anhidro

El lavado con etanol se realizó mediante dos procedimientos. En el primero, se llevó a cabo el calentamiento de la reacción a 70 °C, a volumen constante; esto dio lugar al montaje de un sistema a reflujo que permitió calentar hasta 70 °C la mezcla, sin perder el disolvente en el transcurso del proceso; y por lo tanto, sin que éste se liberara a la atmósfera. En un segundo procedimiento, la reacción se llevó a cabo a temperatura

ambiente, en un sistema con agitación constante, se asume que no hay pérdida del disolvente, debido a que éste es calentado a una temperatura inferior a la de su punto de ebullición.

A) Reflujo a 70 °C

- ❖ 2 g de SBA-15 son disueltos en 50 mL de etanol anhidro.
- ❖ Montaje de un sistema a reflujo con una temperatura controlada de 70 °C y agitación constante.
- ❖ Transcurridas 6 horas, la mezcla es filtrada y secada en la estufa a 100 °C.

B) Temperatura ambiente (25 °C)

- ❖ 2 g de SBA-15 fueron disueltos en 50 mL de etanol anhidro.
- ❖ La mezcla es colocada en una plancha eléctrica con agitación constante a temperatura ambiente por un lapso de 6 horas.
- ❖ Filtrar y secar sólido mesoporoso a 100 °C en una estufa.

2.1.2.2. Calcinación

Después de la extracción del tensoactivo mediante el lavado con etanol, el sólido mesoporoso es calcinado en un horno tubular al aire a diferentes temperaturas, usando una rampa de 1 °C por minuto y manteniendo la sílice por 4 horas en la temperatura de calcinación.

Las temperaturas de calcinación fueron:

- ❖ 250 °C
- ❖ 350 °C
- ❖ 450 °C
- ❖ 550 °C
- ❖ 650 °C

Mediante espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico, se ha demostrado el comportamiento de la presencia de residuos del tensoactivo (P123), utilizado durante la síntesis de materiales mesoporosos SBA-15. A partir de espectros FTIR de sólidos SBA-15, Ojeda-Martínez (2005), atribuyó que las bandas entre 1250–1500 cm^{-1} , corresponden a los modos de alargamiento y flexión del enlace C-H, provenientes del P123, que se encuentran ocluidos en el sólido [74]. El análisis termogravimétrico realizado por Bérubé et al. en el copolímero de tres bloques (P123), muestra que a temperaturas superiores a los 300 °C, el tensoactivo ha sido eliminado en su totalidad [75].

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de gran utilidad en la caracterización de materiales mesoporosos ya que permite detectar la presencia de un ordenamiento mesoscópico. Las señales de difracción se obtienen en forma de picos con una determinada posición, anchura y área. La técnica se basa en la Ley de Bragg que permite calcular los espaciados interplanares de las caras del material asociadas a los principales picos de difracción detectados [76].

2.2.1.1 Ley de Bragg

La ley de Bragg, permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos). Cuando los rayos X alcanzan un átomo, interactúan con sus electrones exteriores, estos re-emiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con la misma frecuencia. Este fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh (o dispersión elástica). Los rayos X re-emitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente. Este es el fenómeno de la difracción.

En la Figura 2.3 se esquematizan rayos X que inciden sobre un cristal. Los átomos superiores re-emiten la radiación tras ser alcanzados por ella. Los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente se muestran como la zona de intersección de los anillos. Se puede apreciar que existen ángulos privilegiados en los cuales la interferencia es constructiva, en este caso hacia la derecha con un ángulo en torno a 45°. La radiación incidente llega a átomos consecutivos con un ligero desfase (izquierda). La radiación dispersada por los átomos (círculos azules) interfiere con radiación dispersada por átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva.

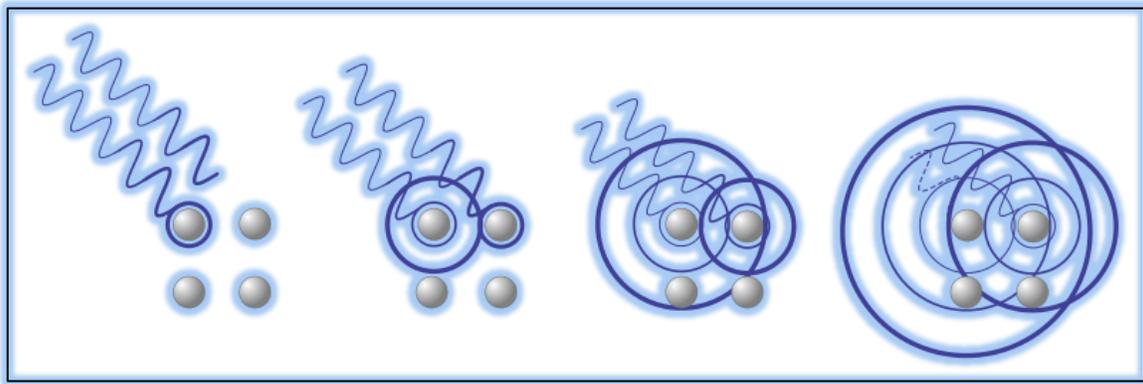


Figura 2.3 Difracción de radiaciones por átomos. Imagen de: Christophe Dang Ngoc Chan.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π (Figura 2.4). Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen}\theta \quad (2.1)$$

$$d = \frac{n \lambda}{2 \text{ sen } \theta} \quad (2.2)$$

n = número entero = 1

λ = longitud de onda de los Rayos X = 0.154 nm

d = distancia entre los planos de red cristalina

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

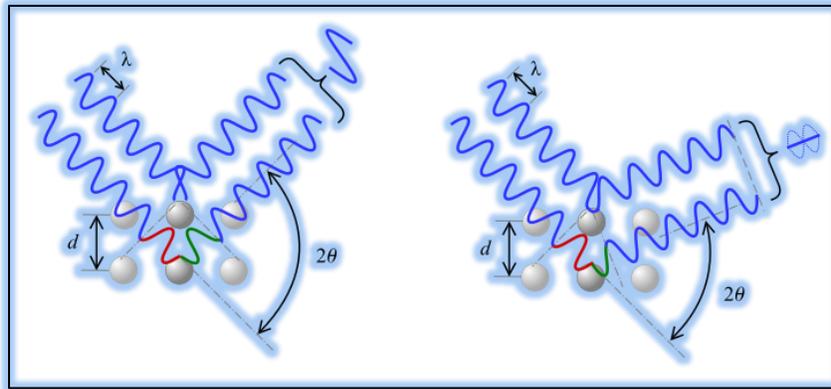


Figura 2.4 Tipos de interferencia en DRX. De acuerdo al ángulo de desviación (2θ), el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha). http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Loi_de_bragg.png

2.2.1.2 Índice de Miller

Para que se cumpla la ley de Bragg para un grupo de planos de reflexión paralelos, éstos deben cruzar los ejes de la celda unidad un número entero de veces. Las reflexiones cristalinas se identifican mediante tres números h, k y l ; los cuales reciben el nombre de índices de Miller. En la Figura 2.5 se presentan los índices de Miller de un plano cristalográfico para un material SBA-15, definidos como los recíprocos de las intersecciones que el plano determina con los ejes (x, y, z) del sistema de ejes coordenados. Un plano queda representado por la forma (h, k, l) :

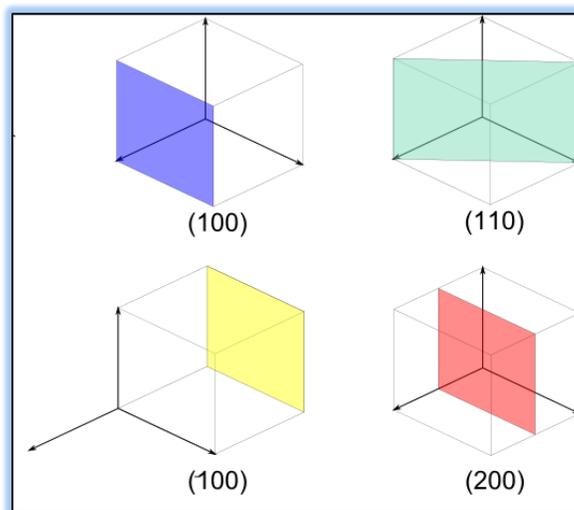


Figura 2.5 Índices de Miller presentes en materiales SBA-15.

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4d/Indices_de_miller_de_planos_comuns_na_base_cubica.png

2.2.1.3 Dispersión de rayos x a bajos ángulos (SAXS)

La dispersión de rayos X a bajos ángulos, o SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) es una técnica basada en analizar la dispersión de rayos X producida por un material al paso del haz, a ángulos muy próximos a cero y es empleada para la caracterización estructural de materiales en el intervalo de los nanómetros. La muestra es irradiada con un haz de rayos X monocromático y a partir de la distribución de intensidades a muy bajo ángulo es posible obtener información sobre tamaño o distribución de tamaños de partículas, forma de partículas y estructura interna. Esta técnica es empleada en partículas con un tamaño comprendido entre 0.5 y 50 nm.

2.2.1.4 Plano (100) del sólido SBA-15

La Figura 2.6 representa el plano 100, el cual corresponde a la cara del material SBA-15, en un plano 2D. A partir de este plano, es posible calcular la distancia interplanar de la red cristalina, distancia entre los centros de poros contiguos y el espesor del poro.

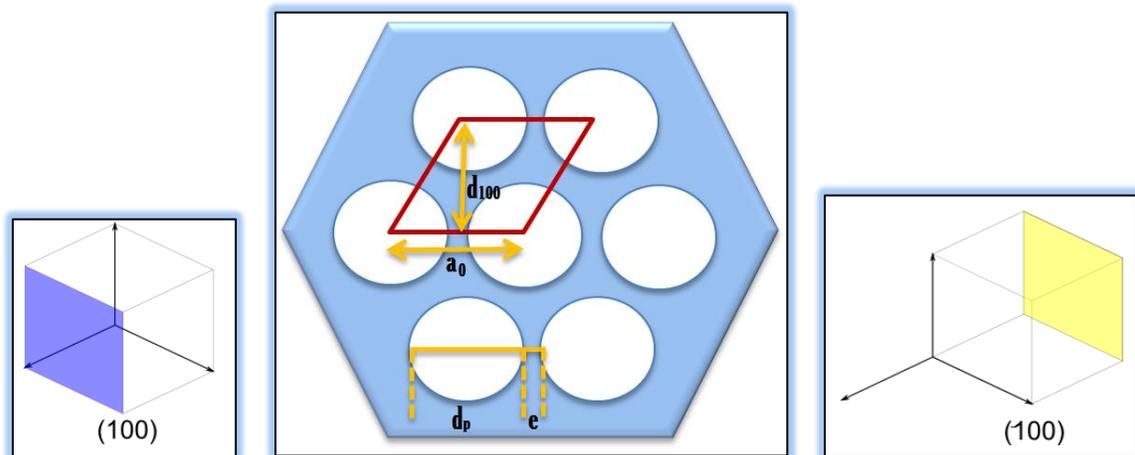


Figura 2.6 Representación del plano (100) del material SBA-15.

Distancia entre los centros de dos poros contiguos.

$$a_o = \frac{2 d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (2.3)$$

a_o = distancia entre los centros de dos poros contiguos.

d_{100} = distancia interplanar de la cara del plano 100.

Diámetro del poro.

$$d_p = a_o - e_p \quad (2.4)$$

d_p = diámetro del poro.

e_p = espesor de la pared entre poros contiguos.

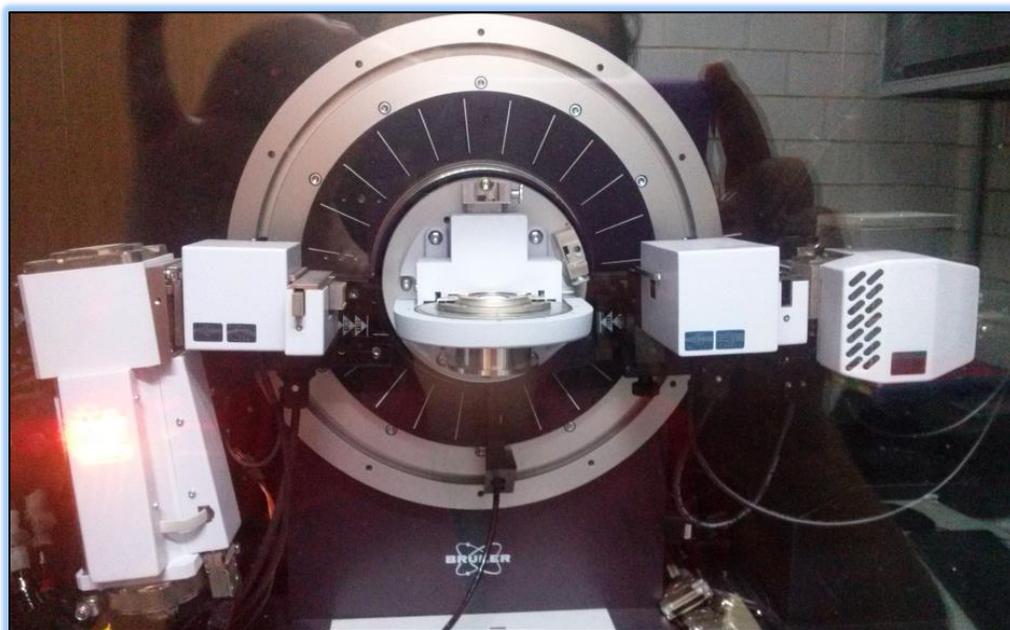


Figura 2.7 Equipo de DRX del laboratorio de Ingeniería Química de la UAM-I.

Los difractogramas de rayos X del sólido SBA-15 se obtuvieron en un equipo Bruker D8 Advance del laboratorio de Ingeniería Química (*viz* Figura 2.7), empleando radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$, con una longitud de onda de 1.54 \AA , en la región de bajo ángulo (0.6° a 5.0° en la escala 2θ).

2.2.2 RESONANCIA NUCLEAR MAGNÉTICA (NMR)

La espectroscopía de resonancia nuclear magnética, es utilizada para determinar las estructuras de compuestos orgánicos. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se presenta en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . En el caso de este trabajo en particular, fue en los átomos de ^{29}Si y ^{13}C . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes [77].

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la Figura 2.8, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β .

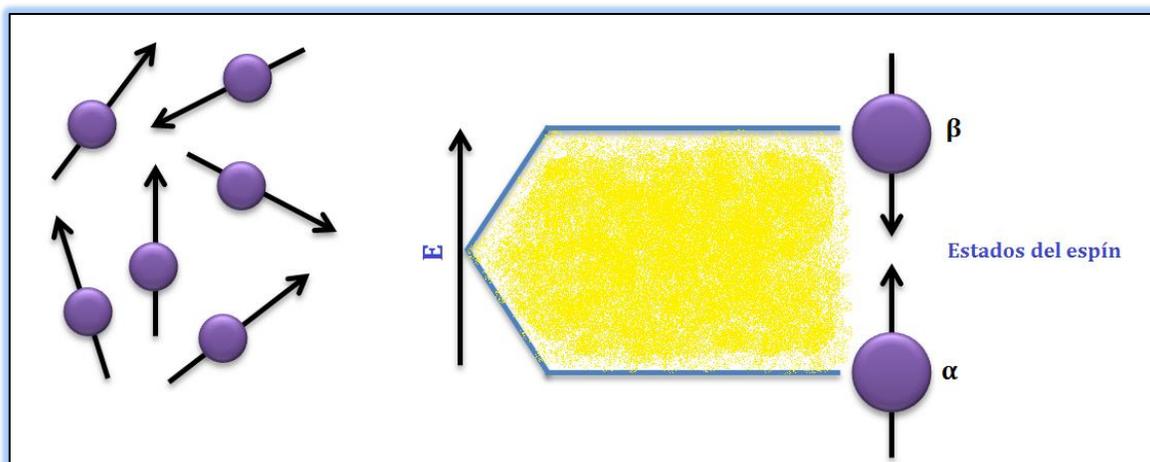


Figura 2.8 Orientación del espín positivo y negativo en RMN. Los dos estados de espín tienen exactamente la misma energía cuando el campo magnético es cero y ésta diverge linealmente a medida que el campo aumenta.

La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado H_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. En la Figura 2.9 se representa el aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético.

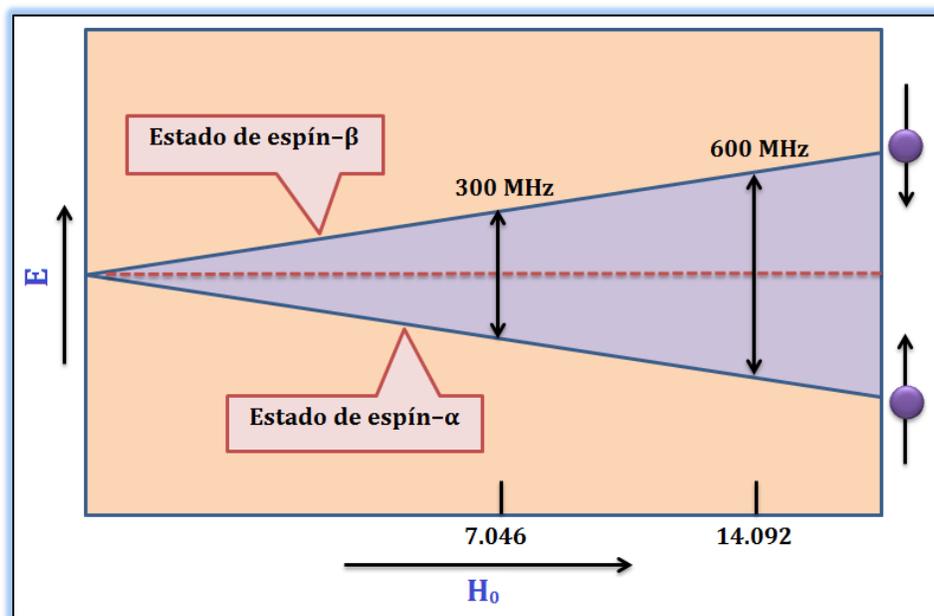


Figura 2.9 Aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético.

Cuando una muestra que contiene un compuesto es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (*rf*) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación *rf*. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación *rf*. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación *rf* a la que son sometidos.

La siguiente ecuación muestra la dependencia entre la frecuencia de la señal y la fuerza del campo magnético H_0 (medida en Teslas, T).

$$\Delta E = h\nu = h \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad (2.5)$$

h = constante de Planck.
 ν = frecuencia.
 γ = radio giromagnético.
 H_0 = campo magnético aplicado.

El valor del radio giromagnético depende del tipo de núcleo que se está irradiando; en el caso del ^{29}Si es de $-5.32 \times 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$. Si el espectrómetro de RMN posee un imán potente, éste debe trabajar a una mayor frecuencia puesto que el campo magnético es proporcional a dicha frecuencia. Así por ejemplo, un campo magnético de 14.092 T requiere una frecuencia de trabajo de 600 MHz. Hoy en día los espectrómetros de RMN trabajan a 200, 300, 400, 500 y 600 MHz.

2.2.3 ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO

La adsorción de nitrógeno, adsorción física o fisisorción es un fenómeno termodinámico que depende de las fuerzas atractivas y repulsivas que son responsables de la condensación de vapores y de las desviaciones de la idealidad de los gases reales.

La isoterma de sorción de nitrógeno permite calcular algunos parámetros como:

- Área BET: intervalo de análisis = 0.01 a 0.25 en presión relativa.
- t-plots: valores utilizados $\rightarrow s = 2.463$, $b = 2.698$ y $\sigma_{\text{N}_2} = 3.54 \text{ \AA}$.
- NLFDT: diámetro de poros a partir de la Teoría de Funcionales de la Densidad No Localizada de Neimark y Ravikovitch [78], usando del software Autosorb 1 del equipo Quantachrome.
- Dimensión fractal: obtenida a partir del software Autosorb 1 de Quantachrome, utilizando modelos de Frenkel-Halsey-Hill [79] y Neimark [71, 80].



Figura 2.10 Equipo de adsorción de nitrógeno ASAP 2010 en el área de Fisicoquímica de Superficies de la UAM-I.

La adsorción de nitrógeno se realizó en el equipo Micromeritics ASAP 2020 *Surface Area and Porosity Analyzer* (Figura 2.10), ubicado en el área de Fisicoquímica de Superficies de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa.

2.2.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopía de absorción infrarroja (IR) consiste en medir la respuesta de un material (sólido, líquido o gaseoso) cuando se hace incidir una radiación electromagnética, la cual al ser absorbida excita el estado basal del material a niveles vibracionales superiores. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12800\text{--}10\text{ cm}^{-1}$. Es dividida en tres zonas: IR cercano (NIR): $12800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$; IR medio: $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$; IR lejano: $400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$, siendo en el IR medio donde se llevan a cabo la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales.

En espectroscopia infrarroja, se presentan dos tipos de vibraciones (viz Figura 2.11):

- 1) Stretching
- 2) Bending

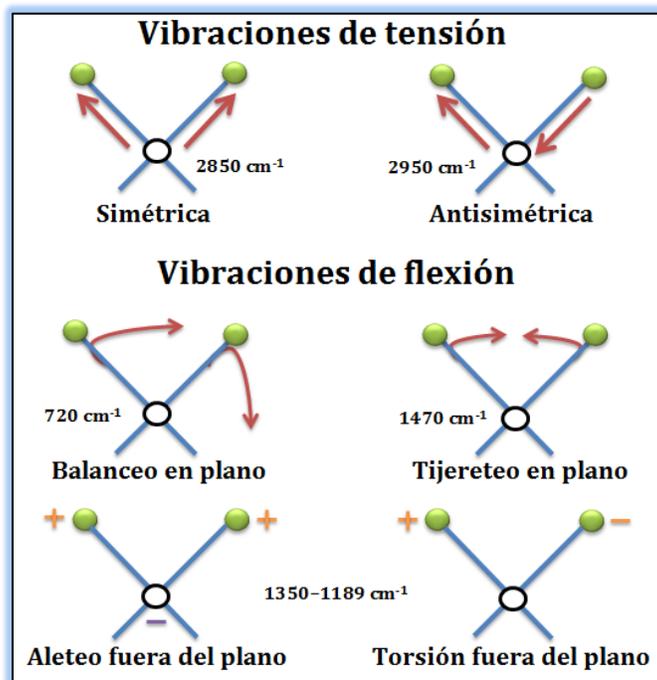


Figura 2.11 Tipos de vibraciones en espectroscopia infrarroja.



Figura 2.12 Equipo de espectroscopia infrarroja del laboratorio de Química en la UAM-I.

En la Figura 2.13 se muestra el equipo Perkin Elmer Paragon 1000, del cual fueron obtenidos los FTIR. Las muestras se prepararon en pastilla en una prensa a una presión de 5 toneladas métricas.

2.2.5 ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO (TG/DTA)

Esta técnica proporciona información acerca de los procesos de degradación térmica de las muestras. La cantidad de masa perdida, la temperatura a la que se produce dicha degradación, así como la entalpía de reacción producida dependen de las moléculas presentes en el soporte.

Svetlana A. Kozlova, et. al., 2010, [81] calcularon la cantidad de agua fisisorbida y grupos hidroxilos presentes en una material, utilizando el análisis termogravimétrico, mediante las ecuaciones siguientes:

$$n_{H_2O} = \frac{w_{T_0} - w_{T_1}}{100 (0.018)} = \frac{mmol}{g} \quad (2.6)$$

$$N_{H_2O} = \alpha_{H_2O} = \frac{n_{H_2O} * N_A * 10^{-18}}{A_{BET}} = \frac{grupos}{nm^2} \quad (2.7)$$

$$n_{OH} = 2n_{H_2O} \quad (2.8)$$

$$N_{OH} = \alpha_{OH} = \frac{n_{OH} * N_A * 10^{-18}}{A_{BET}} = \frac{grupos OH}{nm^2} \quad (2.9)$$

donde:

w_{T_0} = % pérdida de peso en la temperatura inicial

w_{T_1} = % pérdida de peso en la temperatura final

N_A = número de Avogadro = $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$N_{H_2O} = \alpha_{H_2O}$ = contenido de agua fisisorbida

$N_{OH} = \alpha_{OH}$ = contenido de grupos hidroxilo.



Figura 2.13 Equipo de análisis térmico-gravimétrico del laboratorio de Química de la UAM-I.

El equipo que se utilizó es Diamond TG/DTA *Thermogravimetric Differential Thermal Analyzer*, PerkinElmer con una rampa de calefacción de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un intervalo de 303 a 1100 K (viz Figura 2.13).

Los resultados obtenidos para los sólidos SBA-15 preparados, son presentados en el capítulo siguiente.

CAPÍTULO III.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

*“Nunca te das cuenta de lo que ya has hecho;
sólo puedes ver lo que te queda por hacer”*

Marie Curie

*“Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto
y pensar lo que nadie más ha pensado”*

Werner Karl Heisenberg

Sinopsis

Este capítulo presenta los resultados experimentales obtenidos a partir de las técnicas de sorción de nitrógeno, RMN ^{29}Si , DRX, TGA y FTIR. Mediante la adsorción isotérmica de N_2 se calcularon algunos parámetros estructurales del sólido SBA-15 tales como: área superficial, tamaño de poro, volumen de micro y mesoporos y dimensión fractal de la superficie. El análisis termogravimétrico y RMN ^{29}Si permitieron cuantificar el contenido de grupos silanol en el sólido mesoporoso. Por FTIR se realizó un análisis cualitativo de la presencia y tipo de grupos hidroxilo.

3.1 ESTUDIO SOBRE LA EXTRACCIÓN DEL TENSOACTIVO (P123) EN MATERIALES SBA-15

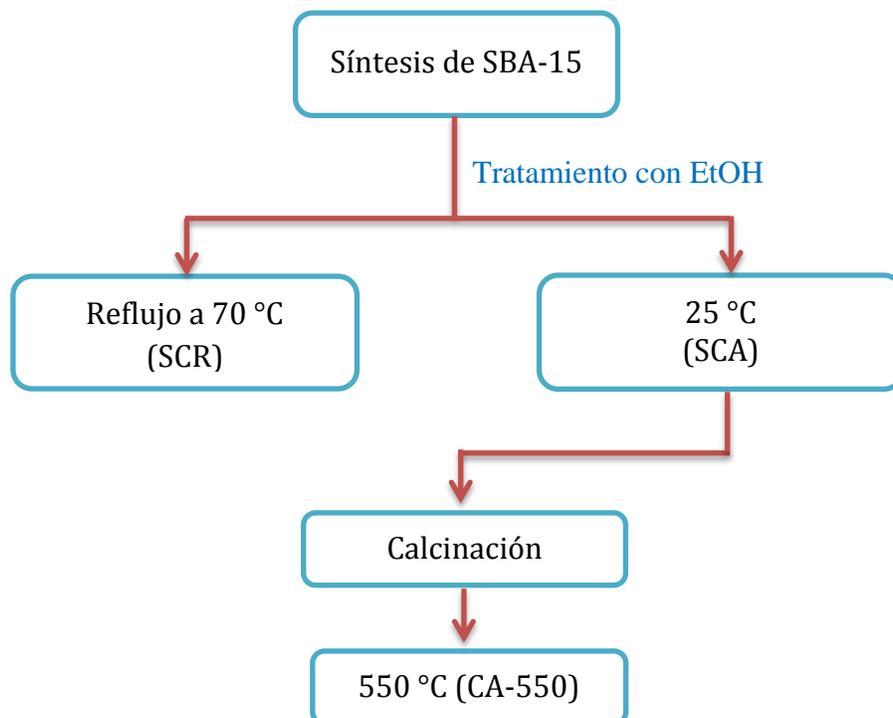


Figura 3.1 Diagrama de flujo para la representación de la extracción del tensoactivo (P123) con etanol anhidro a dos diferentes temperaturas (25 y 70 °C).

Finalizada la síntesis del sólido mesoporoso SBA-15, de acuerdo al procedimiento descrito en la parte experimental, el material es filtrado a vacío con etanol para remover el tensoactivo presente; sin embargo, las diferentes técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo demuestran que este lavado no es suficiente para la eliminación de la materia orgánica proveniente del P123. Como se ha mencionado en capítulos anteriores, la eliminación del tensoactivo representa un papel muy importante en la obtención de los grupos silanol para la post-funcionalización del material.

A continuación se presentan dos procedimientos para la extracción del tensoactivo a diferentes temperaturas, ambos mediante el uso de un solvente; etanol grado anhidro. El primero a temperatura ambiente y el segundo a 70 °C en un sistema a reflujo. El análisis termogravimétrico y de espectroscopia infrarroja realizado a ambos materiales, muestra la presencia de residuos provenientes del tensoactivo utilizado en la síntesis; por lo tanto, posterior a estos procedimientos, el material es calcinado a 550 °C, con la finalidad de eliminar todo el tensoactivo.

Los análisis de espectroscopía infrarroja y termogravimétrico, fueron realizados en un intervalo de 400 a 6000 cm^{-1} y de 30 a 800 °C, respectivamente; sin embargo, con la finalidad de hacer énfasis en las zonas características de residuos de P123 y grupos silanoles, los resultados presentados fueron subdivididos en regiones.

3.1.1 EFECTO DEL TRATAMIENTO CON EtOH EN MATERIALES SBA-15 SIN CALCINAR

A partir de una muestra de SBA-15, previamente filtrada a vacío, se realizaron los siguientes experimentos: i) 2.0 g de SBA-15 se ponen en contacto con 50 mL EtOH a temperatura ambiente (SCA); ii) 2.0 g de SBA-15 en 50 mL EtOH llevados a reflujo a 70 °C (SCR). Ambos procedimientos por un lapso de 6 horas y agitación constante.

El análisis de sorción de nitrógeno para las muestras SC, SCA y SCR se presenta en la Figura 3.2. El comportamiento de las isothermas muestra un mayor volumen adsorbido para los sólidos que fueron tratados con EtOH a temperatura ambiente y a reflujo, como resultado de la extracción parcial del tensoactivo. La función de distribución de tamaño de poro, calculada por el método de Funcionales de la Densidad No Localizada (NLDFT), para la curva límite descendente (CLD-curva de desorción), presenta un comportamiento irregular para los materiales SC y SCR, el cual se manifiesta en forma de “hombros” en cada una de las curvas mencionadas, este resultado permite concluir que en estos sólidos no hay uniformidad en el tamaño de poros, es decir, la sección transversal de éstos no es constante a lo largo de su eje.

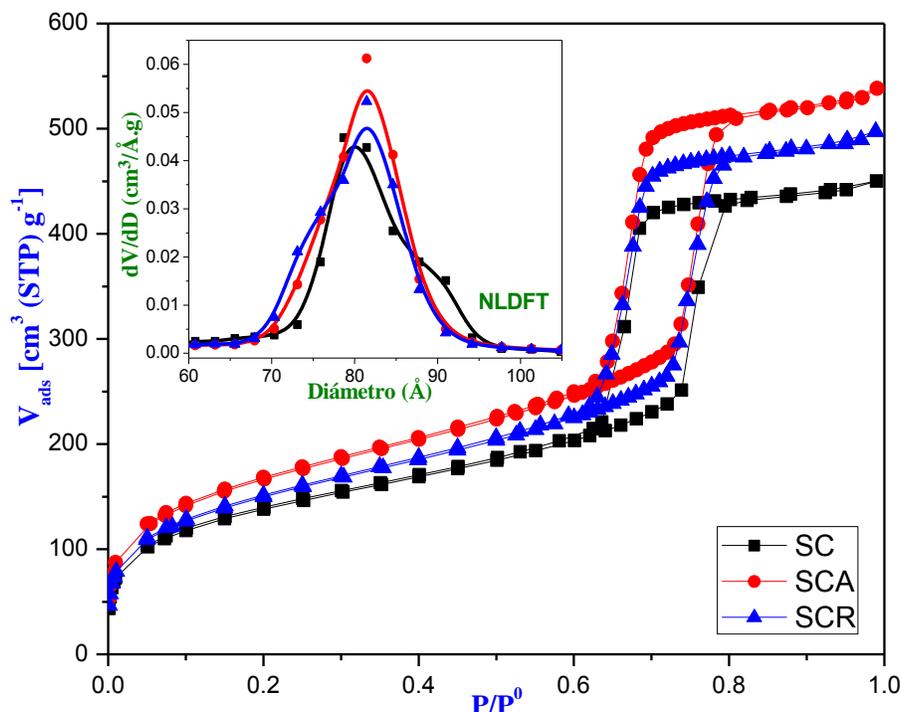


Figura 3.2 Isothermas de sorción de nitrógeno y función de distribución de tamaño de poro para las muestras de SBA-15 sin calcinar.

En la Tabla 3.1 se presentan dos parámetros importantes, obtenidos mediante las isothermas de sorción de nitrógeno: el área superficial específica (área BET) y diámetro de poros (por NLDFT). Para el sólido SC, se obtiene un área de 491 m²/g, el tratamiento posterior con EtOH que se le da a este sólido, incrementa el área superficial específica, en un 8% para el material SCR y en un 20% para el material SCA. Con respecto al diámetro de poros, éste se mantiene constante en todas las muestras.

Tabla 3.1 Área superficial específica y diámetro de poro de materiales SBA-15 sin calcinar.

| Nombre de la muestra | A_{BET} (m ² /g) | $D_{p(NLDFT)}$ (Å) |
|----------------------|-------------------------------|--------------------|
| SC | 491 | 81.45 |
| SCA | 592 | 81.45 |
| SCR | 533 | 81.45 |

A_{BET} ≡ área superficial específica calculada por el método BET; $D_{p(NLDFT)}$ ≡ diámetro promedio de poros por el modelo de Funcionales de la Densidad No Localizada (NLDFT).

Con base al análisis de sorción de nitrógeno, el tratamiento con EtOH a temperatura ambiente, favorece la extracción del tensoactivo y permite obtener el material con la mayor área superficial específica y mayor uniformidad de sus poros. Con la finalidad de corroborar si los residuos de P123, han sido eliminados en su totalidad, se realizó un análisis de espectroscopia infrarroja y termogravimétrico.

La Figura 3.3 y 3.4, muestra el análisis de espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y termogravimétrico (TGA), respectivamente. Por FTIR, ambos materiales presentan evidencia de residuos de P123, de acuerdo a las señales 1350, 1380 y 1460 cm^{-1} (viz Figura 3.3). Por otra parte, con el análisis termogravimétrico, en el intervalo de 25 a 125 $^{\circ}\text{C}$ tiene lugar la evaporación de agua fisisorbida presente en el sólido SBA-15, y un segundo intervalo de 125 a 300 $^{\circ}\text{C}$, atribuido a la eliminación del tensoactivo. La pérdida total de peso en los materiales SCA y SCR, oscila alrededor del 27%, del cual más del 10% corresponde a la eliminación de P123 (viz Figura 3.4).

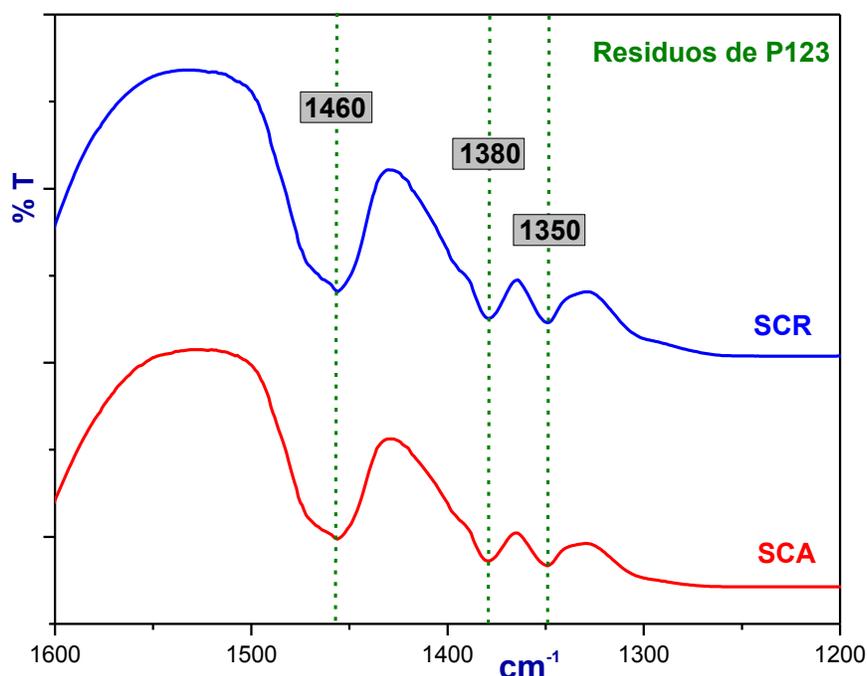


Figura 3.3 Espectroscopia infrarroja (FTIR) de los materiales SBA-15.

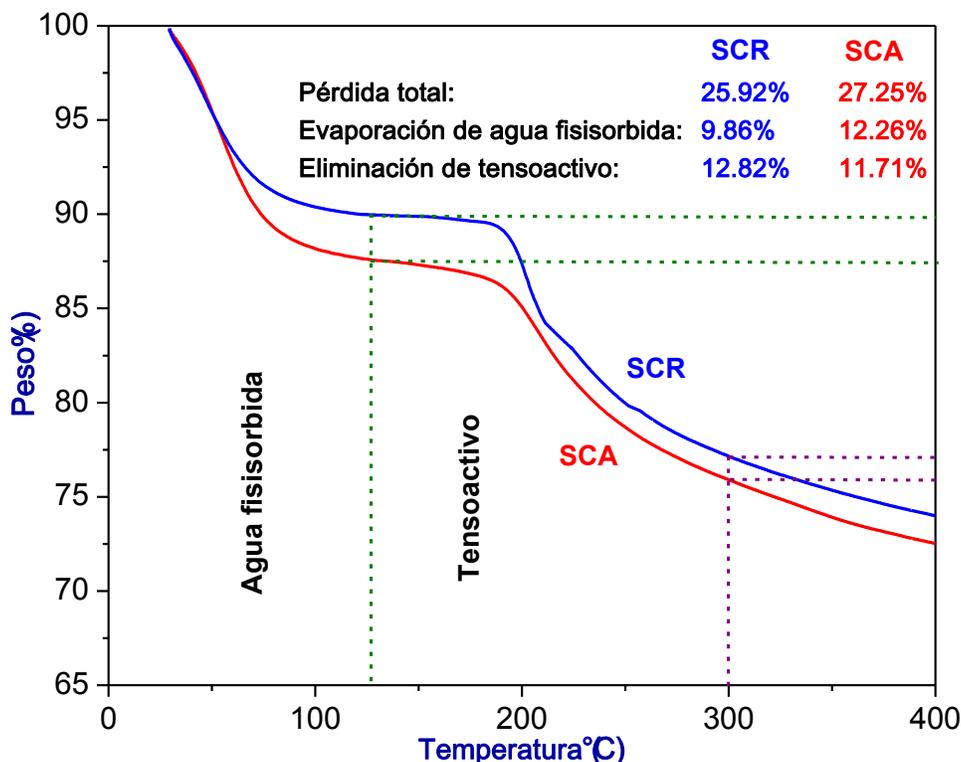


Figura 3.4 Análisis termogravimétrico (TGA) de los materiales SBA-15.

Los análisis presentados anteriormente, demuestran que el tratamiento con EtOH a temperatura ambiente y a reflujo, no son suficientes para extraer la totalidad del tensoactivo, proveniente de la síntesis del sólido SBA-15. Por lo tanto, a continuación se presentan los resultados obtenidos para el material tratado con EtOH a temperatura ambiente (el cual tiene mayor área superficial específica) y calcinado a 550 °C.

3.1.2 EFECTO DE LA CALCINACIÓN, A 550 °C EN LA MUESTRA SBA-15 PRETRATADA CON EtOH ANHIDRO A TEMPERATURA AMBIENTE.

Como se mencionó anteriormente, el proceso de extracción del tensoactivo utilizando EtOH como solvente, no eliminó en su totalidad los residuos de P123. Un segundo procedimiento para la extracción de P123, es la calcinación del material.

El análisis FTIR en la Figura 3.5 (a), para el material calcinado a 550 °C, muestra la ausencia de los tres picos característicos de enlaces C-H (compárese con la figura 3.3), provenientes del tensoactivo y en la Figura 3.5 (b), se presenta el termograma correspondiente, respecto a este último, la pérdida total en peso es de 3.49%, del cual 3.42% corresponden a la evaporación del agua fisisorbida y un 0.07% a la eliminación de P123. Con ambos análisis, se concluye que la extracción del tensoactivo mediante calcinación ha sido efectiva.

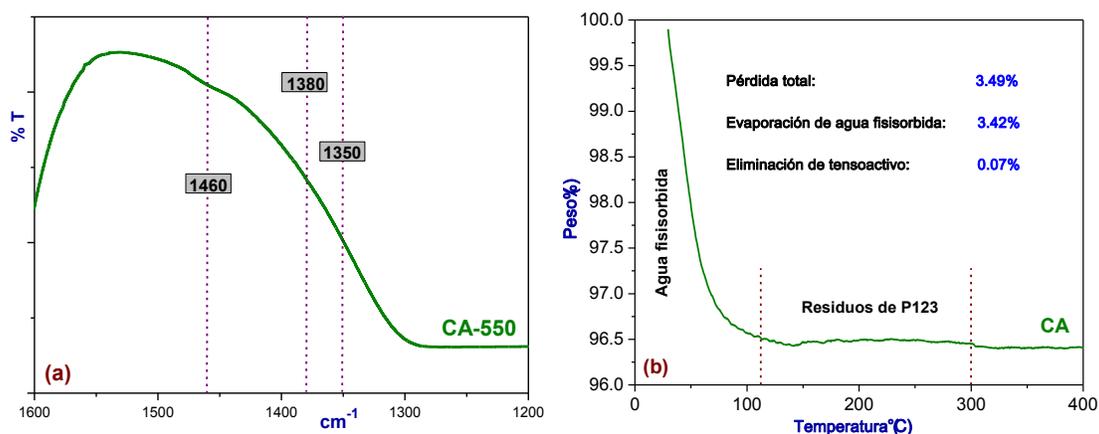


Figura 3.5 a) Espectroscopía infrarroja (FTIR) y; b) análisis termogravimétrico (TGA), de los materiales SBA-15.

3.1.3 ANÁLISIS COMPARATIVO ENTRE MUESTRAS DE MATERIALES SBA-15 SIN CALCINAR Y CALCINADA A 550 °C

La calcinación del sólido mesoporoso a 550 °C, permite una extracción completa del tensoactivo. Sin embargo, es importante analizar el impacto de la calcinación, sobre el área superficial específica y el diámetro de poros.

En la Figura 3.6 se muestran las isotermas de los materiales sin calcinar (SCA) y calcinado a 550 °C (CA-550). La isoterma del material CA-550, presenta una disminución en el volumen adsorbido, comparado con los materiales SCA. La función de distribución de tamaño de poro, muestra un corrimiento de CA-550 hacia la izquierda, indicativo de una disminución en el diámetro de poro.

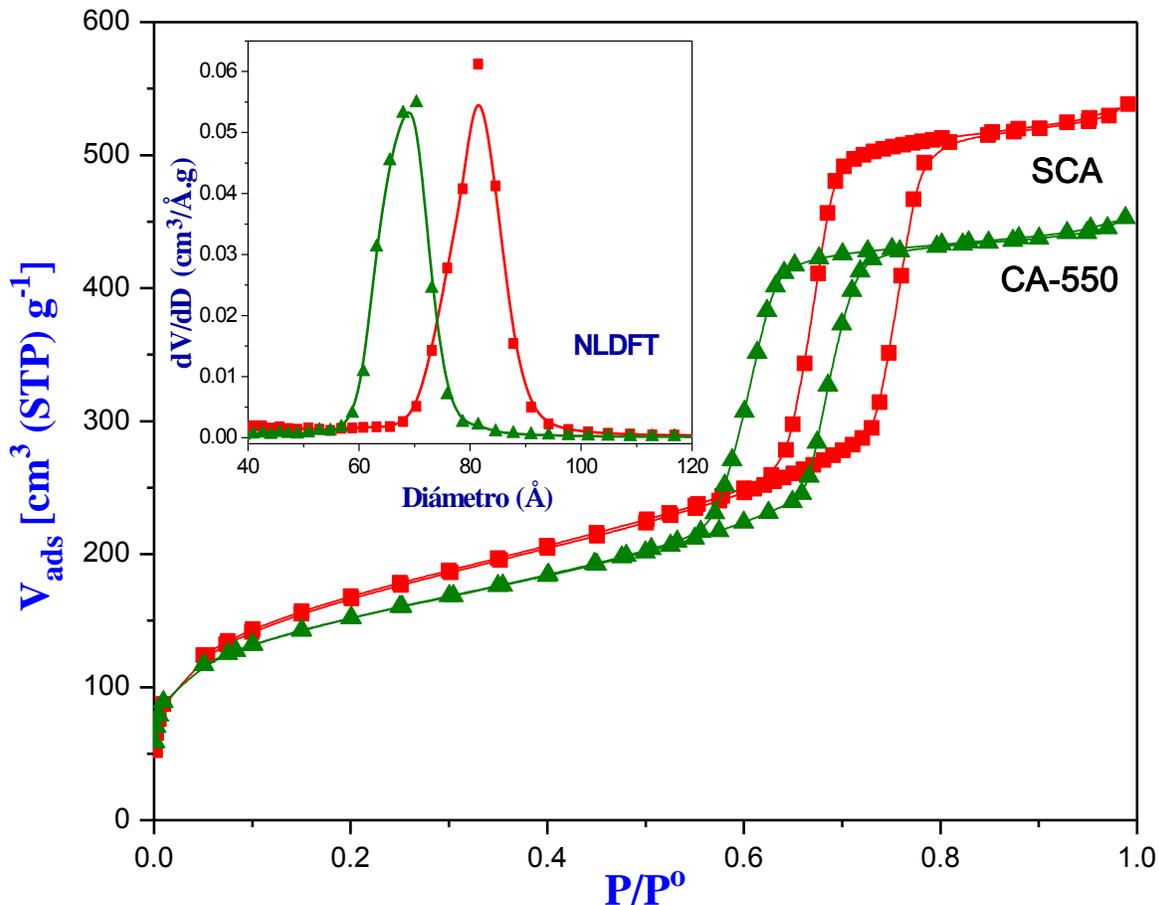


Figura 3.6 Isothermas de sorción para el material SBA-15 sin calcinar y calcinado a 550 °C.

Con la finalidad de corroborar la uniformidad del tamaño de los poros es necesario comparar las FDTP's obtenidas por NLDFT de ambas curvas de sorción: CLA-curva límite de adsorción y CLD-curva límite de desorción, si ambas curvas coinciden entonces es posible afirmar uniformidad en los poros [24]. La Figura 3.7, presenta las funciones de distribución de tamaño de poro para cada uno de los materiales sin calcinar y calcinado a 550 °C. En el material SC [viz Figura 3.7(a)], no hay un traslape uniforme entre la CLA y CLD, lo cual es atribuido a la presencia de los fenómenos cooperativos capilares de sorción, responsables de que el análisis de las FDTP's no coincidan. Las FDTP's para los materiales SCA, SCR y CA-550, indican uniformidad en el tamaño de poros [viz Figura 3.7(b)-3.4(d)].

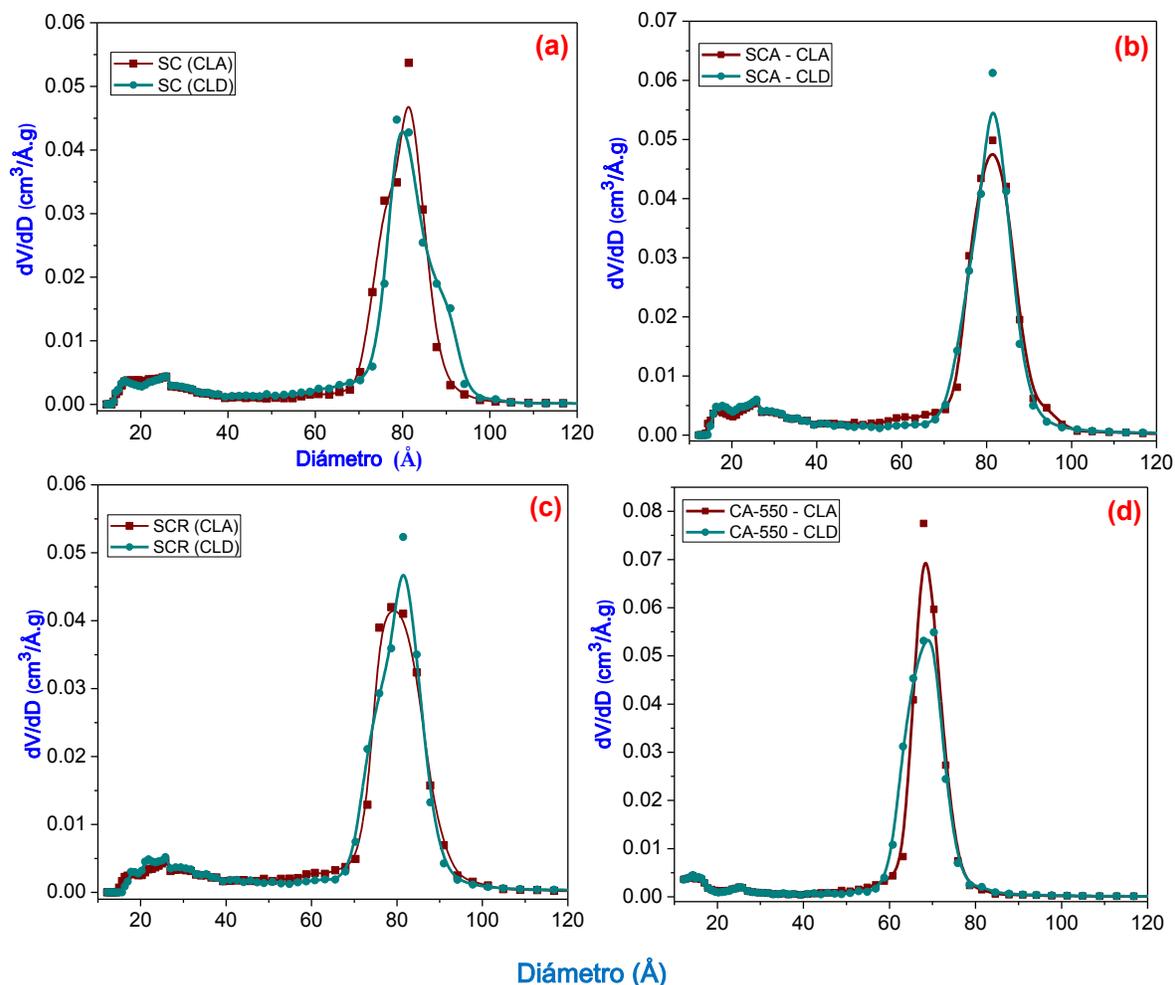


Figura 3.7 Función de distribución de tamaño de poro por el método NLFDT de las muestras SBA-15 sin calcinar y calcinada a 550 °C.

En la Tabla 3.2, se presenta el comportamiento del material calcinado contra los materiales sin calcinar, con respecto a sus propiedades texturales. Una primera extracción de P123, mediante los procesos a temperatura ambiente y reflujo (70 °C), usando EtOH como solvente, muestran un aumento en área superficial, sin embargo, los análisis FTIR y TGA, demuestran la presencia de P123. Debido a que el material tratado con EtOH a temperatura ambiente, presenta mayor eficiencia en la remoción del tensoactivo, es el que se elige para ser calcinado a 550 °C. Una vez que el material es calcinado, FTIR y TGA, muestran la remoción total de P123, sin embargo, el área superficial específica disminuye de 592 a 535 m²/g, aproximadamente un 10%; lo mismo ocurre con el diámetro de poros, el cual disminuye de 81.45 a 70.32 Å.

Tabla 3.2 Área superficial específica y diámetro de poro de materiales SBA-15 sin calcinar.

| Nombre de la muestra | A_{BET} (m ² /g) | $D_{p(NLDFT)}$ (Å) | % Pérdida de P123 |
|----------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------|
| SC | 491 | 81.45 | --- |
| SCA | 592 | 81.45 | 11.71 |
| SCR | 533 | 81.45 | 12.82 |
| CA-550 | 535 | 70.32 | 0.07 |

Uno de los objetivos de este trabajo, es la remoción efectiva del tensoactivo, pero a la vez, se busca sintetizar un material con una considerable área superficial específica y tamaño de poro. Por otro lado, otro de los objetivos más importante, es encontrar las condiciones adecuadas donde predomine una mayor concentración de grupos silanoles. Recordar, que los grupos silanoles, son los encargados de la reactividad química de la superficie de los sólidos mesoporosos. Para corroborar la presencia de estos grupos en los materiales SCA y CA-550, se realizó un estudio de Resonancia Nuclear Magnética (NMR) de ²⁹Si.

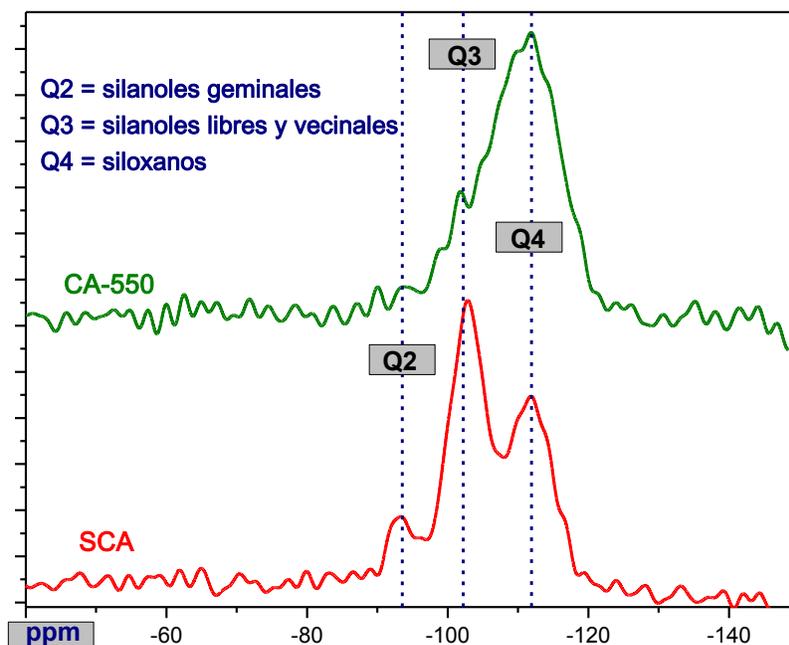


Figura 3.8 NMR de ²⁹Si del material SCA y CA-550.

La Figura 3.8, presenta el análisis NMR para el material sin calcinar (SCA) y calcinado a 550 °C (CA-550). El sólido SCA muestra tres pico definidos, correspondientes a grupos silanoles geminales (Q2), silanoles libres y vecinales (Q3) y grupos siloxano (Q4); sin embargo, la calcinación del material, genera la pérdida de grupos silanoles geminales, libres y vecinales (Q2 y Q3), quedando prácticamente sólo grupos siloxano (Q4).

Con base a los resultados mostrados anteriormente, la calcinación a 550 °C, no sólo genera una disminución en el área superficial específica y en el diámetro de poros, también la pérdida de grupos silanoles libres, vecinales y geminales. Pocos trabajos han abordado este comportamiento, por esta razón, se realizó un estudio del efecto de la calcinación en el material SBA-15 a 5 diferentes temperaturas (250, 350, 450, 550 y 650 °C) sobre el contenido de sus grupos silanol, eliminación de P123 y alta área superficial específica.

3.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN LOS MATERIALES SBA-15

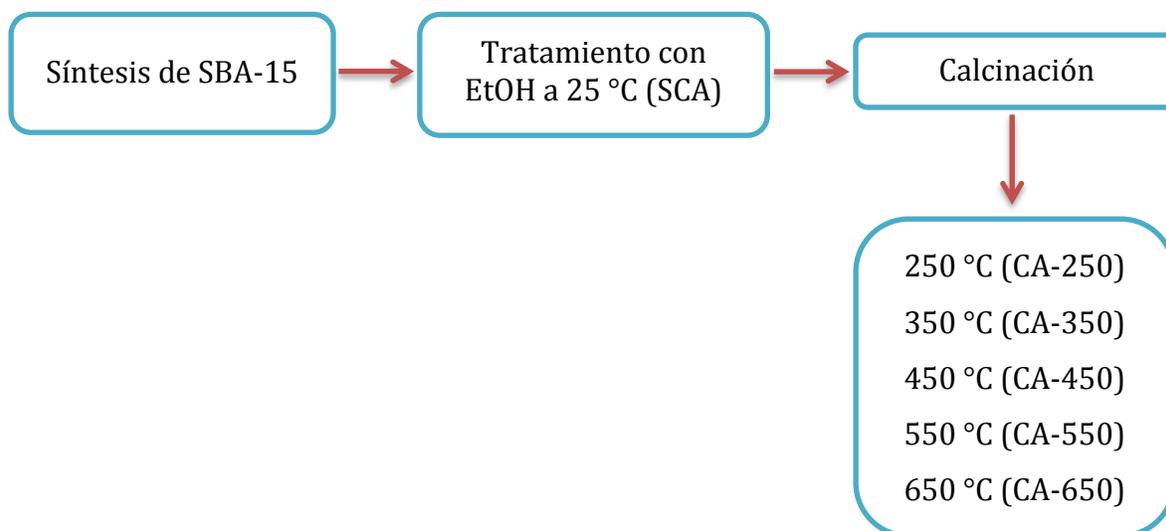


Figura 3.9 Diagrama de flujo del proceso de calcinación para el material SBA-15.

3.2.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE EL CONTENIDO DE RESIDUOS ORGÁNICOS DE P123 EN MATERIALES SBA-15

En primer lugar, se estudia el efecto de la calcinación a diferentes temperaturas sobre el comportamiento del contenido de P123 en estos materiales.

3.2.1.1 Resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico (TGA)

Las muestras analizadas, fueron previamente tratadas con EtOH a temperatura ambiente y posteriormente calcinadas a 250, 350, 450, 550 y 650 °C en un horno tubular.

En la Figura 3.10 se presentan los termogramas para el material SBA-15 sin calcinar y calcinado a diferentes temperaturas. A medida que se incrementa la temperatura de calcinación, la pérdida de P123 va disminuyendo, desde 9.96% para el material sin calcinar (SCA) hasta 0.02% para el material calcinado a 650 °C; incluso, la calcinación a 250 y 350 °C presentan una mínima cantidad de P123.

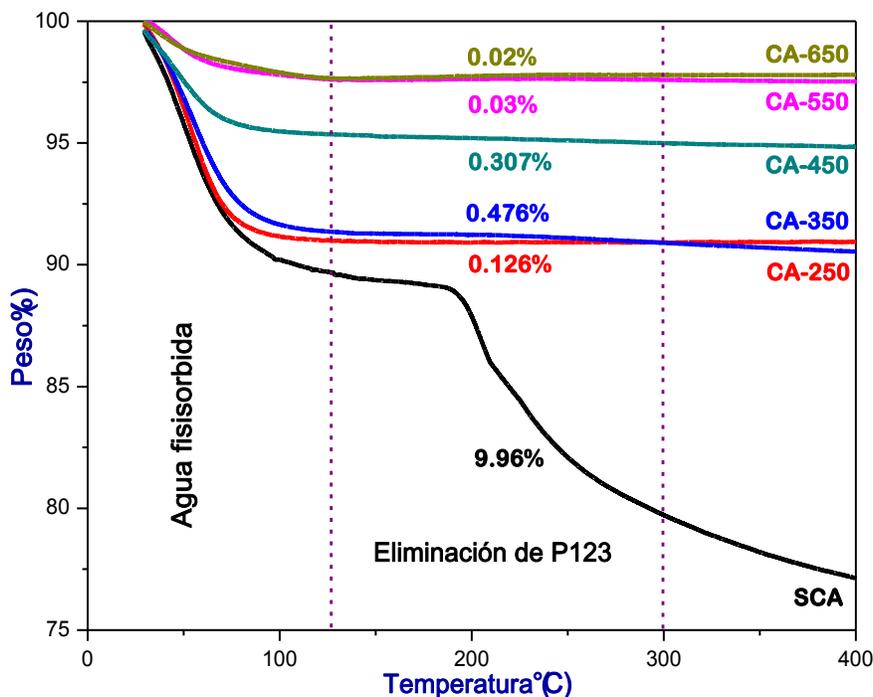


Figura 3.10 Etapas de pérdida de peso en el material SBA-15: 30–125 °C evaporación de agua y disolventes adsorbidos; 125–400 °C eliminación de material orgánico.

La Tabla 3.3 presenta los parámetros correspondientes con el comportamiento de la pérdida de agua fisisorbida, de P123 y pérdida total en peso con respecto a las temperaturas de calcinación. Con respecto al tensoactivo, la calcinación a 250 °C es suficiente para remover exitosamente el P123. La diferencia entre el porcentaje de eliminación de agua fisisorbida y la pérdida total en peso, no es significativo, es decir, lo que en realidad se está perdiendo, es sólo agua fisisorbida, la cual puede ser eliminada mediante desgasificación a 100 °C y con ello se tendría un material libre de residuos de P123 y agua fisisorbida.

Tabla 3.3 Resultados del análisis termogravimétrico para el material SBA-15 sin calcinar y calcinado.

| | % Pérdida de agua fisisorbida | % Eliminación de P123 | % Pérdida total |
|--------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------|
| SCA | 9.78 | 9.96 | 22.31 |
| C-250 | 8.83 | 0.13 | 8.82 |
| C-350 | 8.38 | 0.48 | 9.17 |
| C-450 | 4.24 | 0.31 | 4.64 |
| C-550 | 2.40 | 0.03 | 2.54 |
| C-650 | 2.28 | 0.02 | 2.18 |

3.2.1.2 Resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Todas las muestras son desgasificadas a 100 °C en alto vacío, ello con el objetivo de remover el agua fisisorbida presente en los materiales. En la Figura 3.11 se muestran los infrarrojos de SBA-15 para las muestras sin calcinar y calcinadas a diferentes temperaturas. Los materiales sin calcinar (SCA) y calcinado a 250 °C (CA-250), muestran la presencia del tensoactivo (bandas en ~1350, 1380 y 1460 cm^{-1}). A partir de temperaturas de calcinación mayores a 350 °C, estas bandas tienden a desaparecer, lo cual significa, que el P123 ha sido eliminado en su totalidad. La banda en 1640 cm^{-1} , representa vibraciones "bending" O-H, provenientes de agua molecular.

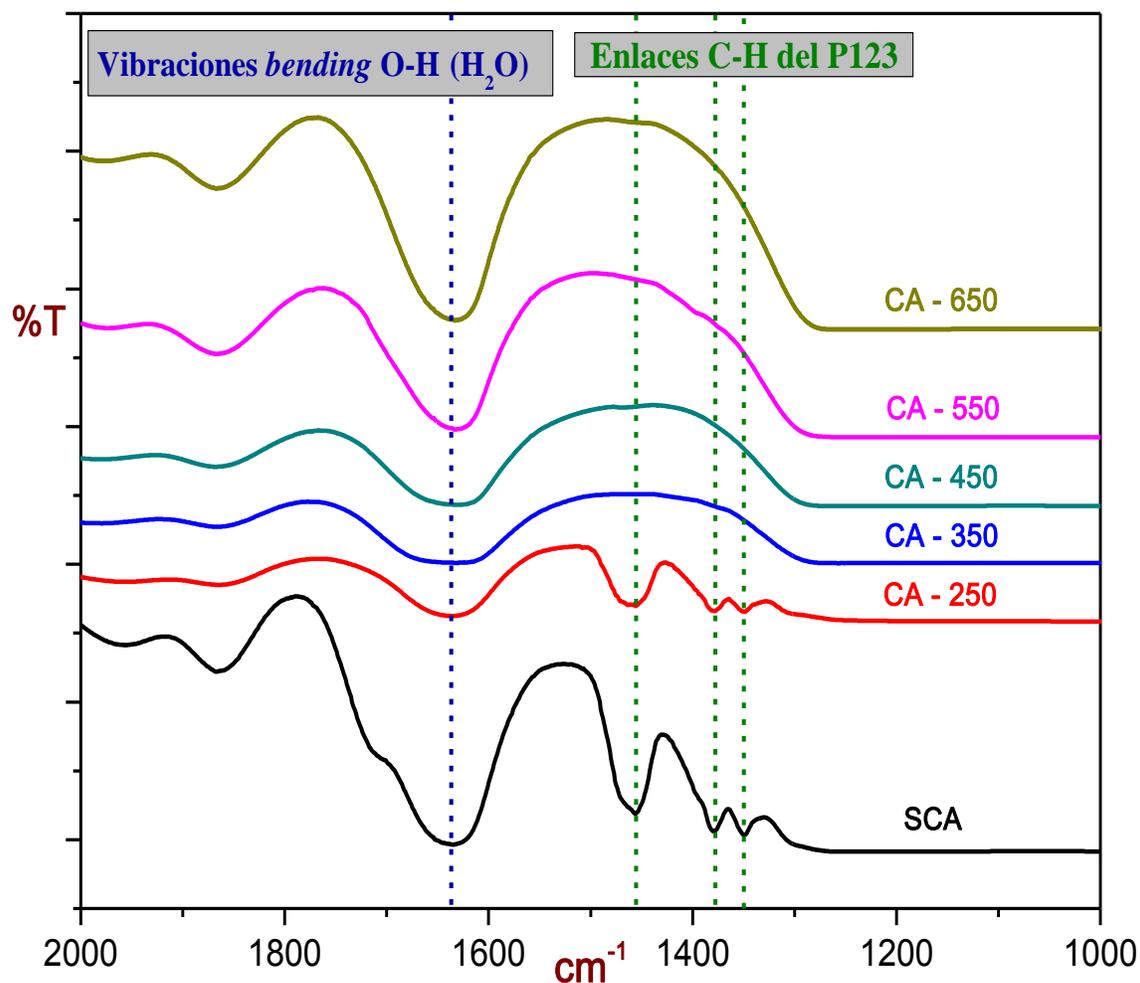


Figura 3.11 Espectros FTIR del sólido SBA-15 sin calcinar y calcinado a temperaturas de 250 a 650 °C.

Con base a los análisis TGA y FTIR, la calcinación a 350 °C, es suficiente para la eliminación de los residuos de P123, provenientes de la síntesis del sólido mesoporoso. A continuación, se estudia el efecto de las diferentes temperaturas de calcinación, sobre la concentración de los grupos silanoles.

3.2.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE GRUPOS SILANOLES EN MATERIALES SBA-15

Una vez definida la temperatura de calcinación, a la cual el P123 ha sido removido en su totalidad, se estudia el comportamiento de la concentración de los grupos silanoles con respecto a la temperatura de calcinación.

3.3.2.1 Resultados obtenidos mediante Resonancia Nuclear Magnética en estado sólido

Recordar que en espectroscopia NMR de ^{29}Si , Q2 corresponde a los grupos geminales (un silicio unido a dos oxígenos y dos grupos hidroxilos), Q3 silanoles sencillos que incluye libres (la molécula del silicio está unida a tres oxígenos y un grupo hidroxilo) y vecinales (grupos hidroxilos unidos por puente de hidrógeno), ya que esta técnica no distingue entre libres y vecinales. Finalmente Q4 representa la abundancia de uniones siloxano.

Resultados de polarización directa con desacoplamiento de alta potencia (HPDEC)

En la Figura 3.12 se presentan los resultados de espectroscopia de NMR de ^{29}Si mediante el método de polarización directa con desacoplamiento de alta potencia. La muestra sin calcinar de SBA-15 (SCA) presenta picos muy bien definidos de las especies Q2, Q3 y Q4. Una vez calcinada a 250 °C (CA-250), Q2 y Q3 tienden a desaparecer, mientras Q4 se incrementa. En el material calcinado a 350 °C (CA-350), Q2 prácticamente ha desaparecido, Q3 es menos notable y Q4 es ahora la señal más intensa del espectro, la especie más abundante.

En los materiales de SBA-15 calcinados a 450 (CA-450) y 550 (CA-550) °C, Q2 y Q3 tienden a desaparecer, permitiendo con ello la formación de una mayor cantidad grupos siloxano (Q4). La calcinación a 650 (CA-650) °C, genera la pérdida total de grupos silanoles (Q2y Q3), quedando únicamente grupos siloxano (Q4).

El interés de este trabajo está enfocado a maximizar la presencia de los grupos silanol, por lo tanto, no es recomendable calcinar a temperaturas que sobrepasen los 350 °C.

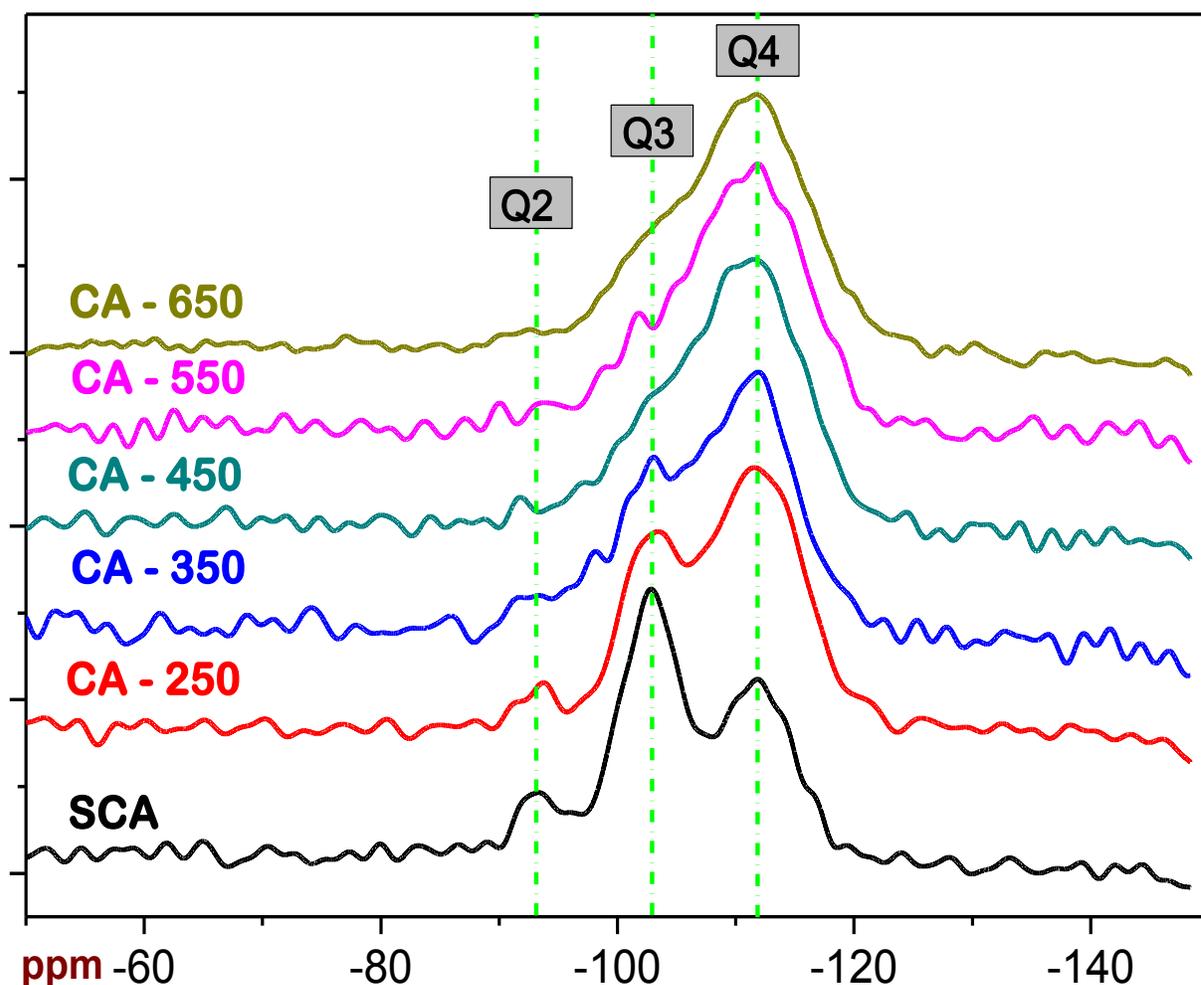


Figura 3.12 NMR de ²⁹Si del sólido SBA-15 sin calcinar (SCA) y calcinado a 250 (CA-250), 350 (CA-350), 450 (CA-450), 550 (CA-550) y 650 (CA-650) °C.

Resultados obtenidos mediante $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR

El análisis $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR, presentado en la Figura 3.13, tiene como objetivo mostrar el comportamiento de la estructura del sólido mesoporoso. El aumento en la temperatura de calcinación, genera una pérdida gradual de la señal correspondiente a grupos silanol geminales (Q2) y grupos siloxano (Q4). Este comportamiento indica que ocurren cambios significativos en la estructura del sólido, es decir, altas temperaturas calcinación, puede generar un colapso en la estructura porosa (pérdida de la porosidad).

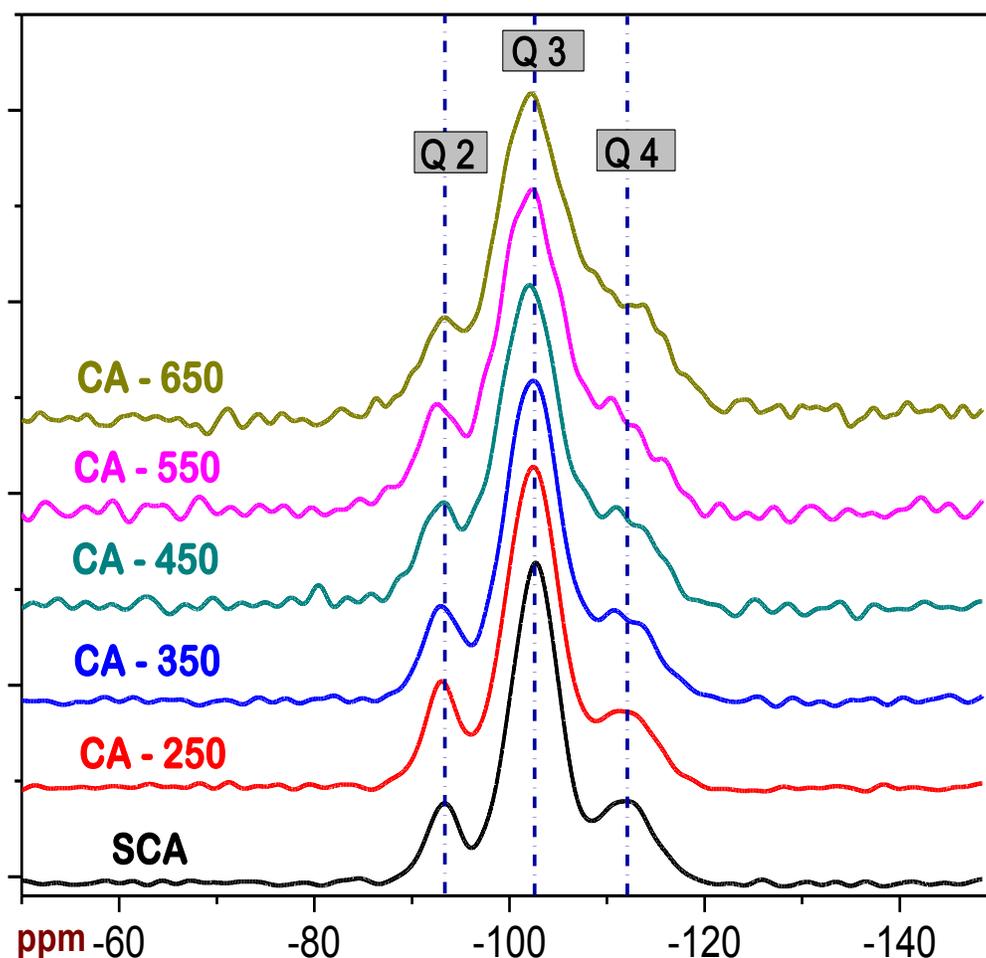


Figura 3.13 $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del material SBA-15 sin calcinar y calcinado a diferentes temperaturas.

Resultados obtenidos mediante CP-MAS RMN ^{13}C

La Figura 3.14, presenta los espectros de NMR ^{13}C correspondientes al material SBA-15 sin calcinar (SCA) y calcinado a 350 °C (CA-350). El espectro del sólido SCA, muestra 3 picos definidos, el primero en aproximadamente 15 ppm, correspondiente a la región de los alifáticos, y los otros dos en ~ 70 y 76 ppm, región característica de carbonos unidos a oxígenos. En la muestra calcinada a 350 °C, el espectro de NMR, no presenta ninguna señal, lo que permite afirmar que a esta temperatura, los residuos provenientes del tensoactivo, fueron eliminados eficientemente. En resumen, los carbonos provenientes de las moléculas tensoactivas no terminan unidas covalentemente al SiO_2 , lo cual permite su eficiente eliminación a través de la calcinación del sólido.

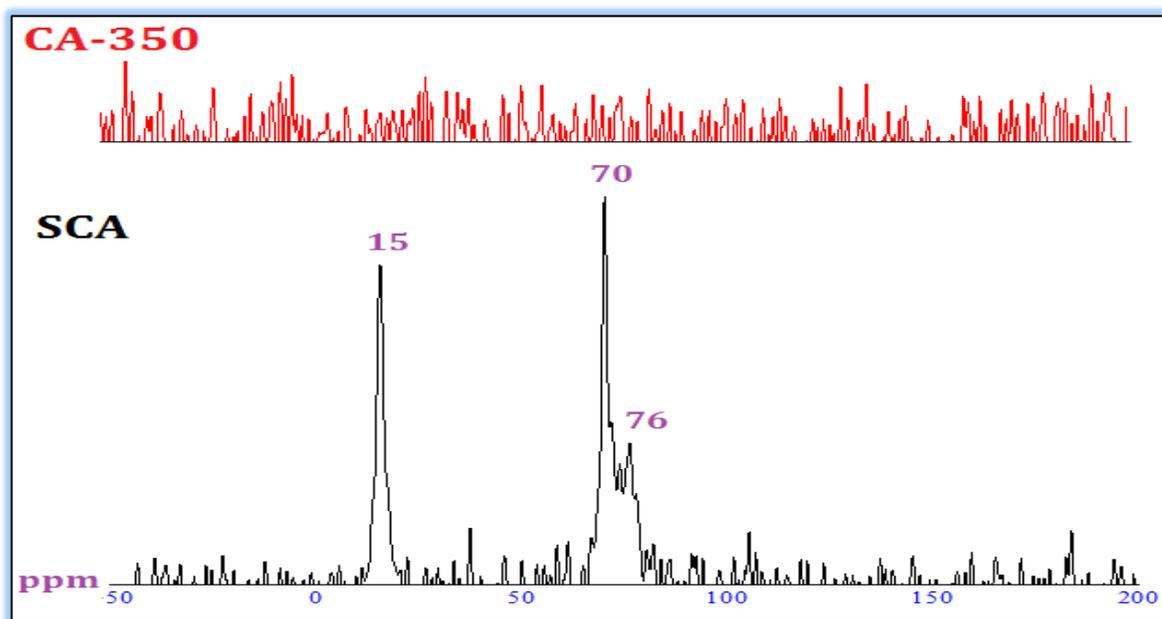


Figura 3.14 Espectro de NMR CP-MAS de ^{13}C del material SBA-15 sin calcinar y calcinado a 350 °C.

3.2.2.2 Resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 3.15, se presenta el análisis termogravimétrico de los materiales SBA-15, en un intervalo de 30 a 800 °C, con una rampa de 5 °C/min. Los materiales que fueron calcinados, presentan la mayor pérdida en peso, en la región de evaporación de agua fisisorbida, en el siguiente intervalo, atribuido a la eliminación de P123, la pérdida es prácticamente insignificante, indicio que el tensoactivo ha sido extraído, sin embargo, también ha ocurrido el proceso de condensación de grupos silanoles [82-83], para formar grupos siloxano.

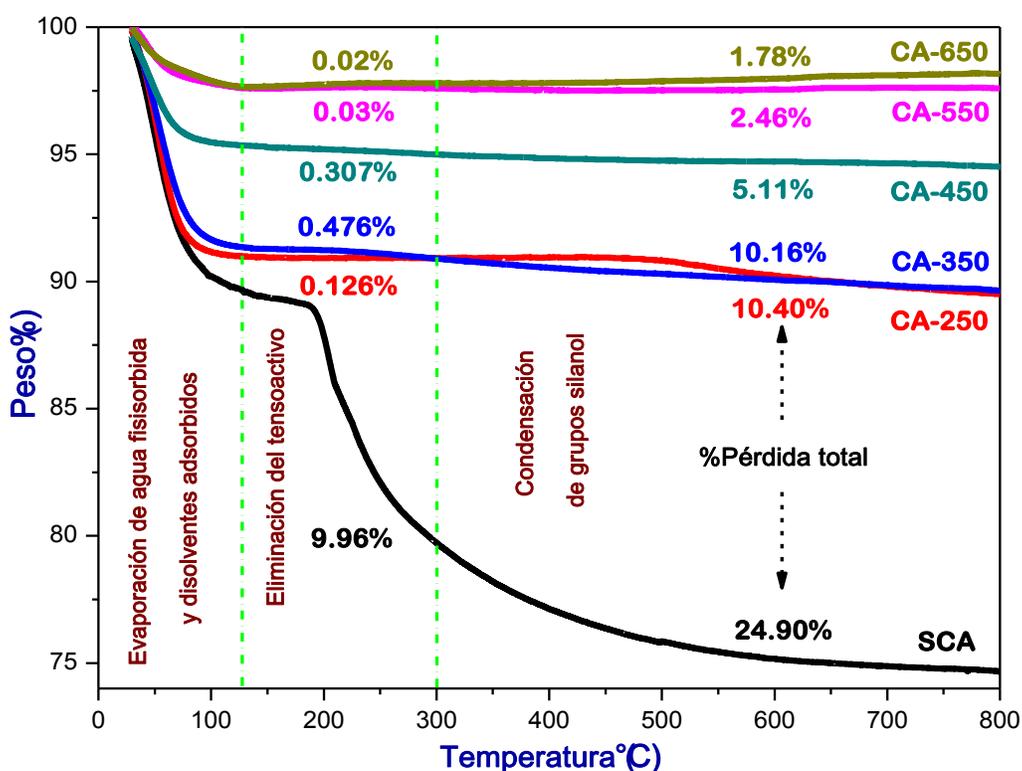


Figura 3.15 TGA del material SBA-15. División en tres regiones → 30-125 °C: evaporación de agua fisisorbida; 125-300 °C: eliminación de P123; 300-800 °C: condensación de grupos silanol a grupos siloxano.

La Figura 3.16 (a-f), presenta el termograma individual de cada material calcinado, en los cuales se muestran las 3 regiones características de un sólido mesoporos SBA-15, el primero de 30 a 125 °C para la evaporación del agua fisisorbida y disolventes adsorbidos (provenientes de la extracción del tensoactivo con EtOH); una segunda región de 125 a 300 °C, atribuida a la eliminación de los residuos de P123; finalmente, la región entre 300 y 800 °C, corresponde a la condensación de los grupos silanoles

para formar grupos siloxano. Los sólidos calcinados a 550 y 650 °C, muestran un ligero incremento en el peso, esto puede deberse a la oxidación de algunas especies en el material, debido que el análisis termogravimétrico se realizó en atmósfera ambiente.

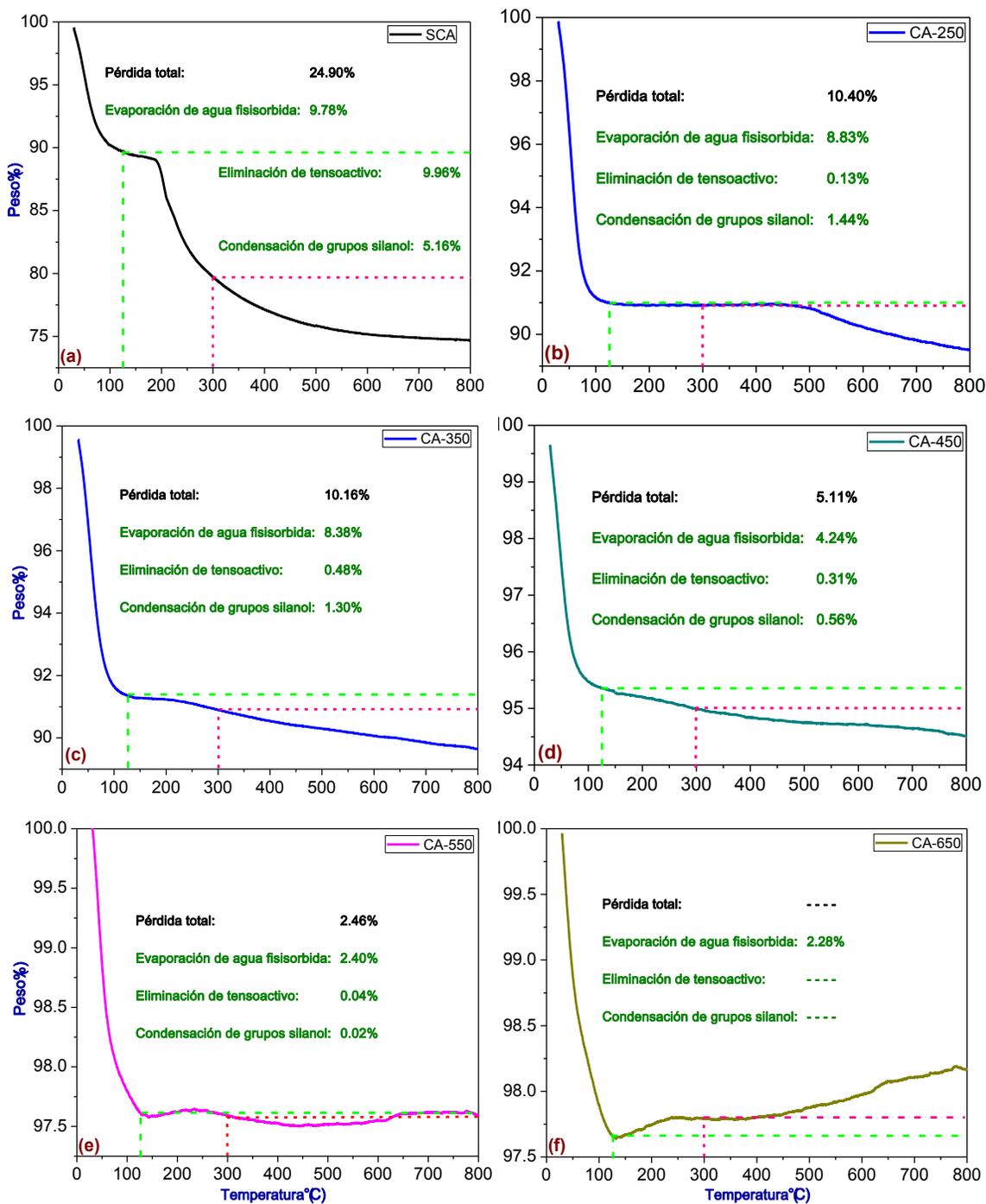


Figura 3.16 Etapas de pérdida de peso en el material SBA-15.

A partir de la pérdida en peso, correspondientes a las regiones mostradas en la Figura 3.16 y mediante las ecuaciones 2.6–2.9, son calculados: el contenido de agua fisisorbida y el contenido de grupos silanoles (hidroxilos) totales; los resultados son presentados en la Tabla 3.4. Este análisis, corrobora los resultados obtenidos por NMR de ^{29}Si , a mayor temperatura de calcinación, menor contenido de grupos hidroxilo totales. Por lo tanto, para fines de funcionalización de la superficie del sólido SBA-15, no es conveniente calcinar a temperaturas superiores a los 350 °C.

Tabla 3.4 Resultados del análisis termogravimétrico para el material SBA-15 sin calcinar y calcinado: contenido de agua fisisorbida y grupos hidroxilos.

| | $n_{\text{H}_2\text{O}}$ (mmol/g) | $N_{\text{H}_2\text{O}}$ (grupos/nm ²) | n_{OH} (mmol/g) | N_{OH} (α_{OH}) |
|---------------|-----------------------------------|--|--------------------------|--|
| SCA | 5.44 | 6.022 | 11.10 | 9.89 |
| CA-250 | 4.91 | 4.630 | 0.10 | 0.08 |
| CA-350 | 4.65 | 4.256 | 0.54 | 0.42 |
| CA-450 | 2.35 | 3.070 | 0.34 | 0.40 |
| CA-550 | 1.33 | 2.091 | 0.03 | 0.04 |
| CA-650 | 1.26 | 2.108 | 0.02 | 0.03 |

$N_{\text{H}_2\text{O}}$ ≡contenido de agua fisisorbida; N_{OH} ≡contenido de grupos hidroxilo.

3.2.2.3 Resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Para el análisis FTIR, todas las muestras fueron previamente desgasificadas por 12 h, en alto vacío a 100 °C. En la Figura 3.17 se presentan los infrarrojos de SBA-15 para los materiales sin calcinar y calcinados a 250, 350, 450, 550 y 650 °C. La banda en 5240 cm⁻¹, correspondiente al agua fisisorbida, tiende a desaparecer al incrementarse la temperatura de calcinación.

El análisis FTIR, al igual que NMR y TGA, presenta la misma tendencia con respecto a la concentración de grupos silanoles libres, esto se ve reflejado en la banda de 3747 cm⁻¹, la cual representa las vibraciones “*stretching*” de los grupos OH de silanoles libres. En el material SCA, esta banda no es visible, este comportamiento puede ser

atribuido a que los poros aún están cubiertos por moléculas generadas por el tensoactivo. La calcinación a 250 °C, hace visible la banda de grupos silanoles; sin embargo, el aumento en la temperatura de calcinación, genera la disminución paulatina de esta banda, hasta la pérdida total de la misma, lo cual ocurre en el sólido calcinado a 650 °C.

Generalmente, la banda correspondiente al intervalo entre 2700 y 3700 cm^{-1} , es atribuida al agua molecular. No obstante, algunos trabajos realizados sobre materiales mesoporosos, consideran en este intervalo también están presentes grupos geminales [84]. La banda ubicada en 1640 cm^{-1} , pertenece a las vibraciones "bending" de los grupos O-H del agua molecular.

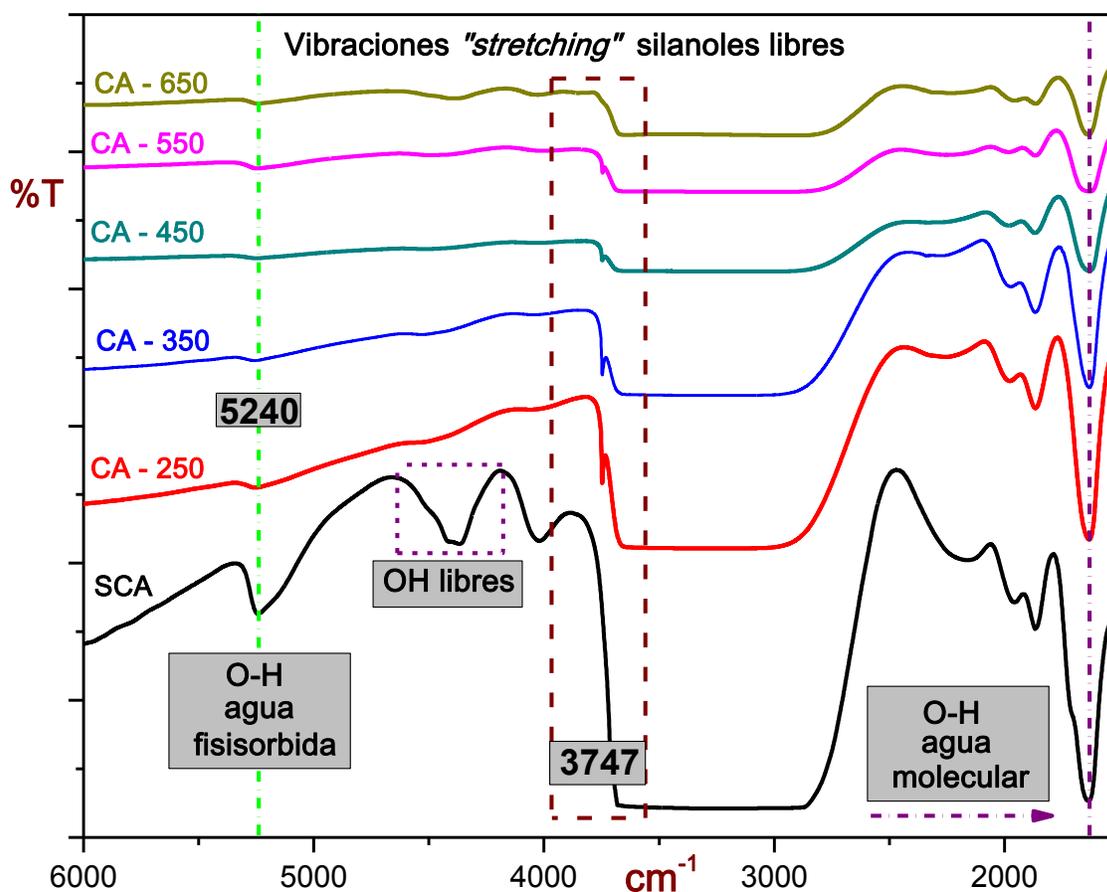


Figura 3.17 Espectros FTIR del sólido SBA-15 sin calcinar y calcinado a temperaturas de 250 a 650 °C.

Los tres análisis presentados sobre el efecto de la temperatura de calcinación en la concentración de grupos silanoles, demuestran que 350 °C, es la temperatura más adecuada para realizar la funcionalización de la superficie del sólido mesoporoso SBA-15, ya que presenta el mayor contenido de grupos silanoles y ausencia total de agua fisisorbida. Temperaturas superiores a 350 °C, ocasionan la pérdida de grupos silanoles.

3.2.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE EL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA Y DIÁMETRO DE POROS EN MATERIALES SBA-15

Ya se ha estudiado la eficiente eliminación del tensoactivo y la concentración de grupos silanoles en materiales SBA-15, sin embargo, el área superficial específica y el diámetro de poros, también son parámetros importantes en este tipo de materiales y es el estudio que a continuación se presenta.

La Figura 3.18 muestra las isotermas de sorción del material SBA-15 sin calcinar (SCA) y calcinado a 250 (CA-250), 350 (CA-350), 450 (CA-450), 550 (CA-550) y 650 (CA-650) °C. De acuerdo a los estudios presentados en la sección 3.2.1, la eliminación del tensoactivo ocurre en un intervalo de 125 a 300 °C, por lo tanto, el material calcinado a 250 °C, aún presenta residuos de P123 en la estructura porosa, lo cual ocasiona que la isoterma obtenida para este material (*viz* Figura 3.18) presente una ligera inclinación en su ciclo de histéresis, reflejo de una distribución no uniforme de tamaños de poro, lo cual se corrobora con la función de distribución de tamaño de poros obtenida del modelo NLDFT (recuadro de la Figura 3.18). La isoterma para el material calcinado a 350 °C, tiene un comportamiento regular y mayor eficiencia en adsorción de nitrógeno con respecto a las muestras calcinadas a 450, 550 y 650 °C, las cuales presentan una caída abrupta en el volumen adsorbido y el diámetro de poros.

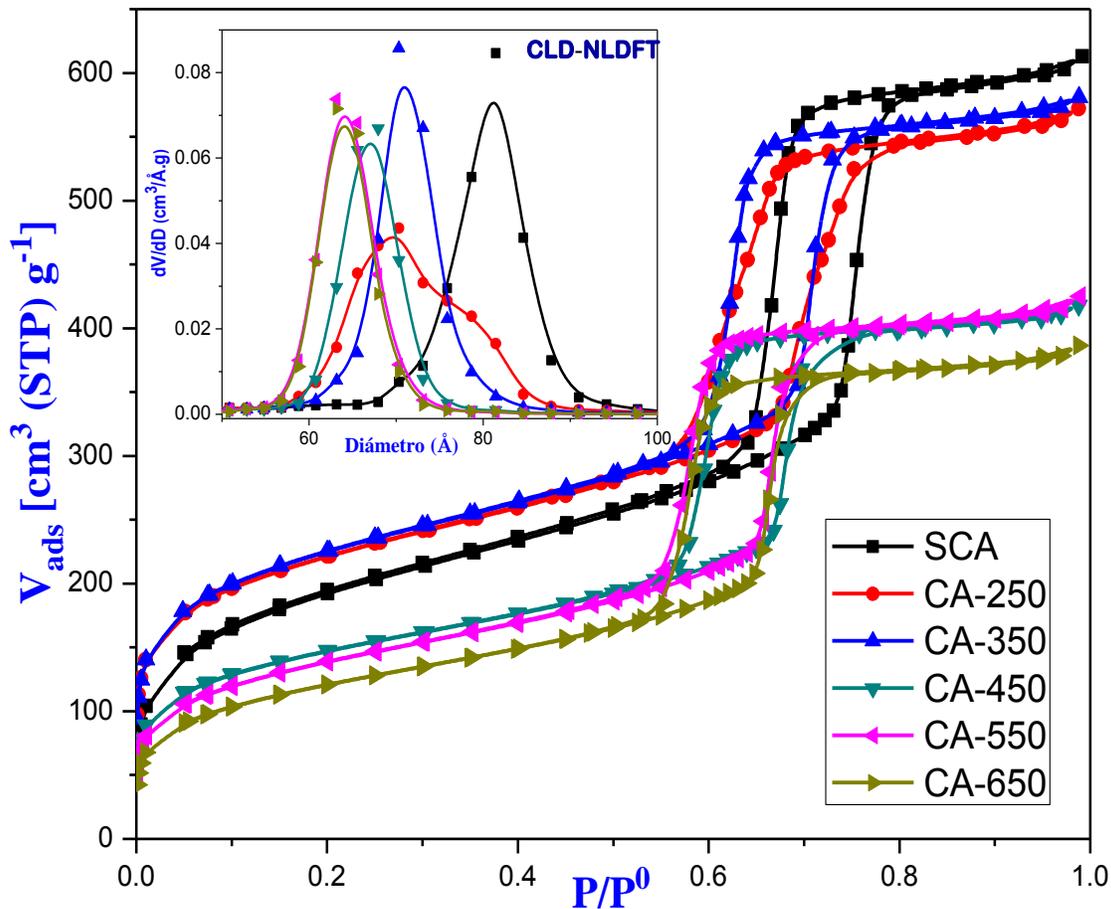
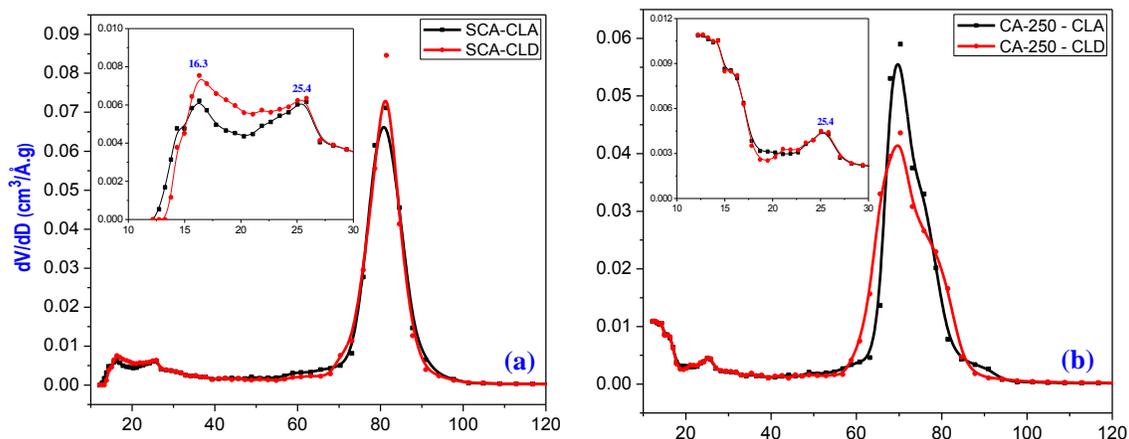


Figura 3.18 Isothermas de sorción de N_2 del material SBA-15 sin calcinar y calcinado a 250, 350, 450, 550 y 650 °C.

En la Figura 3.19 se presentan las funciones de distribución para cada una de las muestras de SBA-15, en donde se hace una comparación entre la curva de adsorción (curva límite ascendente - CLA) y la curva de desorción (curva límite descendente - CLD).



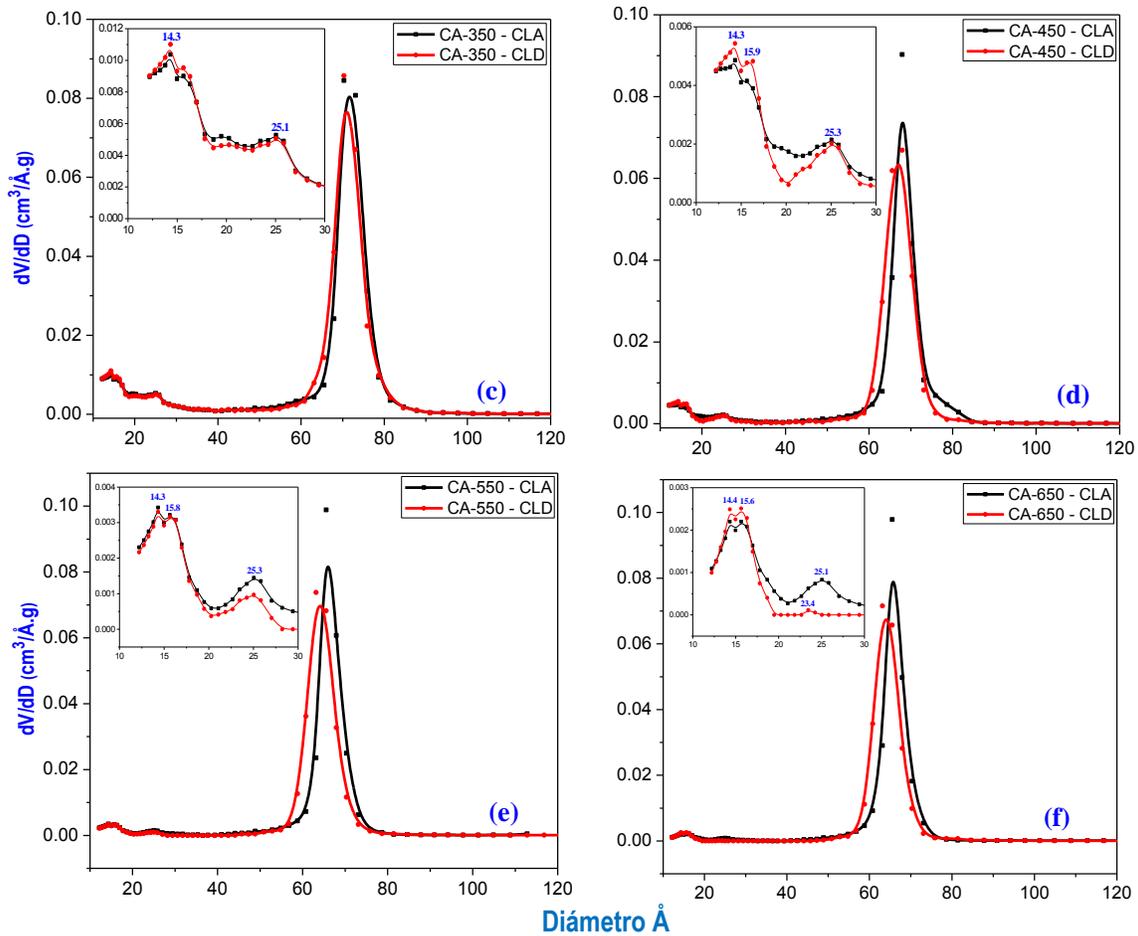


Figura 3.19 Función de distribución de tamaño de poro para los materiales SBA-15: comparación entre la CLA (Curva Límite Ascendente) y CLD (Curva Límite Descendente).

De acuerdo con la Figura 3.19, en el material sin calcinar y calcinado a 350 °C ambas curvas se traslapan uniformemente; indicio de uniformidad en el tamaño de poros; por otra parte, las distribuciones de tamaño de poro de los sólidos SBA-15 calcinados a 450, 550 y 650 °C, muestran corrimientos entre la CLA y CLD.

En la tabla 3.5, son presentados algunos parámetros que se pueden calcular a partir de las isothermas de sorción de nitrógeno. El primero de ellos y de los importantes, el área superficial específica; y es el material calcinado a 350 °C el que presenta mayor área superficial. La calcinación a temperaturas superiores a ésta, ocasiona disminución en el A_{BET} , incluso se obtienen áreas menores a la del material sin calcinar, esto no es lógico, ya que el principio de la calcinación es remover el tensoactivo, de tal manera que después de ello, los poros presenten mayor diámetro, lo cual tampoco ocurre, ya

que el diámetro disminuye considerablemente en los materiales calcinados a temperaturas superiores a 450 °C. La explicación a este resultado se debe a la presencia de un efecto de sinterización en el material, es decir, un rearrreglo de las uniones siloxano de la matriz de SiO₂ de tal forma que los poros disminuyen en tamaño y área superficial específica.

Tabla 3.5 Propiedades texturales obtenidas de las isothermas de sorción de nitrógeno para materiales SBA-15 sin calcinar y calcinados a 250, 350, 450, 550 y 650 °C.

| | SCA | CA-250 | CA-350 | CA-450 | CA-550 | CA-650 |
|---|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A_{BET} (m² g⁻¹) | 676 | 763 | 776 | 516 | 486 | 428 |
| A_(α) (m² g⁻¹) | 613 | 579 | 583 | 427 | 450 | 404 |
| A_(t) (m² g⁻¹) | 513 | 494 | 502 | 402 | 433 | 395 |
| V_{micro(α)} (cm³ g⁻¹) | 0.031 | 0.091 | 0.095 | 0.042 | 0.019 | 0.017 |
| V_{micro(t)} (cm³ g⁻¹) | 0.078 | 0.129 | 0.131 | 0.052 | 0.024 | 0.013 |
| V_{T(α)} (cm³ g⁻¹) | 0.885 | 0.819 | 0.849 | 0.582 | 0.589 | 0.536 |
| V_{meso(α)} (cm³ g⁻¹) | 0.854 | 0.729 | 0.754 | 0.540 | 0.571 | 0.525 |
| D_{p(NLFDT)} (Å) | 81.45 | 70.32 | 70.32 | 67.94 | 65.56 | 65.56 |
| D_{p(BJH)} (Å) | 62.57 | 51.63 | 54.70 | 50.78 | 47.98 | 47.94 |
| D_{NK} | 2.62 | 2.62 | 2.61 | 2.57 | 2.55 | 2.54 |
| D_{FHH} | 2.64 | 2.71 | 2.71 | 2.67 | 2.64 | 2.62 |

A_{BET}≡Área superficial específica por el método BET; A_(α)≡Área superficial α; A_(t)≡Área superficial t-plot; V_{micro(α)}≡Volumen de microporos método α; V_{micro(t)}≡Volumen de microporos método t-plot; V_{T(α)}≡Volumen total método α; V_{meso(α)}≡Volumen de mesoporos método α; D_{p(NLFDT)}≡Diámetro de poro por el método NLFDT; D_{p(BJH)}≡Diámetro de poro por el método BJH; D_{NK}≡Dimensión fractal de Neimark; D_{FHH}≡Dimensión fractal de Frenkel-Halsey-Hill.

Con base al estudio realizado de adsorción de nitrógeno sobre los materiales SBA-15, la calcinación afecta significativamente la estructura porosa del sólido. Está claro que es necesaria para la eliminación del tensoactivo, pero este proceso se debe llevar a cabo a temperaturas en un intervalo no mayor a 400 °C, debido que a temperaturas más altas ocurren cambios importantes en la estructura del adsorbente, el cual se puede ver afectado por fenómenos de sinterización, que se ven reflejados en la disminución del área superficial específica (A_{BET}) y del diámetro de poros (D_{p(NLFDT)}). Sin embargo, la rugosidad de la superficie (como indican las dimensiones fractales obtenidas, viz Tabla 3.5) se mantiene invariante o bien sólo se observa una pequeña variación de las propiedades geométricas de la superficie, concluyendo que la temperatura de calcinación no afecta significativamente la rugosidad de la superficie del sólido, se requeriría un análisis con otros adsorbatos para corroborar este comportamiento.

3.3 RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Con base a los estudios realizados, se considera que 350 °C, es la temperatura de calcinación más adecuada, para el cumplir con el objetivo de la funcionalización de la superficie de sólidos SBA-15, ya que presenta mayor área superficial específica ($A_{BET}=776 \text{ m}^2/\text{g}$), mayor contenido de grupos silanoles y extracción efectiva del tensoactivo P123. Sin embargo, se considera pertinente corroborar que a esta temperatura, el material presente la estructura hexagonal, característica de sólidos SBA-15; para ello, se realizó un estudio de difracción de rayos X.

En los materiales SBA-15, la disposición regular de los poros produce reflexiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos de difracción. Los difractogramas de rayos X para el material tipo SBA-15, calcinado a 350 (CA-350) y 550 (CA-550) °C se presentan en la Figura 3.20, donde los patrones de DRX son característicos de una estructura hexagonal en 2D con alto grado de ordenamiento, perteneciente al grupo espacial $p6m$. El comparativo es realizado con un material calcinado a 550 °C, ya que es la temperatura de calcinación comúnmente empleada para eliminar el tensoactivo en materiales SBA-15, con la finalidad de crear su porosidad.

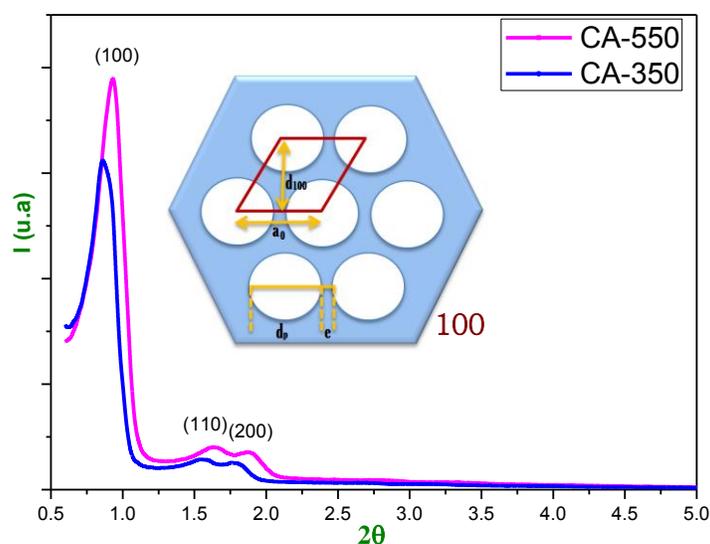


Figura 3.20 Difractogramas de DRX para el material SBA-15, calcinado a 350 y 550 °C: plano (100).

En los difractogramas mostrados en la Figura 3.20, en ambos materiales se aprecia un pico de elevada intensidad y otros dos picos de menor intensidad. Para el material calcinado a 550 °C, el pico más intenso aparece a un ángulo de 0.93°, mientras que los otros dos picos aparecen a 1.64 y 1.87°. Estas reflexiones están asociadas a las familias de los planos de refracción (100), (110) y (200) respectivamente. La presencia de estos picos indica la regularidad del arreglo hexagonal de poros cilíndricos.

En la Figura 3.21, se muestran los resultados de la distancia entre los planos de la red cristalina (d_{hkl}) calculada a través de la ecuación de la ley de Bragg.

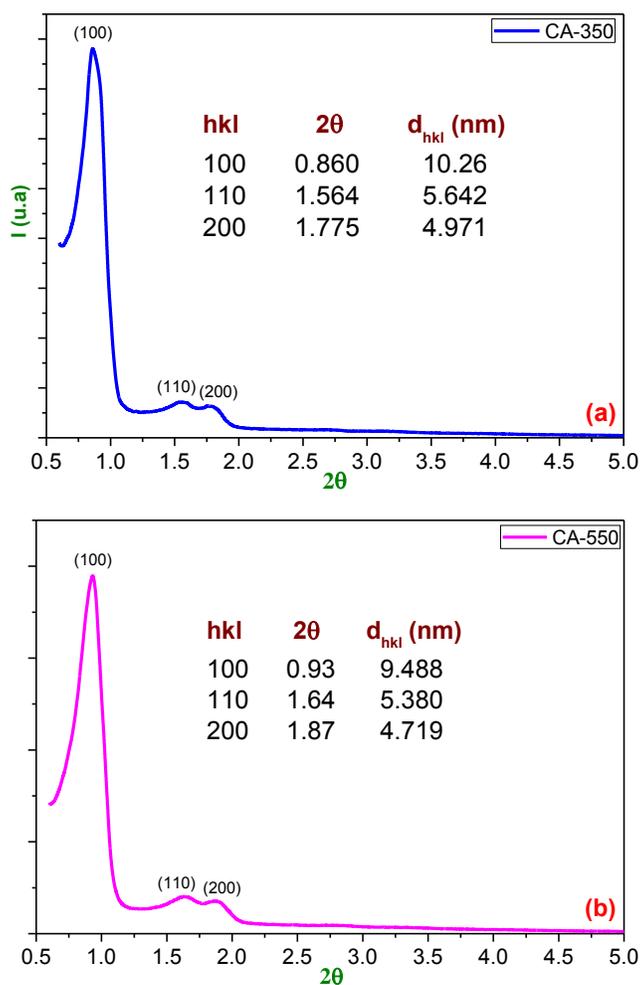


Figura 3.21 Difractogramas de DRX para el material SBA-15, calcinado a 350 y 550 °C: cálculos en los planos (100, 110 y 200).

En la Tabla 3.6, mediante la ley de Bragg, se realizó el cálculo de la distancia interplanar en la dirección cristalográfica (100), calculándose a partir de ella el valor de la celda unidad a_0 , que representa la distancia entre los centros de dos poros contiguos en esa dirección, utilizando la ecuación $a_0 = (2d_{100}/\sqrt{3})$. El espesor de la pared entre poros contiguos, calculado con la ecuación: $d_p = a_0 - e_p$, donde d_p es obtenido a partir de las isothermas de sorción de nitrógeno, usando el modelo NLDFT.

Tabla 3.6 Parámetros obtenidos mediante DRX para el sólido SBA-15 calcinado a 350 y 550°C.

| NOMBRE DE LA MUESTRA | d_{100} (nm) | a_0 (nm) | d_p (nm) | e_p (nm) |
|----------------------|----------------|------------|------------|------------|
| C-350 | 10.26 | 11.847 | 7.032 | 4.815 |
| C-550 | 9.488 | 10.956 | 6.556 | 4.400 |

d_{hkl} ≡distancia entre los planos de la red cristalina; a_0 ≡distancia entre los centros de dos poros contiguos; d_p ≡diámetro de poro obtenido por el modelo NLDFT mediante sorción de nitrógeno; e ≡espesor de la pared del poro.

En la tabla 3.6, los parámetros calculados para la temperatura de calcinación a 550 °C, son menores con respecto a la muestra calcinada a 350 °C, esto es notable en la Figura 3.20, en la que se observa un corrimiento hacia la derecha para el sólido calcinado a 550 °C, generando con ello una disminución en el espesor de la pared.

3.4 CONCLUSIÓN

Se encontró que bajo las condiciones de síntesis reportadas en este trabajo, la temperatura de calcinación adecuada en los materiales SBA-15 es de 350 °C, como lo demuestran los resultados de FTIR, NMR, TGA y adsorción de N₂, siendo esta temperatura la que presenta mayor área superficial y diámetro de poros, extracción eficiente del tensoactivo P123 y mayor contenido de grupos silanoles libres.

Por lo tanto, con la idea de funcionalizar la superficie del sólido SBA-15, se recomienda realizar los siguientes procedimientos, para una efectiva aminofuncionalización del material SBA-15.

- a) Realizar una primera extracción del tensoactivo residual ocluido en el sólido mesoporoso, mediante el tratamiento con EtOH anhidro a temperatura ambiente, en un sistema con agitación constante, durante un tiempo aproximado de 6 horas.
- b) Calcinar el material SBA-15 a 350 °C. Siendo esta, la temperatura en la cual el sólido SBA-15, presenta mayor área superficial específica, extracción eficiente del tensoactivo P123 y mayor concentración de grupos silanoles, los cuales son los responsables de la unión covalente con los grupos aminos.
- c) Activar el sólido SBA-15 a 100 °C, temperatura de activación en la cual la banda correspondiente a los grupos silanol (3747 cm⁻¹) está presente; así como también, ausencia de agua fisisorbida (5200 – 5300 cm⁻¹).

CAPÍTULO IV.

CONCLUSIONES Y

PERSPECTIVAS

"La ciencia será siempre una búsqueda, jamás un descubrimiento real. Es un viaje, nunca una llegada".

Karl R. Popper

4.1 CONCLUSIONES GENERALES

1. La etapa de calcinación involucrada en la preparación de los materiales SBA-15, se efectúa para eliminar los detritos del tensoactivo P123 utilizado en la síntesis. La mayoría de los autores reportan una temperatura calcinación a 550 °C, como la adecuada; sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo señalan que 350 °C, es la temperatura de calcinación más adecuada, si se quiere una posterior funcionalización de la superficie, ya que tales condiciones producen la mayor concentración superficial de grupos silanoles.
2. Variar la temperatura de calcinación, produce cambios significativos en las propiedades texturales de la superficie del sólido SBA-15, por ejemplo, el área superficial específica (A_{BET}), diámetro de poros ($D_{p(NLFT)}$), volumen de microporos ($V_{MICRO(\alpha)}$), entre otros.
3. Las dimensiones fractales obtenidas, son invariantes ante la temperatura de calcinación. La rugosidad superficial es prácticamente la misma en todos los sólidos preparados.

4.2 PERSPECTIVAS

1. Se establecerán experimentalmente las isotermas de adsorción de CO₂ a diferentes temperaturas (263, 273, 283, 293 y 303 K) para el material funcionalizado con 0.4, 0.8, 1.6 y 3.2 mL de APTES y previamente calcinado a 550°C; y se determinarán los calores isostéricos de adsorción. Ello permitirá un análisis más detallado del comportamiento de la superficie del adsorbente durante la adsorción de CO₂.
2. Se realizará la funcionalización de SBA-15 a partir de las nuevas condiciones de tratamiento propuesta en este trabajo: lavado con EtOH a temperatura ambiente por un lapso de 6 h bajo agitación constante, calcinación a 350°C y temperatura de activación a 100°C. Posteriormente, serán analizadas por adsorción de CO₂.
3. Comparar el comportamiento mostrado de los materiales funcionalizadas, a partir de las muestras calcinadas a 350 y 550 °C, mediante la estimación del calor isostérico.
4. Finalmente, mediante un autómatas celular y una superficie fractal (superficie de Koch, que, según los valores obtenidos experimentalmente, mediante las isotermas de sorción, presenta valores de dimensión fractal semejantes; $D_f \sim 2.5$). Se simulara la evolución del calor isostérico y volumen adsorbido a bajas presiones ($\sim 10^{-6}$ mm de Hg) en el sistema.

ANEXO I.

FUNCIONALIZACIÓN DE SBA-15 CON APTES: RESULTADOS PRELIMINARES MEDIANTE SORCIÓN DE NITRÓGENO

“Ni las nubes son esféricas, ni las montañas cónicas, ni las costas circulares, ni la corteza es suave, ni tampoco el rayo es rectilíneo”.

Benoît Mandelbrot

Sinopsis

Este anexo tiene como finalidad presentar algunos conceptos relacionados con la amino-funcionalización de sólidos mesoporosos y el procedimiento experimental que se siguió para anclar las aminas a la superficie del material SBA-15. Posteriormente, se muestran resultados obtenidos mediante sorción de nitrógeno.

A.1.1 APLICACIONES DEL SÓLIDOS MESOPOROSOS SBA-15

En capítulos anteriores ya se ha mencionado la importancia de los materiales mesoporosos en diferentes disciplinas. Desde el punto de vista científico, es particularmente atractiva la idea de sintetizar materiales que combinen la enorme variación funcional de la química orgánica con las ventajas térmicas y estructurales que poseen los sólidos inorgánicos de silicio. Por supuesto, a estos materiales también es posible añadirles grupos funcionales orgánicos como: alcoholes, tioles, ácidos carboxílicos y sulfónicos, aminas, entre otros, permitiendo su uso en algunos campos como: reacciones bioquímicas, electroquímica [85-86], adsorción de CO₂ [87], etc.

El material SBA-15, ha sido ampliamente utilizado como matriz para una posterior funcionalización con grupos orgánicos, de hecho, la posibilidad de funcionalización de SBA-15 es una de las características más importantes de este material. En este caso, la matriz de sílice aporta estabilidad térmica y mecánica, mientras que los grupos orgánicos son los que participarán de manera activa en el proceso químico.

A.1.2 MÉTODOS DE FUNCIONALIZACIÓN PARA EL SÓLIDO SBA-15

Dos de los métodos más utilizados para la funcionalización de sólidos mesoporos son [9, 88-90]:

1. **Grafting**: Mediante el ataque de componentes orgánicos sobre una matriz de silicio.
2. **Co-Condensación**: Mediante la co-condensación simultánea de especies de silicio condensables y compuestos orgánicos sililados.

La funcionalización de materiales de sílice mediante *grafting* o también conocido como *anclaje post-síntesis*, es la modificación de la superficie del poro tras la calcinación del material y consiste en una reacción química entre grupos silanol superficiales del sólido y un compuesto precursor del grupo orgánico a incorporar.

Los más habituales son organosilanos del tipo $(R'O)_3SiR$, clorosilanos $ClSiR_3$ o silazanos $HN(SiR_3)_3$ los cuales reaccionan con los grupos silanol libres que se encuentran en la superficie del material silicato. En principio, la incorporación de los diferentes grupos orgánicos se puede realizar mediante la variación del residuo R. El anclaje puede ser por una unión covalente o de coordinación [9].

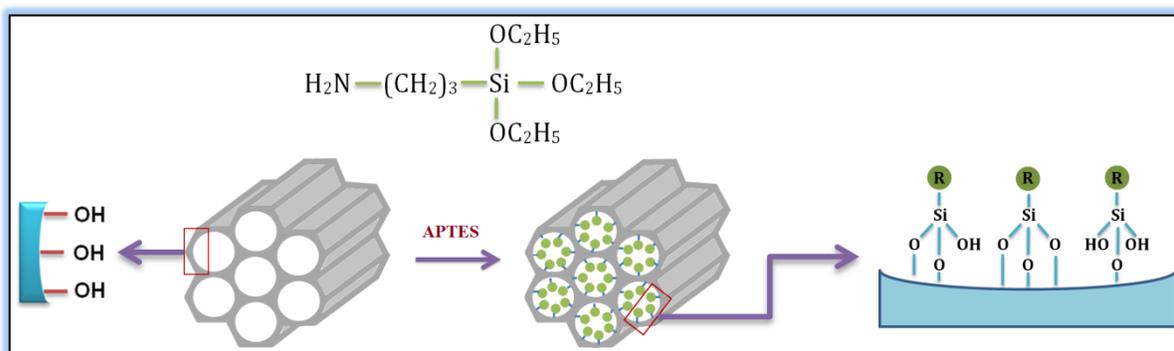


Figura A.1 Posible anclaje de grupos amino sobre la superficie de sólidos SBA-15.

Este método, bajo las condiciones de reacción utilizadas, mantiene la estructura inicial del material mesoporoso de silicato y a medida que se produce el llenado de los poros, se va produciendo un descenso en la porosidad del material. Dependiendo del tamaño del residuo orgánico utilizado y del grado de ocupación se producirá un mayor descenso de la porosidad del material. En la Figura 4.1 se presenta el posible anclaje que puede llevarse a cabo por el método grafting.

Puede existir el problema de que si el organosilano utilizado empieza a reaccionar preferentemente al inicio de los poros durante el comienzo del proceso de síntesis, la difusión de las moléculas en el interior de los poros se puede ver afectada pudiendo dar lugar a un material con una distribución no homogénea de los grupos orgánicos y un bajo grado de ocupación e incluso, en casos extremos, pueda dar lugar al taponamiento de los poros.

Por su parte, en el método de *one-pot* o mejor conocido como *co-condensación*, se produce una condensación conjunta de las especies presentes en el medio, precursores silíceos y orgánicos. Mediante esta técnica, se produce la síntesis directa

de un material que contiene el grupo orgánico. Las ventajas a destacar de este método son que no se necesitan tratamientos posteriores y la distribución de grupos orgánicos es más homogénea, aunque cierta cantidad del organosilano introducido puede quedar bloqueado en el interior de las paredes silíceas o quedar fuera de las paredes del material [90].

En este trabajo se utilizó como ruta de síntesis, el método grafting, debido a que esta vía permite, como se mencionó anteriormente, el anclaje de un número más elevado de funciones orgánicas disponibles. A la vez, le imparte una mayor versatilidad al proceso optimizado de síntesis del material mesoporoso, ya que la funcionalidad se incorpora directamente al óxido mesoporoso sintetizado.

A.1.3 MOLÉCULA FUNCIONALIZANTE: (3-AMINOPROPIL)TRIETOXISILANO (APTES)

Este trabajo basa su estudio en la sílice mesoporosa SBA-15, funcionalizada con grupos amino. El grupo amino, como función orgánica anclada a un óxido mesoporoso, está ampliamente estudiado en bibliografía debido a que tiene propiedades muy interesantes.

Algunas de ellas se describen a continuación [89]:

- Es un grupo funcional reactivo que permite el anclado covalente de macromoléculas; o bien, como punto de partida para la síntesis de dendrímeros.
- Es capaz de formar complejos de coordinación con una amplia variedad de metales de transición.
- A través de un cambio en el pH se puede modificar la carga del grupo funcional y de la superficie, lo que permite adaptar la carga de los poros.

Por las ventajas antes mencionadas, se decidió utilizar como molécula funcionalizante la amina (3-aminopropil)trietoxisilano mejor conocida como APTES.

A.1.4 EFECTO DE LA ACTIVACIÓN EN MATERIALES SBA-15: ESTUDIO ESPECTROSCOPICO - FTIR

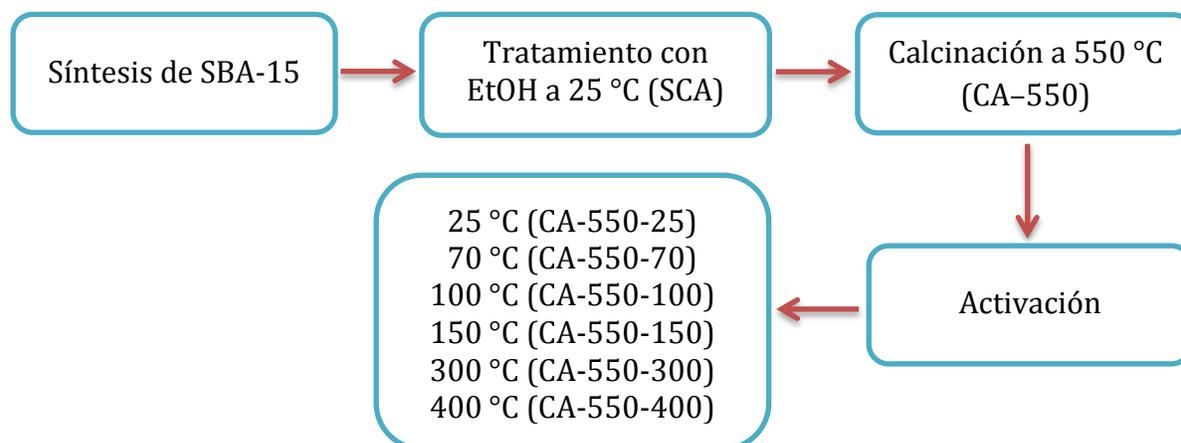


Figura A.2 Diagrama de flujo para el proceso de activación del material SBA-15.

Antes de funcionalizar la superficie del sólido SBA-15, se estudia el efecto de la activación sobre la concentración de los grupos silanol superficiales, para con ello elegir la temperatura activación más adecuada. La mayoría de los trabajos en la literatura, sobre materiales SBA-15, calcinan el material a 550 °C, por tal motivo este estudio parte de una muestra que recibió el tratamiento con EtOH a temperatura ambiente y que posteriormente fue calcinada en un horno tubular al aire a 550 °C.

El análisis mediante FTIR fue realizado en el material SBA-15 sin calcinar (SCA) y calcinado a 550 °C (CA-550), ambos sin tratamiento de vacío; posteriormente, el material calcinado a 550 °C es activado en alto vacío ($\sim 10^{-6}$ mm de Hg) a diferentes temperaturas: temperatura ambiente (CA-550-25), 70 (CA-550-70), 100 (CA-550-100), 150 (CA-550-150), 300 (CA-550-300) y 400 (CA-550-400) °C. Siendo la tercera cifra, la temperatura de activación.

Para la muestra SCA en la Figura 4.3, se observa la ausencia de la banda de grupos silanol con vibraciones “*stretching*”, localizada a 3747 cm^{-1} ; mientras que las señales asociadas a estos grupos son bien definidas, para las muestras calcinadas a 550°C y activadas a alto vacío (CA-550, CA-550-25, CA-550-70 y CA-550-100); sin embargo,

cuando se aumenta la temperatura de activación a 150, 300 y 400 °C, esta banda tiende a desaparecer, ocasionando la pérdida de la actividad química de grupos silanol libres durante una post-síntesis.

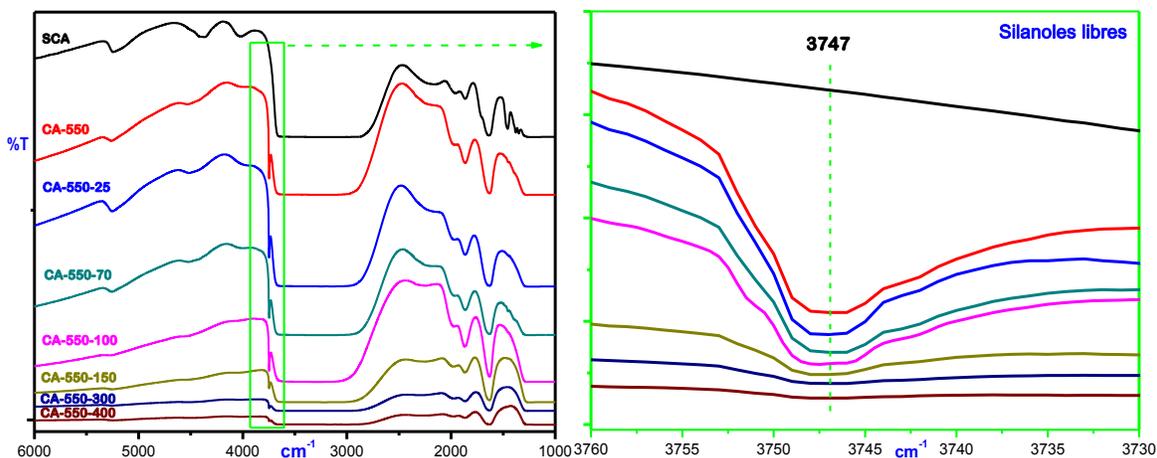


Figura A.3 FTIR del sólido SBA-15 sin calcinar (SCA), calcinado a 550 °C previamente y posterior activación a diferentes temperaturas. Ampliación en el intervalo de 3760 a 3730 cm^{-1} .

En la Figura 4.4, se observa la desaparición de la banda en el intervalo de 5200–5300 cm^{-1} , al incrementarse la temperatura de activación, esta banda corresponde al agua fisisorbida aún presente en el sólido mesoporoso; en el material SCA, está presente una banda en $\sim 4370 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente a grupos silanol libres, pero que tiende a desaparecer con las diferentes temperaturas de activación. También es importante recalcar que la muestra sin calcinar (SCA), presenta 3 bandas definidas en 1350, 1380 y 1460 cm^{-1} (viz Figura 4.5), atribuidas a los modos de alargamiento y flexión del enlace C-H provenientes del tensoactivo (P123), que se encuentra ocluido en el sólido, mismas que tienden a desaparecer cuando el material es calcinado.

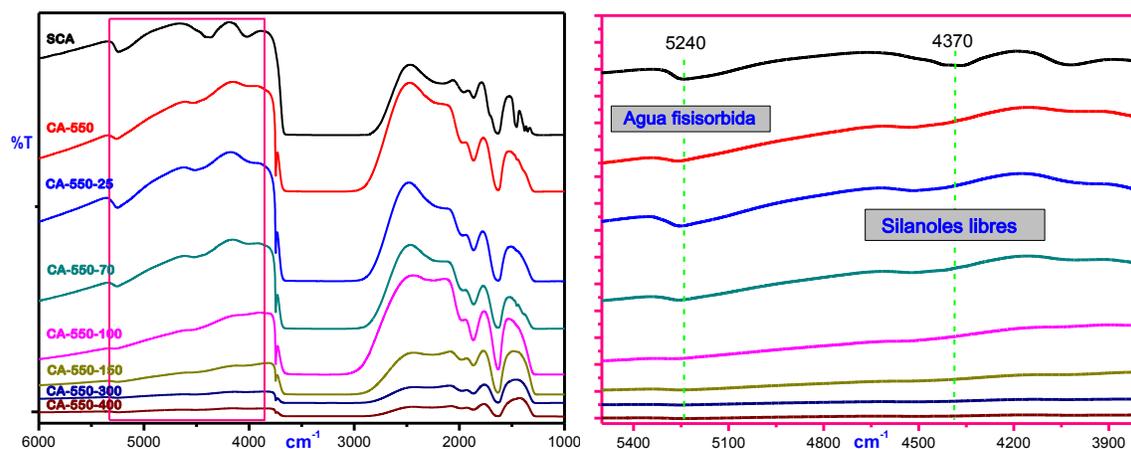


Figura A.4 FTIR del sólido SBA-15 sin calcinar (SCA), calcinado a 550 °C previamente y posterior activación a diferentes temperaturas. Ampliación en el intervalo de 5400 a 3900 cm^{-1} .

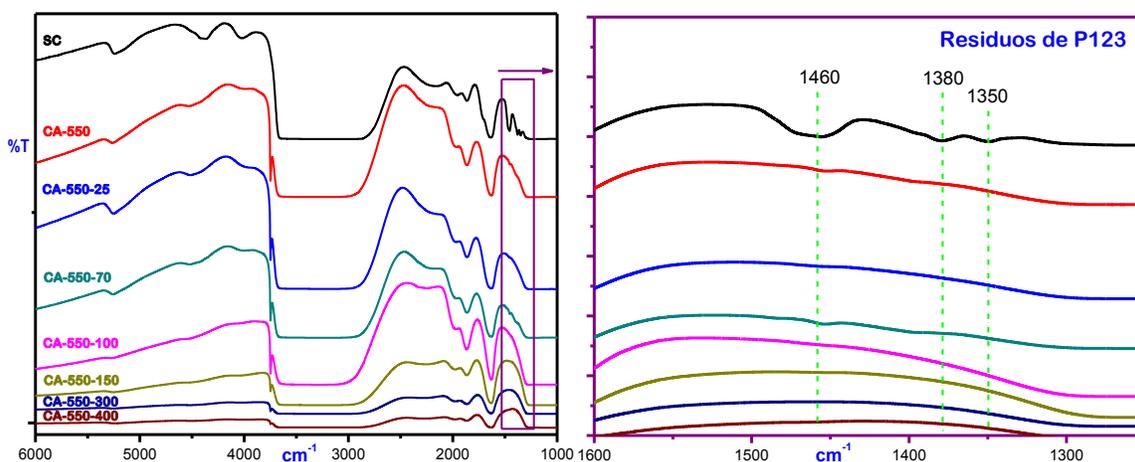


Figura A.5 FTIR del sólido SBA-15 sin calcinar (SCA), calcinado a 550 °C previamente y posterior activación a diferentes temperaturas. Ampliación en el intervalo de 1600 a 1200 cm^{-1} .

Con base a una banda bien definida a 3747 cm^{-1} , ausencia de agua fisisorbida en el intervalo de $5200 - 5300$ y eliminación del tensoactivo en las bandas de 1350 , 1380 y 1460 cm^{-1} , $100 \text{ }^\circ\text{C}$ es la temperatura de activación más adecuada para efectuar el proceso de funcionalización de la superficie del sólido SBA-15.

A.1.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

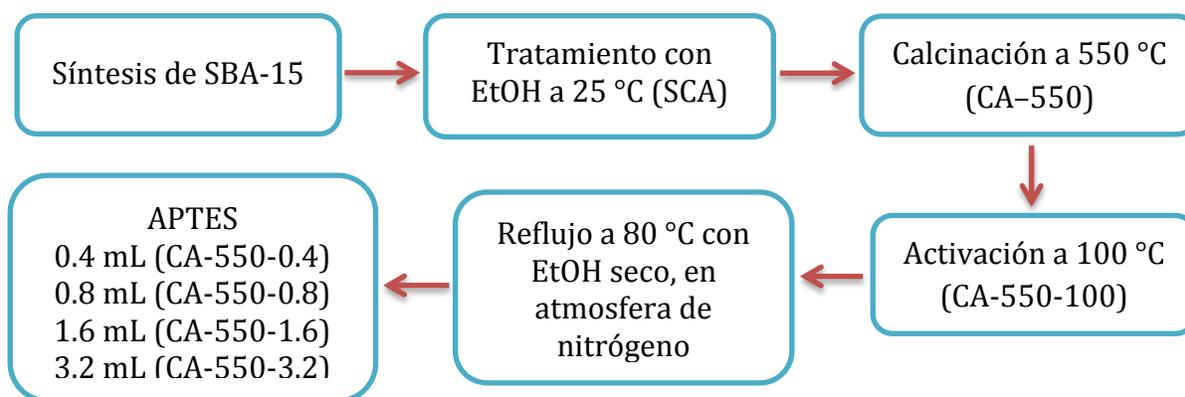


Figura A.6 Diagrama de flujo para el proceso de funcionalización del material SBA-15.

Para la funcionalización del sólido SBA-15 se utilizó la molécula (3-aminopropil)trietoxisilano, mejor conocida como APTES y etanol seco como solvente.

En la Figura 4.7, se presenta el mecanismo propuesto para la modificación de la superficie del material SBA-15, en el cual se consideró, que por cada molécula de APTES reaccionan 3 grupos silanol (OH).

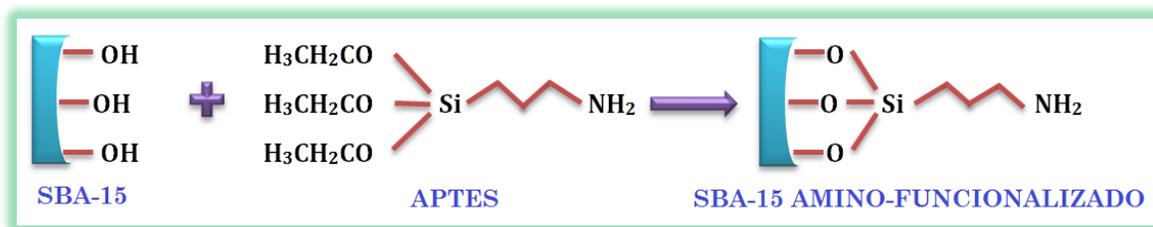


Figura A.7 Mecanismo propuesto: por cada molécula de APTES reaccionan 3 grupos silanol.

A.1.5.1 MODIFICACIÓN DE SBA-15: MOLÉCULA APTES

0.3 g de SBA-15 fueron activados a 100 °C durante 12 horas, posteriormente en un matraz de tres bocas el material activado es puesto en contacto con 30 mL de etanol seco; se realizaron 4 cubrimientos, con diferentes cantidades de APTES: 0.4, 0.8, 1.6 y 3.2 mL, bajo un sistema de agitación en atmósfera de nitrógeno y a reflujo continuo por 20 h a 80 °C.

A.1.6 RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE SORCIÓN DE NITRÓGENO

En la Figura 4.8, se muestran las isotermas obtenidas para los materiales SBA-15 funcionalizados. Es notoria la caída en el volumen adsorbido, en los materiales modificados (APTES) con respecto a la muestra pura de SBA-15. Los materiales con cubrimientos de 0.4, 0.8 y 1.6 mL de APTES, sólo presentan una disminución en el volumen adsorbido; sin embargo, el material modificado con 3.6 mL de APTES, muestra un cambio en el ciclo de histéresis, ello puede ser indicio de un colapso en la estructura del sólido.

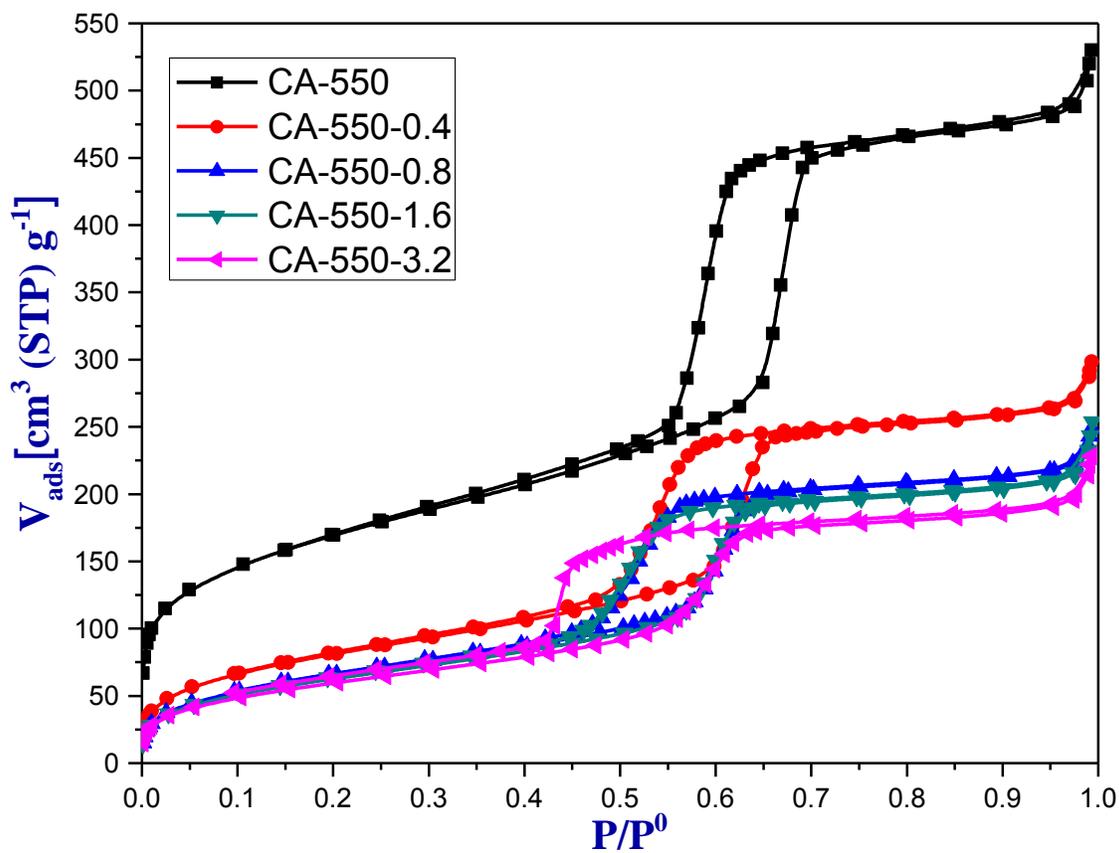


Figura A.8 Isothermas de Adsorción de Nitrógeno de las muestra SBA-15 y SBA-15 amino-funcionalizadas con APTES.

Bajo la función de distribución de tamaño de poros (FDTP's), nótese en la Figura 4.9 que en el material SBA-15 puro, existe la presencia de microporos, mientras que en las sílices amino-funcionalizadas estos microporos desaparecen. Con ello, una conclusión puede ser que la molécula de APTES cubrió la totalidad de la superficie de los microporos, si eso es cierto, se puede decir que la funcionalización se ha realizado de manera adecuada. Por otra parte, también es posible, que las moléculas de APTES sólo hayan tamponado los poros, y no precisamente, estén ancladas a la superficie de SBA-15. Las curvas de función de distribución, experimentan un corrimiento hacia la izquierda, es decir, hay una disminución en el diámetro de poros.

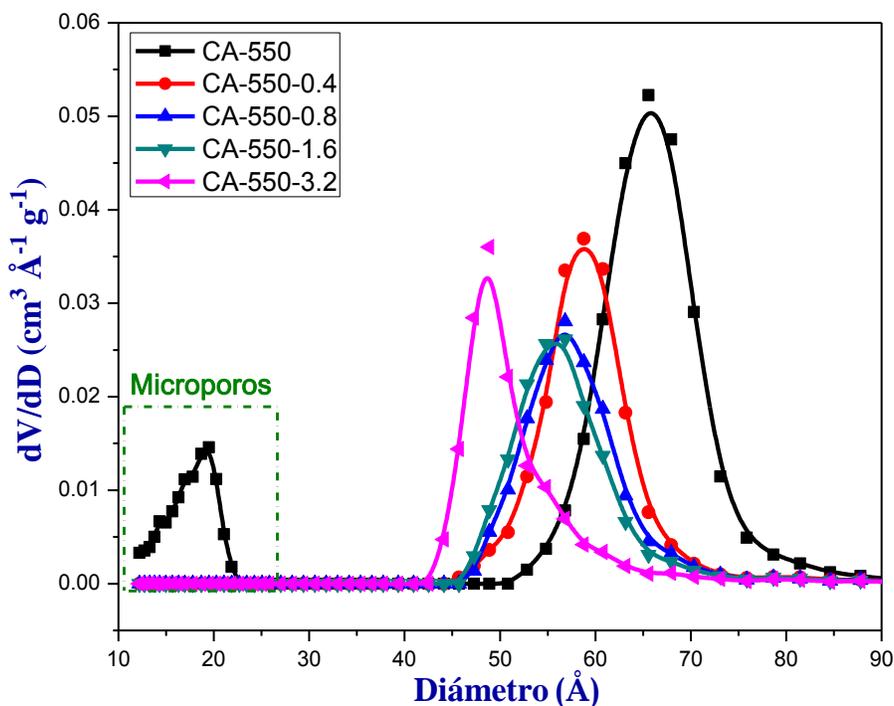
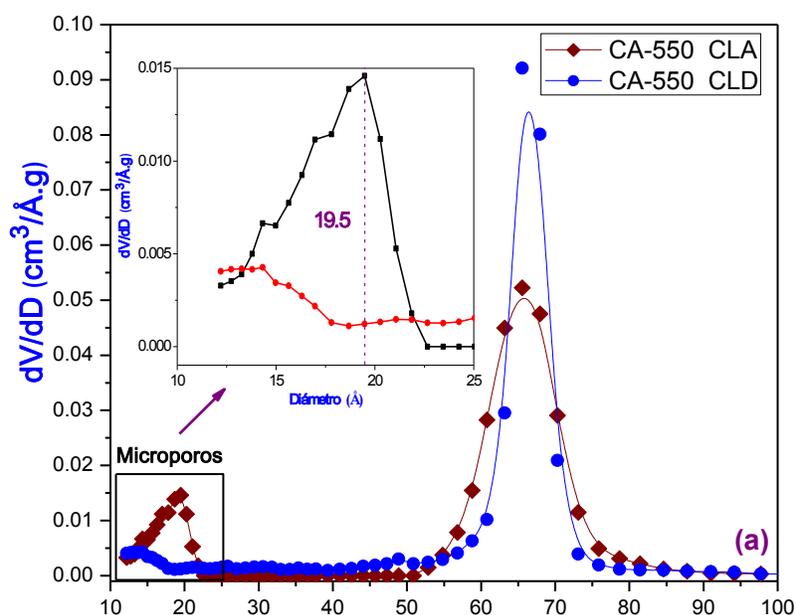


Figura A.9 Función de distribución de tamaño de poros (FDTP's) usando el modelo NLDFT para los materiales SBA-15 sin modificar y SBA-15 amino-funcionalizados con APTES.

La Figura 4.10, representa las FDTP's para la muestra SBA-15 sin modificar y las funcionalizadas con los diferentes cubrimientos de APTES. Ninguno de los materiales muestra un traslape uniforme, entre la curva límite ascendente (CLA) y la curva límite descendente (CLD); aunque, el material con un cubrimiento de 3.2 mL de APTES, es el que presenta un mayor desfase entre la CLA y la CLD.



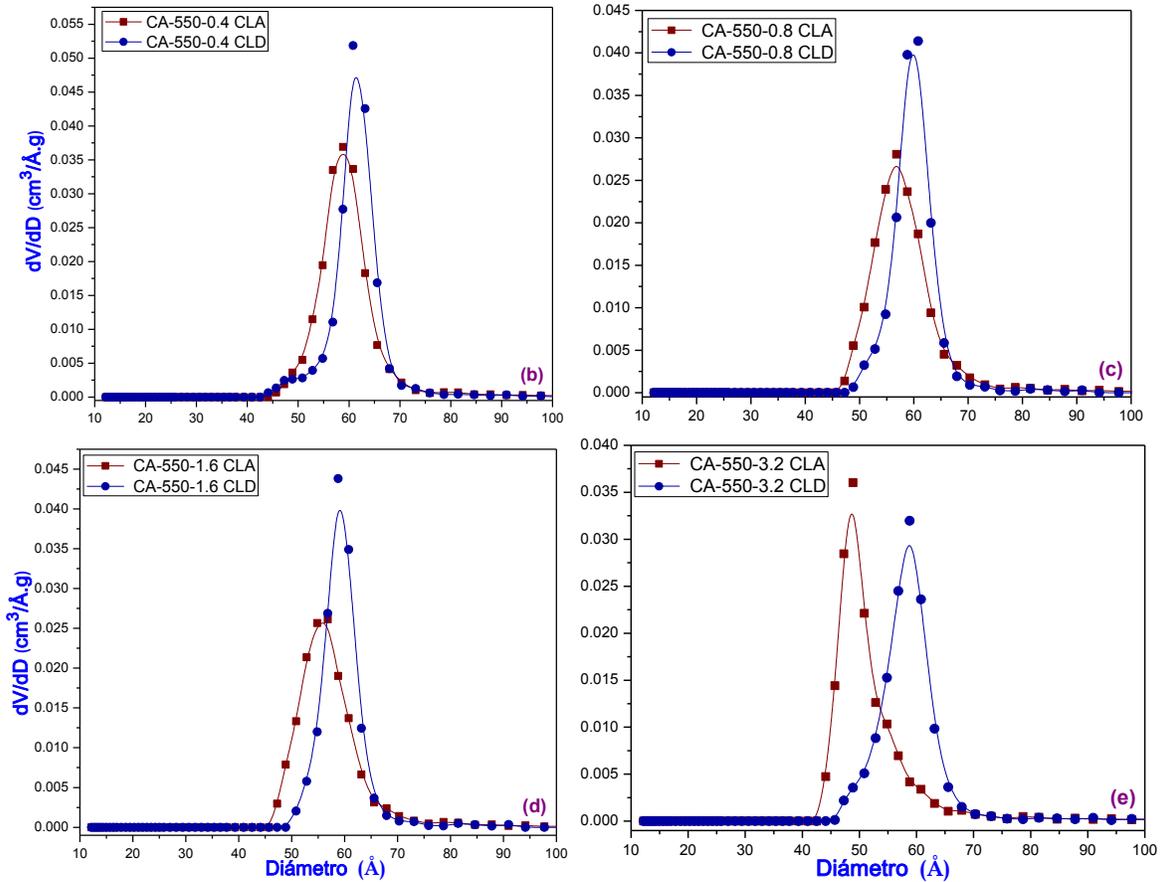


Figura A.10 Función de distribución de tamaño de poros, de las muestras SBA-15 sin funcionalizar y funcionalizadas con 0.4, 0.8, 1.6 y 3.2 mL de APTES.

La Tabla 4.1, resume algunos parámetros importantes, obtenidos partir de las isotermas de sorción correspondientes para cada material. El área superficial y el tamaño promedio de poro del sólido disminuyen, conforme es incrementado el cubrimiento con APTES. Esto permite hacer dos conclusiones, la primera y por la cual se tiene preferencia, es que la molécula de APTES se ancló perfectamente sobre la superficie del sólido, aunque ello se corroborará mediante el análisis de adsorción de CO₂, el cual permitirá conocer la capacidad de adsorción de cada material modificado. Y la segunda, que simplemente la molécula de APTES, tapó la mayor parte de los poros y por consecuencia deja un material incapaz de adsorber una cantidad aceptable de CO₂.

Tabla A.1 Áreas, diámetro de poro (D_{NLFDT}) y dimensión fractal de SBA-15 Y SBA-15 amino-funcionalizadas.

| Muestra | A_{BET} ($m^2 g^{-1}$) | D_{NLFDT} (Å) | Dimensión fractal | |
|---------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|-----------|
| | | | D_{NK} | D_{FHH} |
| SBA-15 | 598 | 66 | 2.60 | 2.63 |
| A0.4 | 296 | 59 | 2.61 | 2.51 |
| A0.8 | 242 | 57 | 2.60 | 2.48 |
| A1.6 | 232 | 56 | 2.60 | 2.48 |
| A3.2 | 219 | 49 | 2.61 | 2.48 |

Con base a los resultados obtenidos para la dimensión fractal, usando los métodos Frenkel–Halsey–Hill y Neimark, la rugosidad de la superficie se mantiene prácticamente invariante, lo que indica que el anclaje de APTES sobre la superficie de sílice, presenta una estructura dispersa sobre la superficie de sílice.

A.1.7 CONCLUSIÓN

El estudio de adsorción de nitrógeno sobre los materiales SBA–15 muestra cambios importantes en las propiedades texturales del adsorbente, como el área superficial y tamaño de poros; sin embargo, la rugosidad de la superficie (como indican las dimensiones fractales obtenidas) es invariante, lo que nos hace suponer un anclaje disperso de las moléculas de APTES sobre la superficie, *i.e* la modificación de la superficie del sólido SBA–15 no tiene efecto alguno sobre la dimensión fractal.

Mediante la adsorción de CO_2 , se corroborará si la disminución en el volumen adsorbido de los materiales funcionalizados se debe a un buen anclaje de las moléculas de APTES o simplemente se tamponaron la mayoría de los poros, este es un trabajo que está en curso.

Referencias bibliográficas

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism". *Nature*. **1992**, 359, 710–712.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker. "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates". *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834–10843.
- [3] P. Yang, D. Zhao, B. F. Chmelka and G. D. Stucky. "Triblock-Copolymer-Directed Syntheses of Large-Pore Mesoporous Silica Fibers". *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2033–2036.
- [4] D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky. "Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures". *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1380–1385.
- [5] D. Zhao, P. Yang, B. F. Chmelka and G. D. Stucky. "Multiphase Assembly of Mesoporous-Macroporous Membranes". *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1174–1178.
- [6] R. K. Iler. "The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerisation, Colloid and Surface Properties and Biochemistry". Wiley, New York, **1979**.
- [7] H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek and R. Fricke. "Interior surface hydroxyl groups in ordered mesoporous silicates". *Solid State Ionics*, **1997**, 101–103, 271–277.
- [8] C. E. Bronnimann, R. C. Zeigler and G. E. Maciel. "Proton NMR Study of Dehydration of the Silica Gel Surface". *Journal of the American Chemical Society*, **1988**, 110, 2023–2026.
- [9] J. A. Melero, G. D. Stucky, R. Van Grieken and G. Morales. "Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups". *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1664–1670.
- [10] R. Van Grieken, G. Calleja, D. G. Stucky, J. A. Melero, R. A. García and J. Iglesias. "Supercritical Fluid Extraction of a Nonionic Surfactant Template from SBA-15 Materials and Consequences on the Porous Structure". *Langmuir*. **2003**, 19, 3966–3973.
- [11] K. S. W. Sing. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)". *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603–619.

- [12] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, "Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores". *Science*. **1998**, 279, 548–552.
- [13] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka y G. D. Stucky. "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures". *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024–6036.
- [14] D. Zhao, J. Sun, Q. Li and G. D. Stucky. "Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15". *Chem. Mater.* **2000**, 12, 275–279.
- [15] Q. Huo, J. Feng, F. Schüth and G. D. Stucky. "Preparation of Hard Mesoporous Silica Spheres". *Chem. Mater.* **1997**, 9, 14–17.
- [16] M. Kruk, M. Jaroniec, S. H. Joo and R. Ryoo. "Characterization of Regular and Plugged SBA-15 Silicas by Using Adsorption and Inverse Carbon Replication and Explanation of the Plug Formation Mechanism". *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 2205–2213.
- [17] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko and R. Ryoo. "Characterization of the Porous Structure of SBA-15". *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1961–1968.
- [18] R. Ryoo, C. H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk and M. Jaroniec. "Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore-Micropore Network?" *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11465–11471.
- [19] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna and O. Terasaki. "Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure". *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10712–10713.
- [20] P. J. M. Carrott and K. S. W. Sing. "Characterization of Porous Solids". Ed. K.K. Unger, J. Rouquerol and K.S.W. Sing. Elsevier. Amsterdam. **1988**.
- [21] J. M. Martín-Martínez. "Adsorción física de gases y vapores por carbones". Universidad de Alicante. **1990**.
- [22] F. H. Dickey. "The preparation of Specific Adsorbents". *Proceedings of the National Academy of Sciences.* **1949**, 35, 227–229.
- [23] J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth and S. E. Schrammt. "Molecular or Supramolecular Templating: Defining the Role of Surfactant Chemistry in the Formation of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves". *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1816–1821.

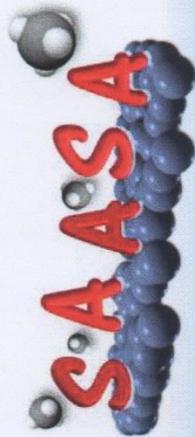
- [24] J. M. Esparza-Schulz. “Estudio experimental y numérico de procesos de sorción de N₂ en Sólidos Porosos Modelo”. Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa.
- [25] N. K. Raman, M. T. Anderson and C. J. Brinker. “Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas”. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1682–1701.
- [26] D. H. Everett and L. K. Koopal. “Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II. Denitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part I”. *International Union of Pure and Applied Chemistry.* **1971**.
- [27] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth and G.D. Stucky. “Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials”. *Nature.* **1994**, 24, 317–321.
- [28] X. S. Zhao, G. Q. Lu, and G. J. Millar. “Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41”. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2075–2090.
- [29] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia. “Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties”. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2068–2079.
- [30] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo and F. Fajula. “True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature”. *Langmuir.* **2001**, 17, 8328–8335.
- [31] L. L. Hench and J. K. West. “The Sol-Gel Process”. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33–72.
- [32] M. Zaborski, A. Vidal, G. Ligner, H. Balard, E. Papirer and A. Burneuf. “Comparative Study of the Surface Hydroxyl Groups of Fumed and Precipitated Silicas. 1. Grafting and Chemical Characterization”. *Langmuir.* **1989**, 5, 447–451.
- [33] O. Sneh and S. M. George. “Thermal Stability of Hydroxyl Groups on a Well-Defined Silica Surface”. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4639–4647.
- [34] L. T. Zhuravlev. “The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* **2000**, 173, 1–38.
- [35] L. Peng, W. Qisui, L. Xi and Z. Chaocan. “Investigation of the states of water and OH groups on the surface of silica”. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2009**, 334, 112–115.

- [36] W. Xiao-Liang, A. Mei, M. Li, Y. Lin and N. Ce-Wen. "Effect of silane-functionalized mesoporous silica SBA-15 on performance of PEO-based composite polymer electrolytes". *Solid State Ionics*. **2006**, 177, 1287–1291.
- [37] Y. Liu, J. Y. Lee and L. Hong. "Functionalized SiO₂ in poly(ethylene oxide)-based polymer electrolytes". *Journal of Power Sources*. **2002**, 109, 507–514.
- [38] G. Calleja, R. Sanz, A. Arencibia and E. S. Sanz-Pérez. "Influence of Drying Conditions on Amine-Functionalized SBA-15 as Adsorbent of CO₂". *Topics in Catalysis*. **2011**, 54, 135–145.
- [39] E. F. Vansant, P. Van Der Voort and K. C. Vrancken. "Characterization and chemical modification of the silica surface". *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier. **1995**.
- [40] A. P. Legrand. "*The surface properties of silicas*". Laboratoire de Physique Quantique, ESPCI, Paris, France.
- [41] A. V. Kiselev, *Kolloidn. Zh.*, **1936**, 2, 17.
- [42] J. H. De Boer and J. M. Vleeskins, *Proc. K. Ned. Akad. Wet., Ser. B*, **1958**, 61, 85.
- [43] L. T. Zhuravlev. "Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas". *Langmuir*. **1987**, 3, 316–318.
- [44] A. V. Kiselev and V. I. Lygin (1972). "Infrared Spectra of Surface Compounds". Nauka, Moscow (Wiley, New York). **1975**.
- [45] E. Knözinger, P. Hoffmann and R. Echterhoff, *Mikrochim. Acta [Wien]* **1988**, II, 27–33.
- [46] P. Van Der Voort, I. Gillis-D'Hamers, K. C. Vrancken and E. F. Vansant. "Effect of Porosity on the Distribution and Reactivity of Hydroxyl Groups on the Surface of Silica Gel". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87(24), 3899–3905.
- [47] A. A. Agzamkhodzhaev, L. T. Zhuravlev, A. V. Kiselev and K. Y. Shengeliya. *Kolloidn. Zh.* **1974**, 36, 1145.
- [48] J. Rouquerol. "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)". *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1739–1758.
- [49] H. Kaiser. *Wied. Ann.* **1881**, 14, 451.
- [50] J. W. McBain. *Phys. Chem.* **1909**, 38, 471.

- [51] S. J. Greg and K. S. W. Sing. "Adsorption, Surface Area and Porosity". Second Edition. Academic Press, London, **1991**.
- [52] R. L. Burwell. "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units—Appendix II". *Pure Appl. Chem.* Pergamon Press. Printed in Great Britain. **1976**, 46, 71–90.
- [53] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas and M. Thommes. "Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density". Kluwer Academic Publishers. **2003**.
- [54] P. J. M. Carrot and K. S. W. Sing. "Multilayer adsorption of nitrogen and alkanes by non-porous carbons and silicas". *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61 (11), 1835–1840.
- [55] M. Thommes and G. H. Findenegg. "Pore Condensation and Critical-Point Shift of a Fluid in Controlled-Pore Glass". *Langmuir*. **1994**, 10, 4270–4277.
- [56] T. Young. "Miscellaneous Works". Munay, Londres. **1885**, 1, 418.
- [57] R. S. Laplace. "Mechanique Celeste". Supplement to Book, **1806**, 10.
- [58] R. Defay, I. Prigogine, A. Bellermands and D. H. Everett. "Surface Tension and Adsorption". Longman, Londres. **1966**, 18.
- [59] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark. "Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro and Mesoporous Silicas". *Langmuir*. **2006**, 22, 756–764.
- [60] I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1368.
- [61] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309–319.
- [62] J. D. Carruthers, P. A. Cutting, R. E. Day, M. R. Harris, S. A. Mitchell and K. S. W. Sing. *Chem. and Ind.* **1968**, 1772; M. R. Bhambhani, P. A. Cutting, K. S. W. Sing and D. H. Turk. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, 38, 109.
- [63] P. I. Ravikovitch, G. L. Haller and A. V. Neimark. "Density Functional Theory Model for Calculating Pore Size Distributions: Pore Structure of Nanoporous Catalysts". *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 76–77, 203–226.
- [64] A. V. Neimark and P. I. Ravikovitch. "Capillary Condensation in Mesoporous Molecular Sieves and Pore Structure Characterization" *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44–45, 697–707.

- [65] C. Felipe-Mendoza. “Estudio de Fenómenos Capilares en Medios Porosos: Sorción de Nitrógeno y Porosimetría de Mercurio. Acuerdos y Discordancias”. Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa. **2005**.
- [66] Benoît Mandelbrot. “La geometría fractal de la naturaleza”. 2ª edición. TusQuets Editores. **2003**.
- [67] R. O. Cruz Vázquez. “Estudio in Silico de la dinámica de las reacciones $A + A \rightarrow 0$ y $A + B \rightarrow 0$ ”. Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa. **2012**.
- [68] M. Jaroniec. “Evaluation of the Fractal Dimension from a Single Adsorption Isotherm”. *Langmuir*. **1995**, 11, 2316–2317.
- [69] W. Rudzinski and D. H. Everett. “Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces”. Academic Press, London. **1992**.
- [70] J. Krim and V. Panella. “Characterization of Porous Solids II”. F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing and K. K. Unger. Elsevier, Amsterdam. **1991**.
- [71] A. V. Neimark and K. K. Unger. “Method of Discrimination of Surface Fractality”. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1993**, 158, 412–419.
- [72] A. Zoelle and M. A. Smith. “Structure-Property relationships between fractal description of pore structure and catalyst effectiveness in V-SBA-15”. University Villanova, PA. **2011**.
- [73] G. J. A. A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, D. Grosso and C. Sanchez. “Block copolymer-templated mesoporous oxides”. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. **2003**, 8, 109-126.
- [74] M. L. Ojeda-Martínez. “Nanomateriales Mesoporosos tipo MCM-41, SBA-15 y SBA-16 obtenidos por Métodos Sol-Gel de Autoensamblaje: Aspectos Texturales y Mecanismo de Formación por Sondas Espectroscópicas”. Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa. **2005**.
- [75] F. Bérubé and S. Kaliaguine. “Calcination mechanism of block-copolymer template in SBA-15 materials”. Editors: D. Zhao, S. Qiu, Y. Tang and C. Yu: *Recent Progress in Mesoporous Materials*. **2007**. 189–193.
- [76] B. D. Cullity. “Elements of X-Ray Diffraction”. University of Notre Dame. Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. **1956**.
- [77] M. J. Duer. “Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications”, University of Cambridge. **2002**.

- [78] P. Ravikovitch and A. V. Neimark. "Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFT Method". *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 6817–6823.
- [79] P. Pfeifer and K. Y. Liu. "Multilayer Adsorption as a Tool to Investigate the Fractal Nature of Porous Adsorbents". *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 104, 625–677.
- [80] A. V. Neimark. "A new approach to the determination of the surface fractal dimension of porous solids". *Physica A.* **1992**, 191, 258–262.
- [81] S. A. Kozlova and S. D. Kirik. "Post-synthetic activation of silanol covering in the mesostructured silicate materials MCM-41 and SBA-15". *Microporous and Mesoporous Materials.* **2010**, 133, 124–133.
- [82] P. Shah and V. Ramaswamy. "Thermal stability of Mesoporous SBA-15 and Sn-SBA-15 Molecular Sieves: An *in situ* HTXRD study". *Microporous and Mesoporous Materials.* **2008**, 114, 270–280.
- [83] F. Kleitz, W. Schmidt and F. Schüth. "Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials". *Microporous and Mesoporous Materials.* **2003**, 65, 1–29.
- [84] E. Papirer. "Adsorption on Silica Surfaces". *Volume 90*.
- [85] Y. Liu, J. Y. Lee and L. Hong. "Functionalized SiO₂ in poly(ethylene oxide)-based polymer electrolytes". *Journal of Power Sources.* **2002**, 109, 507–514.
- [86] W. Xiao-Liang, A. Mei, M. Li, Y. Lin and N. Ce-Wen. "Effect of silane-functionalized mesoporous silica SBA-15 on performance of PEO-based composite polymer electrolytes". *Solid State Ionics.* **2006**, 177, 1287–1291.
- [87] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibiaa and E. S. Sanz-Pérez. "Development of high efficiency adsorbents for CO₂ capture based on a double-functionalization method of grafting and impregnation". *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 1956–1962.
- [88] A. Sayari and S. Hamoudi. "Periodic Mesoporous Silica-Based Organic-Inorganic Nanocomposite Materials". *Chem. Mater.* **2000**, 13, 3151–3168.
- [89] M. Lombardo-Verónica. "Síntesis y propiedades de sílice mesoporosa híbrida y su uso en recuperación secundaria de iones divalentes". Universidad Nacional de San Martín. **2013**.
- [90] M. T. Pastor-García. "Nuevas rutas de anclaje de compuestos poliaminados sobre SBA-15. Evaluación de su potencial como adsorbentes de CO₂". Universidad Rey Juan Carlos. **2010**.

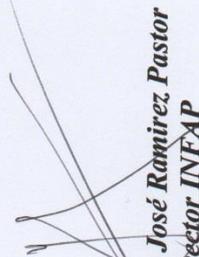


2º Simposio sobre Adsorción Adsorbentes y sus Aplicaciones

Por cuanto Reyna Ojeda López, ha participado del "Segundo Simposio sobre Adsorción, Adsorbentes y sus Aplicaciones", realizado en la Universidad Nacional de San Luis los días 20, 21 y 22 de Febrero de 2013 en carácter de Asistente y Expositor, se le extiende el presente certificado que así lo acredita.

San Luis, Argentina, Febrero de 2013


Dr. Karim Supag
Presidente Comité Organizador


Dr. Antonio José Ramírez Pastor
Director INFAP



Escuela “Giorgio Zgrablich”

**Estado del Arte en Adsorción:
Avances en Teoría, Simulación y
Experimentos**



Por cuanto **Reyna Ojeda López** ha participado de la Escuela “Giorgio Zgrablich”, Estado del Arte en Adsorción: Avances en Teoría, Simulación y Experimentos, de 20 horas de duración, realizada en la Universidad Nacional de San Luis desde el 17 al 19 de Febrero de 2013, se le extiende el presente certificado que así lo acredita.

San Luis, Argentina, Febrero de 2013


Dr. José Luis Riccardó
Rector


Dr. Antonio José Ramírez Pastor
Director INFAP


COLOQUIO
DISEÑO & TEXTURA
DE NANOESTRUCTURAS



La Red de Diseño Nanoscópico y Textural de Materiales Avanzados
El Posgrado en Química de la UAM-Iztapalapa
El Posgrado en Ciencias Físico Matemáticas de CUValles de la Universidad de Guadalajara
El Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas CIICAP-UAEM
La Maestría en Estudios Ambientales y de la Sustentabilidad CIEMAD-IPN

OTORGAN LA SIGUIENTE CONSTANCIA A:

Reyna Ojeda-López, J. Marcos Esparza-Schulz, Armando Domínguez-Ortiz

POR SU PARTICIPACIÓN CON EL CARTEL:

“Especiación de grupos silanol sobre superficies de SiO_2 (SBA-15)”

25 y 26 de Noviembre

Sede: Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI) de la Universidad de Guadalajara.



Dr. Isaac Kornhauser Straus
Universidad Autónoma Metropolitana



Dra. Elisa Carmina Menchaca Campos
Universidad Autónoma del Estado de Morelos



Dr. Celso Velásquez Ordoñez
Universidad de Guadalajara

Guadalajara, Jal. 26 de Noviembre del 2013


COLOQUIO
DISEÑO & TEXTURA
DE NANOESTRUCTURAS



La Red de Diseño Nanoscópico y Textural de Materiales Avanzados
El Posgrado en Química de la UAM-Hztapalapa
El Posgrado en Ciencias Físico Matemáticas de CUValles de la Universidad de Guadalajara
El Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas CIICAP-UAEM
La Maestría en Estudios Ambientales y de la Sustentabilidad CIEMAD-IPN

OTORGAN LA SIGUIENTE CONSTANCIA A:

Reyna Ojeda López

POR SU ASISTENCIA AL CONGRESO

25 y 26 de Noviembre

Sede: Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI) de la Universidad de Guadalajara.

Dr. Isaac Kornhauser Straus
Universidad Autónoma Metropolitana

Dra. Elisa Carmina Menchaca Campos
Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Dr. Celso Velásquez Orodríguez
Universidad de Guadalajara

Guadalajara, Jal. 26 de Noviembre del 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

México D.F. a 24 de enero de 2014.

I.Q. REYNA OJEDA LÓPEZ
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

PRESENTE.

Por este medio, el Comité Organizador se complace en informarle que, en virtud del análisis y evaluación de los miembros del Comité y expertos invitados, el trabajo de investigación presentado en el cartel titulado:

**“ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CALCINACIÓN Y ACTIVACIÓN
SOBRE LOS GRUPOS SILANOL SUPERFICIALES EN MATERIALES
SBA-15; RMN Y FTIR: ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO”**

ha sido acreedor al primer lugar en el concurso de carteles de investigación con aplicaciones de RMN en estado sólido.

Sirva la presente para extender una felicitación a los coautores Dr. J. MARCOS
ESPARZA-SCHULZ y Dr. ARMANDO DOMÍNGUEZ-ORTIZ.

Atentamente

Francisco Méndez

Presidente del Comité Organizador del
I Simposio de RMN del Posgrado en Química, UAM-I
isrmnpq@xanum.uam.mx



UNIDAD IZTAPALAPA.

San Rafael Atlixco #186, Col. Vicentina, Del. Iztapalapa, c.p 09340, México. D.F.

El Comité Organizador del

I Simposio de
Resonancia Magnética Nuclear
del Pasado en Química

CONSTANCIA A

REYNA OJEDA-LÓPEZ, J. MARCOS ESPARZA-SCHULZ,
ARMANDO DOMÍNGUEZ-ORTIZ.

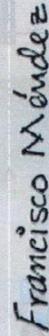
por su participación en la **Sesión de Carteles** con el trabajo:

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CALCINACIÓN Y ACTIVACIÓN SOBRE LOS GRUPOS SILANOL
SUPERFICIALES EN MATERIALES SBA-15; RMN Y FTIR: ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO

en el marco del Simposio, que se realizó los días 21 al 24 de enero de 2014 en la Ciudad de México.



Dr. José Alejandro Ramírez
Jefe del Depto. de Química,
División de CBI



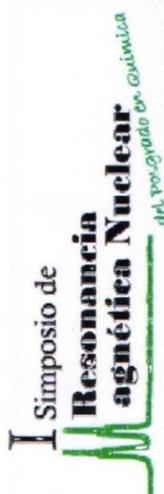
Dr. Francisco Méndez Ruiz
Comité Organizador



M. en C. Atilano Gutiérrez Carrillo
Encargado del Laboratorio de
Resonancia Magnética Nuclear



El Comité Organizador del



CONSTANCIA

A

REYNA OJEDA LÓPEZ

por su asistencia y participación en pláticas y conferencias del
I Simposio de Resonancia Magnética Nuclear del Posgrado en Química,
los días 21 al 24 de enero de 2014 en la UAM-Iztapalapa, Ciudad de México

Dr. José Alejandro Ramírez
Jefe del Depto. de Química,
División de CBI

Dr. Francisco Méndez Ruiz
Comité Organizador

M. en C. Atilano Gutiérrez Carrillo
Encargado del Laboratorio de
Resonancia Magnética Nuclear





Efecto de la temperatura de calcinación sobre la concentración de grupos silanoles en superficies de SiO₂ (SBA-15)

Reyna Ojeda-López, Isaac J. Pérez-Hermosillo,
J. Marcos Esparza-Schulz, Armando Domínguez-Ortiz*

Área de Fisicoquímica de Superficies. Departamento de Química.
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco 186,
Col. Vicentina, C.P. 09340 México D.F., México.

(*) doar@xanum.uam.mx

Recibido: 21/02/2014

Revisado: 11/04/2014

Aceptado: 29/04/2014

Resumen

La preparación de los materiales mesoporosos ordenados SBA-15 implica los procesos de calcinación y de activación. Los efectos de las temperaturas de calcinación y de activación, sobre la concentración de grupos silanoles asociados con la superficie del sólido sintetizado, son estudiados experimentalmente. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: adsorción de nitrógeno, espectroscopia infrarroja, resonancia nuclear magnética y difracción de rayos X. Los resultados obtenidos señalan que si se quiere favorecer la presencia de grupos silanoles en la superficie del sólido, las temperaturas de calcinación y de activación más adecuadas son 623K y 373K, respectivamente.

Palabras clave: activación; adsorción; grupos silanoles; SBA-15; temperatura de calcinación.

Abstract

The preparation of SBA-15 materials involves both, calcination and activation processes. The effects of the temperatures of these stages on the silanol superficial concentration are studied experimentally. The characterization techniques employed were: nitrogen adsorption, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, and X-ray diffraction. To improve the concentration of silanols groups on the solid surface, the obtained results indicate that the best temperatures of calcination and activation are 623K and 373K, respectively.

Keywords: Activation; Adsorption; Silanols Groups; SBA-15; Calcination Temperature.

Introducción

Sólidos modelo de óxido de silicio (SiO₂): los avances logrados en la ciencia de materiales permiten actualmente controlar la textura de los sólidos, es decir, el tamaño y la forma de sus poros. En 1998, Zhao *et al.* extendieron el trabajo de Mobil Corporation¹ explorando otros tensoactivos para controlar tanto el tamaño de los poros como su arreglo espacial²⁻⁴. La metodología empleada consta de tres etapas: i) hidrólisis-condensación de especies silicato alrededor de las micelas del tensoactivo Pluronic 123, ii) consolidación de la matriz sólida en condiciones hidrotérmicas y iii) calcinación del material. El resultado final permite obtener sólidos mesoporosos de gran estabilidad térmica y mecánica y con accesibilidad controlada a la superficie sólida, resultado de su porosidad. Estos sólidos han encontrado un gran número de aplicaciones como catalizadores, adsorbentes, soportes, películas mesoporosas, entre otras⁵⁻⁹. Notablemente el material mesoporoso SBA-15¹⁰⁻¹², *c.f.* figura 1, está

conformado por una matriz de óxido de silicio cuyas características principales son: i) tamaño de poro entre 2 y 50nm (*i.e.* mesoporos) de acuerdo a la IUPAC¹³, ii) los mesoporos cilíndricos presentan un ordenamiento hexagonal, iii) presencia de microporos (tamaño de poro < 2nm) que conectan los canales mesoporosos entre sí¹⁴, y iv) superficie con actividad química, que depende de la concentración y la distribución sobre la superficie sólida de los diferentes tipos de grupos silanoles y grupos siloxano. *C.f.* figura 2 presenta la clasificación de grupos silanol y representación de grupos siloxano.

La actividad química de la superficie del sólido mesoporoso SBA-15, depende de la concentración y la distribución de los diferentes tipos de grupos silanoles y de la presencia de grupos siloxano¹⁵⁻¹⁸. Particularmente los grupos silanoles posibilitan el "anclaje" químico de diversos compuestos y con ello es posible modificar la superficie del sólido para aplicaciones específicas¹⁹⁻²¹.

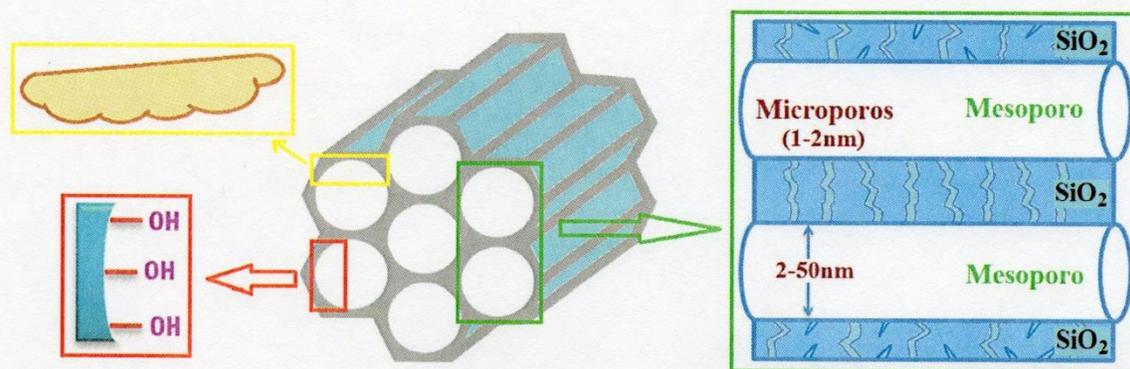


Fig. 1: Arreglo hexagonal de poros cilíndricos en materiales SBA-15. Obsérvese que la interconexión entre los mesoporos es realizada por los microporos; y la presencia de grupos silanoles sobre la superficie porosa. Las paredes de los poros presentan rugosidad (recuadro superior izquierdo).

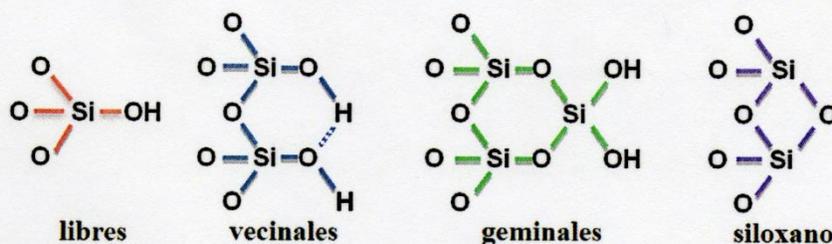


Fig. 2: Tipos de grupos hidroxilo sobre la superficie de la sílice.

Las sílices amorfas poseen dos tipos de grupos químicos en su superficie²²⁻²³, i) grupos silanoles ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$): de naturaleza hidrófila, los cuales se subdividen como: libres (un grupo OH unido a un átomo de silicio), vecinales (grupos OH libres interaccionando por puentes de hidrógeno) y geminales (dos grupos OH unidos a un átomo de silicio); y ii) grupos siloxano ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$): de naturaleza hidrófoba y que conforman la mayor parte de la matriz sólida del material.

El descubrimiento de los grupos hidroxilos superficiales en la sílice, así como su cuantificación (α_{OH} , número de grupos hidroxilo por nm^2) se atribuye a Kiselev (1936)²⁴. De Boer *et al.* (1958)²⁵, utilizando como modelo la superficie de la fase de sílice β -cristobalita, calcularon $\alpha_{\text{OH}} = 4,55$ grupos OH/nm^2 . Zhuravlev (1987)²⁶, comparando más de 100 diferentes tipos de sílice, concluyó que α_{OH} depende principalmente del proceso de preparación, siendo irrelevante la naturaleza de la sílice.

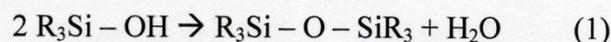
Una de las técnicas que permiten identificar el tipo de grupos silanoles es FTIR. Respecto a esto, algunos autores señalan que los grupos geminales no existen sobre una superficie²⁷. Sin embargo, Knözinger *et al.* (1988)²⁸ usando FTIR de alta resolución, reportó que los grupos silanoles libres y geminales se encuentran superpuestos entre una banda de 3742 a 3747cm^{-1} . El cambio de esta banda como función de la temperatura se explica en términos de la variación de la concentración de estas dos especies en la superficie.

En espectroscopia de resonancia nuclear magnética (NMR) de ^{29}Si , los grupos silanol no son referidos como libres,

geminales o vecinales, sino como: Q2, correspondiente a grupos geminales, Q3, a silanoles sencillos y en esta señal se incluyen libres y vecinales, debido a que es difícil distinguirlos entre sí, finalmente Q4 correspondiente a los grupos siloxano^{22-23,29}.

Van Der Voort *et al.* (1991)³⁰ estudiaron sílices calcinadas a diferentes temperaturas y concluyeron que la concentración de grupos silanoles libres y vecinales en la superficie de la sílice es fuertemente dependiente de la temperatura de calcinación, a mayor temperatura de calcinación menor cantidad de grupos silanoles. El estudio de Van Der Voort en sílices Kieselgel 40, 60 y 100, calcinadas por 17h en un intervalo de $823\text{--}923\text{K}$, revela que los grupos silanol vecinales desaparecen.

A medida que la temperatura aumenta, tanto en la síntesis como en el proceso de calcinación, tiene lugar la condensación de grupos silanoles, generando con ello el grupo funcional siloxano³¹.



Aun cuando se encuentran reportados muchos trabajos sobre este tipo de determinaciones, consideramos que no ha sido estudiado con detalle el efecto de la temperatura de calcinación y activación sobre la concentración de grupos silanoles en la superficie de sólidos mesoporosos SBA-15. Este estudio es presentado en dos partes. La primera está enfocada al efecto de la temperatura de activación sobre la concentración de grupos silanol, para ello se partió de una muestra calcinada a 823K . En la segunda parte se presenta

el comportamiento de la temperatura de calcinación, mediante un análisis de resonancia nuclear magnética, sorción de nitrógeno, difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja.

Parte experimental

*Síntesis de los materiales SBA-15 por el método de Zhao et al.*¹⁰: consiste en reaccionar 4,0g del tensoactivo P123 con 0,041mol de TEOS, 0,24mol de HCl y 6,67mol de H₂O.

Activación del material SBA-15: este proceso consiste en activar el material por un lapso de 12 horas a distintas temperaturas, $TA \in \{298, 343, 373, 423, 573, 673\}$, siendo estos valores en K. La activación se llevó a cabo en alto vacío con presiones del orden de 10^{-6} mm de Hg, utilizando un equipo de adsorción Micromeritics ASAP 2020.

Calcinación del material SBA-15: realizada en un horno tubular en presencia de aire, con una rampa de 1K/min hasta alcanzar la temperatura deseada y posteriormente esta se mantiene constante durante 4 horas. Las temperaturas empleadas en este proceso son: $TC \in \{523, 623, 723, 823, 923\}$.

Técnicas de caracterización

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR): esta técnica ha sido empleada para identificar el tipo de grupos silanoles, presencia de agua fisisorbida y de residuos del tensoactivo utilizado durante la preparación del sólido (P123). Los FTIR se realizaron en un equipo Perkin Elmer Paragon 1000, en un intervalo de número de onda de $400-6000\text{cm}^{-1}$ con 16 barridos. Se prepararon pastillas de las muestras utilizando una presión de 5 toneladas métricas en una prensa hidráulica.

Adsorción de Nitrógeno (N₂): la adsorción de N₂ fue realizada en un equipo Micromeritics ASAP 2020, Surface Area and Porosity Analyzer, a 76K (ciudad de México). Las muestras fueron previamente desgasificadas a 373K al alto vacío por un lapso de 12h. A partir de la isoterma obtenida se determinaron: i) área BET³², ii) distribución de tamaño de poros mediante la Teoría de los Funcionales de la Densidad no Localizada (NLDFT) de Neimark y Ravikovitch³³, y iii) la dimensión fractal de la superficie sólida usando las teorías de Frenkel-Halsey-Hill³⁴ y de Neimark³⁵.

Resonancia Nuclear Magnética (NMR) de ²⁹Si y ¹³C: mediante esta técnica se identificaron los grupos silanoles y siloxanos. Los espectros de NMR ²⁹Si y ¹³C fueron obtenidos en un equipo Bruker Avance II300, a una velocidad de giro de la muestra de 5kHz.

Difracción de rayos X (XRD): esta técnica permite obtener de manera alternativa parámetros como: diámetro de poro, espesor de pared, así como la extensión de la uniformidad del arreglo hexagonal de poros cilíndricos de las muestras solidas SBA-15. Los difractogramas se obtuvieron en un equipo Bruker D8 Advance, empleando radiación monocromática CuK α , con una longitud de onda de 1.54 Å, en la región de bajo ángulo ($0,6^\circ$ a $5,0^\circ$ en la escala 2θ).

Resultados y discusión

Efecto de la temperatura de activación sobre la concentración de grupos silanoles

La muestra analizada fue calcinada a 823K, como ha sido reportado en la gran mayoría de trabajos encontrados en la literatura, relativa a materiales SBA-15³⁶⁻³⁸. La activación consistió en colocar el material a una temperatura específica en alto vacío durante 12 horas, como ha sido mencionado anteriormente. El principal objetivo de este proceso es eliminar el agua fisisorbida presente en la superficie del sólido y así facilitar la presencia de grupos silanoles activos que permiten la post-funcionalización del material³⁹. Los análisis de FTIR, muestran claramente que el parámetro α_{OH} es función de la temperatura de activación. La figura 3 presenta los espectros de FTIR para el material SBA-15 sin calcinar (SC), calcinado a 823K (C-823), calcinado a 823K y activado al alto vacío a diferentes temperaturas: 298(C-823-298), 343(C-823-343), 373(C-823-373), 423(C-823-423), 573(C-823-573) y 673(C-823-673)K. La tercera cifra en cada paréntesis corresponde a la temperatura de activación.

Los resultados de este estudio son:

- 1) Para las muestras sin calcinar, calcinada a 823K y las correspondientes a esta y activadas a 298 y 343K, aún presentan el pico característico de agua fisisorbida, localizado en $\sim 5240\text{cm}^{-1}$. Sin embargo, la activación a la temperatura de 373K permite la eliminación total del agua fisisorbida.
- 2) Se determinó la temperatura en la que existe una mayor concentración de grupos silanol; para la muestra SC se observa la ausencia de la banda de grupos silanoles (localizada a 3747cm^{-1}), no así para C-550, C-823-298, C-823-343 y C-823-373, las cuales muestran una banda bien definida de dichos grupos, sin embargo cuando se aumenta la temperatura de activación a 423, 573 y 673K esta banda tiende a desaparecer.
- 3) También es pertinente mencionar que en el material sin calcinar SC existe evidencia de los residuos orgánicos provenientes del tensoactivo (P123) utilizado para la síntesis, en las regiones de $1350, 1380$ y 1460cm^{-1} .

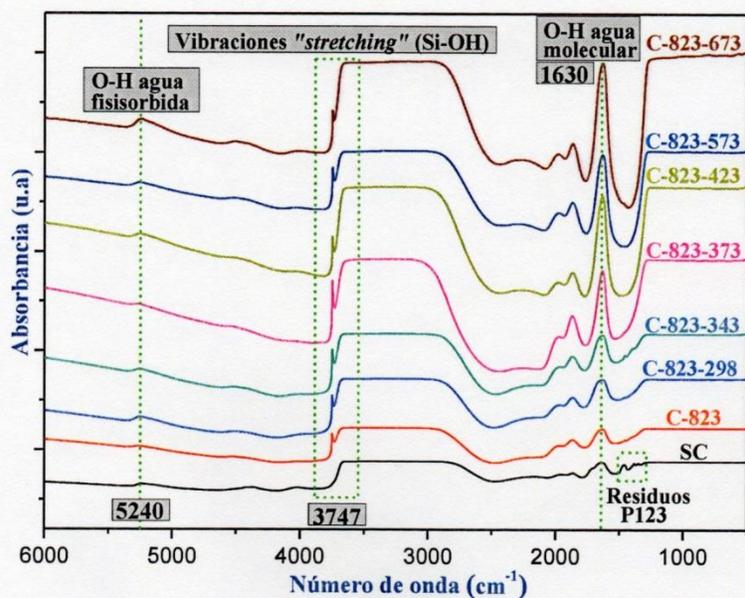


Fig. 3: Espectros FTIR para el material SBA-15 sin calcinar, calcinado a 823K y activados a 298, 343, 373, 423, 573 y 673K.

Con base en los resultados obtenidos mediante FTIR, 373K, es la temperatura de activación en la cual la concentración de grupos silanol se maximiza (mayor tamaño de pico en los espectros de la figura 3).

Efecto de la temperatura de calcinación sobre la concentración de grupos silanoles

La temperatura de calcinación también juega un papel importante sobre la concentración de grupos silanoles. Lo anterior se corroboró a través de un análisis de resonancia nuclear magnética de ^{29}Si y ^{13}C , sorción de nitrógeno y espectroscopia infrarroja.

Resultados obtenidos mediante ^{29}Si -NMR: polarización directa con desacoplamiento de alta potencia (HPDEC).

En la figura 4 se presentan los resultados de espectroscopia de NMR de ^{29}Si por el método de polarización directa con desacoplamiento de alta potencia (HPDEC). La muestra SC presenta picos muy bien definidos Q2, Q3 y Q4. La muestra calcinada a 523 K, produce la desaparición de las señales Q2 y Q3, mientras que Q4 se incrementa. Para una temperatura de calcinación de 623K, Q2 prácticamente ha desaparecido, Q3 disminuye y Q4 se incrementa. A temperaturas de calcinación superiores a 723K, los sitios Q2 y Q3 desaparecen, quedando únicamente una señal correspondiente a los siloxanos. La calcinación a temperaturas de 723, 823 y 923K sólo muestran la señal correspondiente al grupo siloxano.

La mayoría de los trabajos sobre sólidos SBA-15 calcinan el material entre 773 y 823K; sin embargo, esta temperatura debe ser elegida cuidadosamente dependiendo de la aplicación que se le dará. Si lo que se busca es funcionalizar la superficie del sólido mesoporoso, e.g.

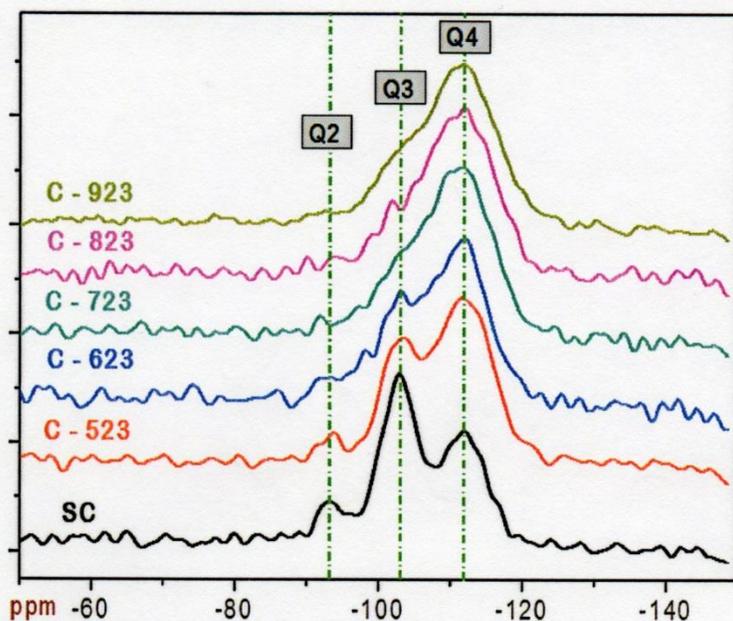


Fig. 4: HPDEC NMR ^{29}Si del sólido SBA-15 sin calcinar (SC) y calcinado a 523(C-523), 623(C-623), 723(C-723), 823(C-823) y 923(C-923)K.

grupos aminos, es importante controlar la cantidad de grupos silanoles superficiales, con la finalidad de una efectiva incorporación del grupo funcional. El análisis de ^{29}Si NMR muestra en el material calcinado a 723K una condensación total de grupos silanoles, por lo que para asegurar la presencia de dichos grupos, es recomendable calcinar a temperaturas menores de 723K.

Resultados obtenidos mediante ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR: polarización cruzada – giro al ángulo mágico (CP-MAS).

En la figura 5 se exhiben los resultados de ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR por el método de polarización cruzada – giro al ángulo mágico (CP-MAS). A diferencia de la técnica HPDEC, en CP-MAS cada átomo de silicio provee una señal característica que depende de su grado de conexión (*cross-linking*) con algún átomo de hidrógeno cercano. Se esperaría que la señal Q4 no se observara al pertenecer a los grupos siloxanos que no poseen átomos de hidrógeno en su estructura, sin embargo se observa una pequeña señal atribuida a algunos que se encuentran próximos a átomos de hidrogeno pertenecientes a grupos silanoles o moléculas de agua. Conforme se aumenta la temperatura de calcinación se puede observar en la figura 5 una pérdida gradual de la señal correspondiente a grupos silanoles geminales y grupos siloxano. Este comportamiento nos indica que ocurren cambios significativos en la estructura del sólido. Es probable que temperaturas de calcinación superiores a 923K colapsen la estructura porosa (pérdida de la porosidad).

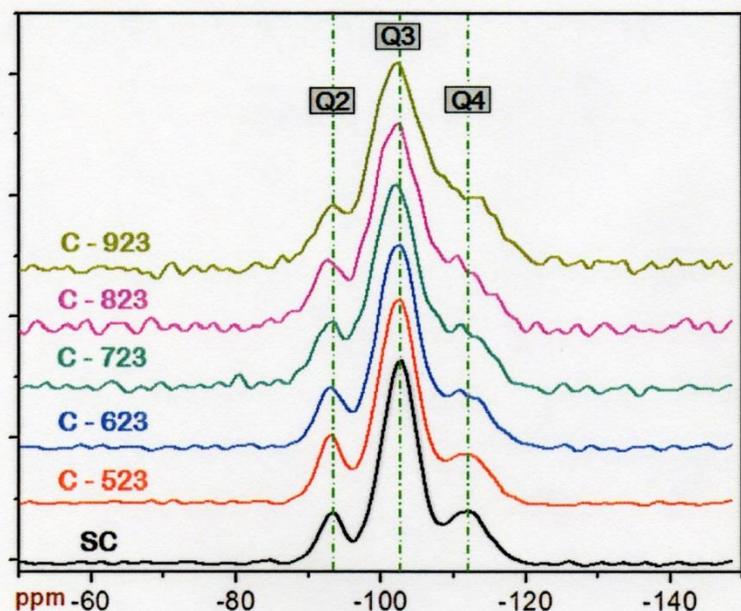


Fig. 5: $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del material SBA-15 sin calcinar y calcinado a diferentes temperaturas.

Resultados obtenidos mediante ^{13}C CP-MAS NMR

La figura 6 presenta los espectros de NMR de ^{13}C correspondiente al material SBA-15 sin calcinar y calcinado a 523K. En la muestra SC aún se ven restos de materia orgánica, provenientes del tensoactivo utilizado durante la síntesis del material mesoporoso. En aproximadamente 15ppm se observa la región de los alifáticos, mientras que en 70 y 76ppm corresponde a los carbonos unidos a oxígenos. Por otra parte, la muestra calcinada a 523K ya no da la señal correspondiente a los residuos orgánicos, lo que permite afirmar que a esta temperatura los residuos del tensoactivo son eficientemente eliminados. En resumen, los carbonos provenientes de las moléculas tensoactivas no terminan unidas covalentemente al SiO_2 , lo cual permite su eficiente eliminación a través de la calcinación del sólido.

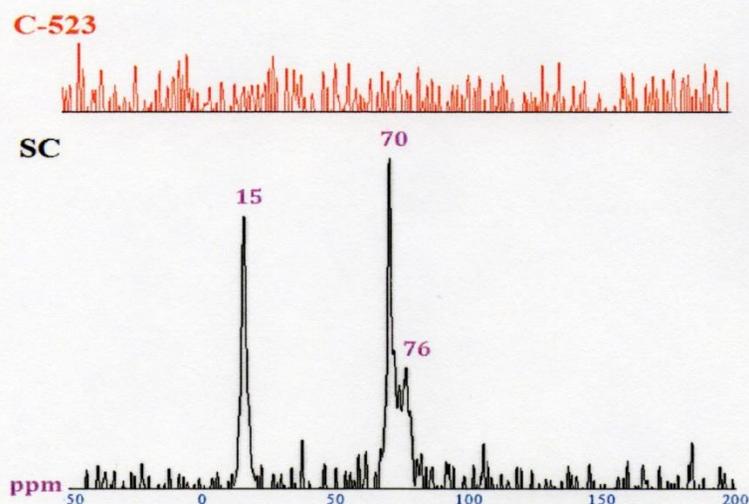


Fig. 6: ^{13}C CP-MAS NMR del material SBA-15 sin calcinar y calcinado a 523K.

Resultados obtenidos mediante sorción de nitrógeno

La figura 7 muestra las isotermas de sorción del material SBA-15 sin calcinar (SC) y calcinado a 523(C-523), 623(C-623), 723(C-723), 823(C-823) y 923(C-923)K. De acuerdo a la IUPAC, las isotermas obtenidas para nuestros materiales SBA-15, pertenecen al tipo IV con un ciclo de histéresis H1.

Para las muestras C-523 y C-623 se tienen los valores de áreas superficiales más altas (c.f. Tabla 1). De acuerdo a los trabajos de Kleitz *et al.* (2003)⁴⁰ y Shah *et al.* (2008)⁴¹, sobre la eliminación eficiente del tensoactivo en materiales de sílice mesoestructurados y SBA-15, respectivamente, concluyeron que esta ocurre en el intervalo de 400 a 500K. Por lo tanto, la calcinación a 623K, es suficiente para la eliminación del tensoactivo. Cuando el material es calcinado a temperaturas mayores de 723K hay una caída abrupta en el área superficial, esto podría deberse a un proceso de sinterización.

Respecto a las funciones de distribución de tamaño de poros, para el material C-523 se refleja una significativa dispersión en el tamaño de los poros, esto se debe a la no uniformidad a lo largo de la sección transversal de sus poros cilíndricos y derivada de la calcinación parcial del tensoactivo en el interior de estos. Como puede apreciarse en la figura 7, a medida que se aumenta la temperatura, el tamaño promedio de poro disminuye, lo cual como ya ha sido mencionado se debe al proceso de sinterización del material. Para las temperaturas de 823 y 923K, el proceso de sinterización no ocurre más.

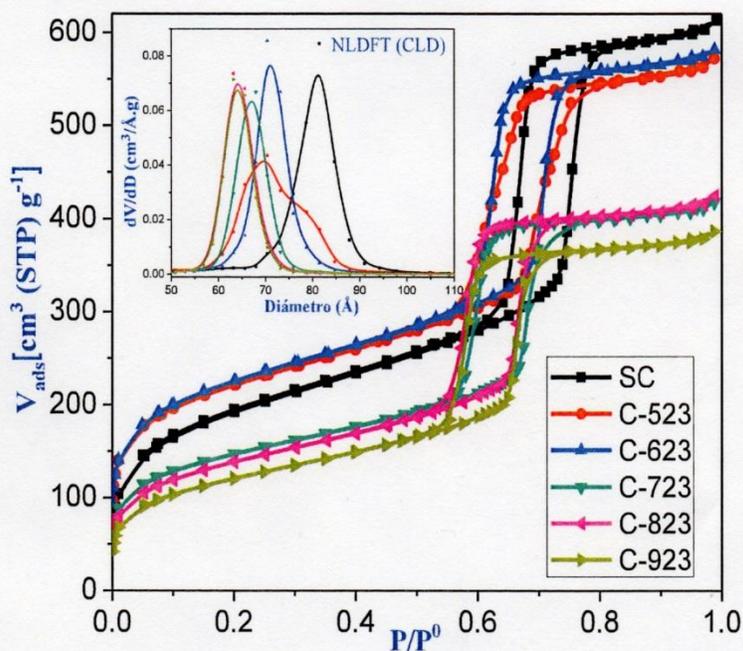


Fig. 7: Isotermas de sorción de N_2 del material SBA-15. Funciones de distribuciones de tamaño de poro (recuadro superior izquierdo).

En resumen, la calcinación afecta significativamente la estructura porosa del sólido y su actividad química. Está claro que es necesaria para la eliminación del tensoactivo, sin embargo, este proceso se debe llevar a cabo a temperaturas no mayores a 673K, debido que a temperaturas más altas ocurren cambios importantes en la estructura del adsorbente, el cual se puede ver afectado por fenómenos de sinterización que se reflejan en una menor capacidad de adsorción y disminución del diámetro de poros. Por otra parte, la rugosidad de la superficie (como lo indican las dimensiones fractales obtenidas, *viz* Tabla 1) se mantiene prácticamente invariante, entonces podemos concluir que la temperatura de calcinación no afecta significativamente la rugosidad de la superficie sólida.

Tabla 1: Resultados obtenidos mediante sorción de nitrógeno.

| | SC | C-523 | C-623 | C-723 | C-823 | C-923 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A_{BET} ($m^2 g^{-1}$) | 676 | 763 | 776 | 516 | 486 | 428 |
| V_{MICRO} ($cm^3 g^{-1}$) | 0,031 | 0,091 | 0,095 | 0,042 | 0,019 | 0,012 |
| V_{MESO} ($cm^3 g^{-1}$) | 0,854 | 0,729 | 0,754 | 0,540 | 0,571 | 0,524 |
| V_T ($cm^3 g^{-1}$) | 0,886 | 0,819 | 0,848 | 0,582 | 0,590 | 0,536 |
| $D_{p(NLDFT)}$ (Å) | 81,45 | 70,32 | 70,32 | 67,94 | 65,56 | 65,56 |
| D_{NK} | 2,62 | 2,62 | 2,61 | 2,57 | 2,55 | 2,54 |
| D_{FHH} | 2,64 | 2,71 | 2,71 | 2,7 | 2,64 | 2,62 |

A_{BET} ≡ Área superficial BET; V_{MICRO} ≡ Volumen de microporos;
 $V_{MESOPORO}$ ≡ Volumen de mesoporos; V_T ≡ Volumen total;
 $D_{p(NLDFT)}$ ≡ Diámetro de poro con NLDFT;
 D_{NK} ≡ Dimensión fractal Neimark;
 D_{FHH} ≡ Dimensión fractal Frenkel-Halsey-Hill.

Resultados obtenidos mediante espectroscopia FTIR

En la figura 8 se muestran los espectros de infrarrojo del material SBA-15, tanto para la muestra sin calcinar como para las calcinadas a diferentes temperaturas. Es importante mencionar que la banda relativa al intervalo 2700 y 3700 cm^{-1} corresponden no sólo a los grupos OH unidos a la molécula del agua, sino también involucra la posible presencia de grupos geminales⁴³.

La temperatura de calcinación, como se ha mostrado previamente en este trabajo, afecta significativamente la presencia de grupos silanoles localizados en la superficie del sólido mesoporoso. En los espectros de FTIR se observó con claridad que a temperaturas de calcinación inferiores a 523K, aún existe evidencia sobre la presencia de residuos de la molécula tensoactiva empleada en la preparación. A temperaturas mayores de 623K la materia orgánica y el agua fisisorbida han sido prácticamente eliminados, así mismo se observa claramente la presencia de la banda característica de los grupos silanoles libres en 3747 cm^{-1}

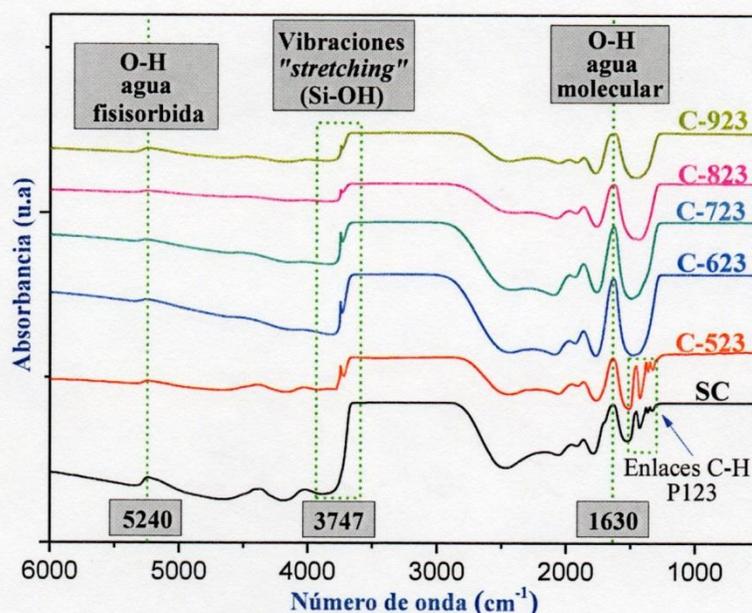


Fig. 8: Espectros FTIR del sólido SBA-15.

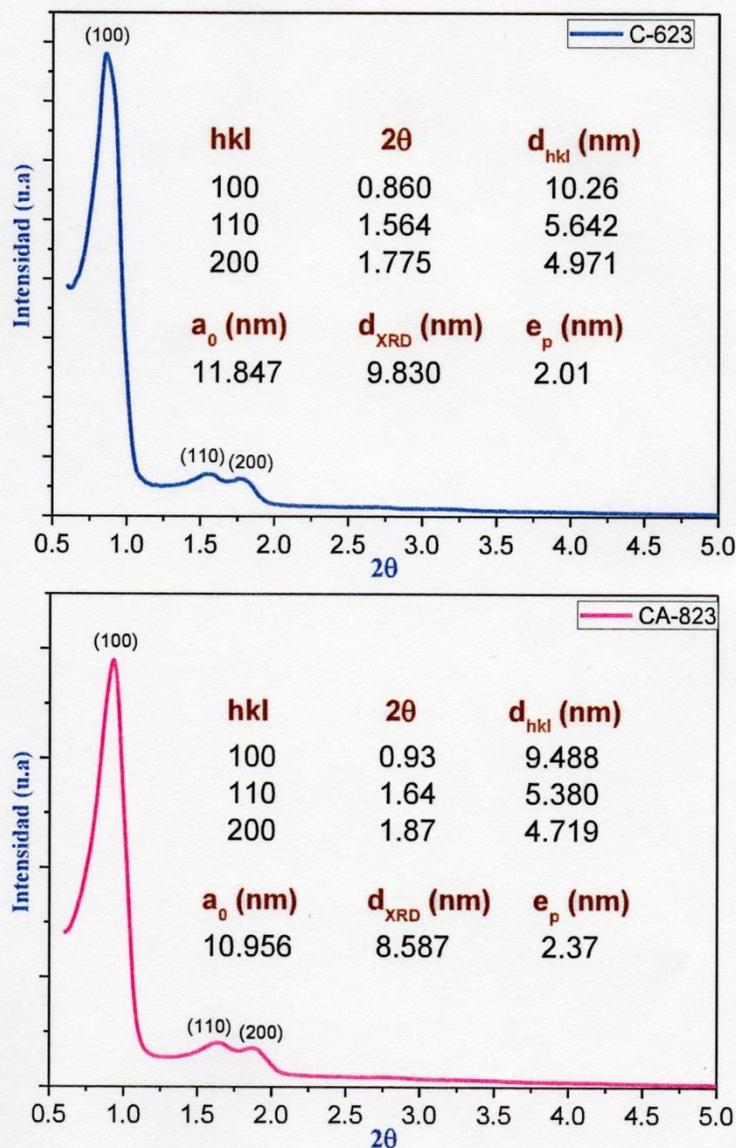


Fig. 9: XRD del sólido mesoporoso SBA-15 calcinado a 623 y 823K.

Resultados obtenidos mediante XRD

Como ya ha sido mencionado anteriormente, 823K es la temperatura de calcinación comúnmente empleada para eliminar el tensoactivo en materiales SBA-15, con la finalidad de crear su porosidad. Este trabajo muestra que para fines de funcionalización, 623K es la temperatura que presenta mayor área superficial y mayor concentración de grupos silanoles. En la figura 9, se presentan los difractogramas de los sólidos calcinados a 623 y 823K, con esto se demuestra que en ambos materiales se presentan los tres picos asociadas con las familias de los planos de refracción (100), (110) y (200). La presencia de estos picos implica un arreglo hexagonal de mesoporos cilíndricos, estructura característica de materiales SBA-15. De acuerdo a los cálculos propuestos por Kruk *et al.* (2000)⁴⁴, se calculó el espesor de las paredes de poro. En la figura 9 se reportan los valores. A partir de estos resultados se puede corroborar el efecto de la sinterización por la temperatura de calcinación.

Conclusiones

Se encontró que bajo las condiciones de síntesis reportadas en este trabajo, la temperatura de calcinación óptima en los materiales SBA-15 para aplicaciones específicas, es 623K, como lo demuestran los resultados de FTIR, NMR y adsorción de N₂. En cuanto a la temperatura de activación, se encontró que a 373K se tienen una buena señal de grupos silanoles y eliminación de agua fisisorbida, condiciones necesarias para post-funcionalización de la superficie en este tipo de material.

Agradecimientos

Queremos agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT) por el apoyo otorgado para el desarrollo de este trabajo. Al cuerpo académico de "Fisicoquímica de Superficies" (UAM-I CA-031) y a la Red Académica "Diseño Nanoscópico y Textural de Materiales Avanzados". Nuestro agradecimiento al laboratorio de DRX (INFR-2011-1-163250) y de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Referencias

1. CT Kresge, ME Leonowicz, WJ Roth, JC Vartuli, JS Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, **359**, 710-712 (1992).
2. P Yang, D Zhao, BF Chmelka, GD Stucky. Triblock-Copolymer-Directed Syntheses of Large-Pore Mesoporous Silica Fibers. *Chem. Mater.*, **10**, 2033-2036 (1998).
3. D Zhao, P Yang, N Melosh, J Feng, BF Chmelka, GD Stucky. Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures. *Adv. Mater.*, **10**, 1380-1385 (1998).

4. D Zhao, P Yang, BF Chmelka, GD Stucky. Multiphase Assembly of Mesoporous-Macroporous Membranes. *Chem. Mater.*, **11**, 1174-1178 (1999).
5. RK Iler. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerisation, Colloid and Surface Properties and Biochemistry. *Wiley*, New York, (1979).
6. CE Bronnimann, RC Zeigler, GE Maciel. Proton NMR Study of Dehydration of the Silica Gel Surface. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2023-2026 (1988).
7. H Landmesser, H Kosslick, W Storek, R Fricke. Interior surface hydroxyl groups in ordered mesoporous silicates. *Solid State Ionics*, **101-103**, 271-277 (1997).
8. JA Melero, GD Stucky, R Van Grieken, G Morales. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups. *J. Mater. Chem.*, **12**, 1664-1670 (2002).
9. R Van Grieken, G Calleja, DG Stucky, JA Melero, RA García, J Iglesias. Supercritical Fluid Extraction of a Nonionic Surfactant Template from SBA-15 Materials and Consequences on the Porous Structure. *Langmuir*, **19**, 3966-3973 (2003).
10. DY Zhao, JL Feng, QS Huo, N Melosh, GH Fredrickson, BF Chmelka, GD Stucky. Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, **279**, 548-552 (1998).
11. D Zhao, Q Huo, J Feng, BF Chmelka, GD Stucky. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024-6036 (1998).
12. D Zhao, J Sun, Q Li, GD Stucky. Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Mater.*, **12**, 275-279 (2000).
13. KSW Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603-619 (1985).
14. R Ryoo, CH Ko, M Kruk, V Antochshuk, M Jaroniec. Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore-Micropore Network? *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 11465-11471 (2000).
15. M Zaborski, A Vidal, G Ligner, H Balard, E Papirer, A Burneuf. Comparative Study of the Surface Hydroxyl Groups of Fumed and Precipitated Silicas. 1. Grafting and Chemical Characterization. *Langmuir*, **5**, 447-451 (1989).
16. O Sneh, SM George. Thermal Stability of Hydroxyl Groups on a Well-Defined Silica Surface. *J. Phys. Chem.*, **99**, 4639-4647 (1995).
17. LT Zhuravlev. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **173**, 1-38 (2000).

18. L Peng, W Qisui, L Xi, Z Chaocan. Investigation of the states of water and OH groups on the surface of silica. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.** **334**, 112-115 (2009).
19. W Xiao-Liang, A Mei, M Li, Y Lin, N Ce-Wen. Effect of silane-functionalized mesoporous silica SBA-15 on performance of PEO-based composite polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, **177**, 1287-1291 (2006).
20. Y Liu, JY Lee, L Hong. Functionalized SiO₂ in poly(ethylene oxide)-based polymer electrolytes. **Journal of Power Sources**, **109**, 507-514 (2002).
21. G Calleja, R Sanz, A Arencibia, ES Sanz-Pérez. Influence of Drying Conditions on Amine-Functionalized SBA-15 as Adsorbent of CO₂. **Topics in Catalysis**, **54**, 135-145 (2011).
22. EF Vansant, P Van Der Voort, KC Vrancken. Characterization and chemical modification of the silica surface. *Studies in Surface Science and Catalysis.* Elsevier, (1995).
23. AP Legrand. The surface properties of silicas. Laboratoire de Physique Quantique, ESPCI, Paris, France. **Wiley**, (1998).
24. AV Kiselev. **Kolloidn. Zh.** **2**, 17 (1936).
25. JH De Boer, JM Vleeskins. **Proc. K. Ned. Akad. Wet. Ser. B.**, **61**, 85, (1958).
26. LT Zhuravlev. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. **Langmuir**, **3**, 316-318 (1987).
27. AV Kiselev, VI Lygin. Infrared Spectra of Surface Compounds. **Wiley**, New York, (1975).
28. E Knözinger, P Hoffmann, R Echterhoff. **Mikrochim Acta**, **II**, 27-33 (1988).
29. SM La Vars, MR Johnston, J Hayles, JR Gascooke, MH Brown, SC Leterme, AV Ellis. ²⁹Si{¹H} CP-MAS NMR comparison and ATR-FTIR spectroscopic analysis of the diatoms *Chaetoceros muelleri* and *Thalassiosira pseudonana* grown at different salinities. **Anal Bioanal Chem.**, **405**, 3359-3365 (2013).
30. P Van Der Voort, I Gillis-D'Hamers, KC Vrancken, EF Vansan. Effect of Porosity on the Distribution and Reactivity of Hydroxyl Groups on the Surface of Silica Gel. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, **87(24)**, 3899-3905 (1991).
31. LL Hench, JK West. The Sol-Gel Process. **Chem. Rev.**, **90**, 33-72 (1990).
32. S Brunauer, PH Emmet, E Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, **60**, 309-319 (1938).
33. P Ravikovitch, AV Neimark. Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFIT Method. **J. Phys. Chem. B.**, **105**, 6817-6823 (2001).
34. P Pfeifer, KY Liu. Multilayer Adsorption as a Tool to Investigate the Fractal Nature of Porous Adsorbents. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, **104**, 625-677 (1997).
35. a) AV Neimark. A new approach to the determination of the surface fractal dimension of porous solids. **Physica A.**, **191**, 258-262 (1992). b) AV Neimark, KK Unger. Method of Discrimination of Surface Fractality. **Colloid Interface Sci.** **158**, 412-419 (1993).
36. P Van Der Voort, PI Ravikovitch, KP De Jong, M Benjelloun, E Van Bavel, AH Janssen, AV Neimark, BM Weckhuysen, EF Vansant. A new template ordered structure with combined Micro- and Mesopores and internal silica nanocapsules. **The Journal of Physical Chemistry B.** **106**, 5873-5877 (2002).
37. R Van Grieken, J Iglesias, V Morales, RA García. Synthesis and characterization of SBA-15 materials functionalized with olefinic groups and subsequent modification through oxidation procedures. **Microporous and Mesoporous Materials**, **131**, 321-330 (2010).
38. JP Thielemann, F Girgsdies, R Schlögl, C Hess. Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up. **Beilstein J. Nanotechnol.** **2**, 110-118 (2011).
39. ML Ojeda, A Campero, C Velásquez, JG López-Cortés, C Alvarez, JM Esparza, F Rojas. SBA-15 surface functionalization via ferrocenyl Fischer chromium carbene coatings: Technology and textural properties. **Surface & Coatings Technology**, **203**, 1444-1451 (2009).
40. F Kleitz, W Schmidt, F Schüth. Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, **65**, 1-29 (2003).
41. P Shah, V Ramaswamy. Thermal stability of Mesoporous SBA-15 and Sn-SBA-15 Molecular Sieves: An *in situ* HTXRD study. **Microporous and Mesoporous Materials**, **114**, 270-280 (2008).
42. M Ide, M El-Roz, E De Canck, A Vicente, T Planckaert, T Bogaerts, I Van Driessche, F Lynen, V Van Speybroeck, F Thybault-Starzyk, P Van Der Voort. Quantification of silanol sites for the most common mesoporous ordered silicas and organosilicas: total versus accessible silanols. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, **15**, 642-650 (2013).
43. BA Morrow, ID Gay. Infrared and NMR characterization of the silica surface. **Adsorption on Silica Surfaces**, **90 (2)**, 9-33 (2000).
44. M Kruk, M Jaroniec, CH Ko, R Ryoo. Characterization of the Porous Structure of SBA-15. **Chem. Mater.**, **12**, 1961-1968 (2000).