



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA–IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**SINTESIS Y PROPIEDADES
TEXTURALES DE ALGUNOS MATERIALES
MESOPOROSOS MODELO**

Tesis que presenta la
Q. Medina Juárez Obdulia
Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias (Química)

Asesor: Fernando Rojas González

Jurado:

Presidente: Fernando Rojas González

Secretario: Miguel Ángel García Sánchez

Vocal: María Luisa Ojeda Martínez

Julio de 2014



CONACYT

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

La Purísima, Col. Vicentina, Iztapalapa, México. D. F. C. P. 09340

Índice

Introducción y motivación	6
Resumen.....	8
Capítulo 1: Fundamentos del Proceso Sol-Gel, Síntesis de Adsorbentes Amorfos y Sólidos Mesoporosos Modelo	9
1.1 Principios del método sol-gel y sus pioneros.....	9
1.2 La química del proceso sol-gel	9
1.2.1 La síntesis sol-gel.....	10
1.3 Tensoactivos como agentes de ahormado	12
1.3.1 Tensoactivos iónicos:	12
1.3.2 Tensoactivos no iónicos	13
1.4 Tensoactivos de ahormado y estructuras mesoporosas ordenadas.....	13
1.5 Materiales porosos modelo destacados	15
1.5.1 MCM-41.....	15
1.5.2 MCM-48.....	15
1.5.3 SBA-15	16
1.5.4 SBA-16	16
1.5.5 Vidrios mesoporosos de sílice	16
Capítulo 2: Fenómenos Capilares y Técnicas de Caracterización Textural de Sólidos Mesoporosos.	18
2.1 Adsorción.....	18
2.1.1 Equilibrio de adsorción.....	19
2.1.2 Adsorción física.	19
2.1.3 Adsorción química.....	20
2.2. Isotermas de adsorción	21
2.2.1. Clasificación de las isotermas de adsorción	21
2.2.2. Formas de ciclos de histéresis.....	23
2.3. Fundamentos teóricos de las propiedades texturales de los adsorbentes.....	24
2.3.1. Distribución de tamaño de poro de sólidos mesoporosos	24
2.3.2. Teoría BET y determinación de área superficial.....	29
2.4 Sólidos microporosos	30

2.4.1 El método t	31
2.4.2 Método α_s	32
2.5 Calores isostéricos.....	33
2.6 Técnicas de caracterización fisicoquímicas empleadas en este trabajo	34
2.6.1 Difracción de Rayos X (<i>DRX</i>)	34
2.6.2 Análisis instrumental de Adsorción.....	36
2.6.3 Espectroscopia Infrarrojo (<i>IR</i>)	39
2.6.4 Espectroscopia UV-Visible (<i>UV-Vis</i>).....	41
2.6.5 Microscopia de Trasmisión electrónica (<i>TEM</i>)	43
2.6.6 Microscopia electrónica de Barrido (<i>SEM</i>).....	45
2.6.7 Análisis Termogravimétrico (<i>TGA</i>).....	45
Capitulo 3: Síntesis y Propiedades Texturales de Xerogeles de SiO ₂	47
3.1 Parte experimental.....	49
3.2 Caracterización de los vidrios (xerogeles) de SiO ₂	50
3.3 Resultados y discusión	51
3.4. Conclusiones.....	62
Capitulo 4: Propiedades Texturales de SBA-15 Funcionalizada con 3-Aminopropiltriétoxissilano (<i>APTES</i>) y 4-(Piridin 3il)Benzaldehído (<i>4PyB</i>) y Determinación de Calores Isostéricos de Adsorción de CO ₂	64
4.1 Objetivos generales:.....	65
4.1.1 Objetivos particulares:	65
4.2. Metodología experimental.....	66
4.3 Técnicas de caracterización.....	68
4.4 Caracterización de los sólidos obtenidos	68
4.5 Resultados y discusiones	68
4.5.1. SBA15 prístina	68
4.5.2 Funcionalización de SBA-15 prístina	75
4.5.3 Adsorción de CO ₂ sobre SBA-15 prístina y sustratos resultantes de su funcionalización con moléculas propuestas.....	81
4.6. Conclusiones.....	87
Capitulo 5: Síntesis y Caracterización de Propiedades Texturales de SBA-16	88
5.1 Objetivo general:.....	91
5.1.1. Objetivos particulares	91



5.2 Metodología experimental.....	91
5.3 Caracterización de parámetros texturales y morfológicos de SBA-16.....	92
5.4 Conclusiones.....	98
Conclusiones generales y perspectivas.....	100
Apéndice.....	103
Reactivos e instrumentación empelados para vidrios precursores de SiO ₂	103
Reactivos e instrumentación empleados (SBA-15 y SBA-16).....	103
Bibliografía	104

Tabla de Símbolos y abreviaciones (pág. 1 de 2)

SBA-15	Sólido mesoporoso formado por poros cilíndricos independientes (Santa Barbara Solid Lumber 15).
SBA-16	Sólido poroso con arreglos esféricos interconectados por cuellos esbeltos (Santa Barbara Solid Lumber 16).
MCM-41	Sólido con matriz porosa de arreglo hexagonal (Mobil Corporation Material Number 41).
MCM-48	Sistema tridimensionalmente poroso en arreglo cubico (Mobil Corporation Material Number 48).
TEOS	Tetraetoxisilano.
CMC	Concentración micelar crítica.
PEO	Óxido de polietileno.
EO	Óxido de etileno.
PO	Óxido de propileno.
BET	Método desarrollado por Brunauer, Emmett and Teller para determinar el área superficial de un sólido expuesto a un fluido.
Pluronic P123	Tribloques de poli(etilen oxido)-poli(propilen oxido)-poli(etilen oxido), PEO ₂₀ PPO ₇₀ PEO ₂₀ . Agente tensoactivo no iónico de copolímero de bloque difusional que termina en grupos hidroxilo primarios.
Pluronic F127	Tribloques de copolímeros, poli(etilen oxido)-poli(propilen oxido)-poli(etilen oxido), (EO ₁₀₆ PO ₇₀ EO ₁₀₆). Bloques de copolímeros anfifílicos empleados como tensoactivos no iónicos.
CPG	Vidrios de poro controlado por sus siglas en ingles.
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y aplicada, por sus siglas en ingles.
CPG	Vidrios de poro controlado por sus siglas en ingles.
P/P⁰	Presión relativa (P) respecto a presión de saturación (P ⁰).
BJH	Método para determinar distribuciones de tamaño de poro de Barret, Joyner y Halenda.
DFT	Teoría de funcionales de la densidad.
GCMC	Modelo gran canónico de Monte Carlo.
NLDFT	Teoría no local de teoría de funcionales de la densidad.
STP	Condiciones estándar de presión y temperatura (1 bar y 298.15 K).
DRX	Difracción de rayos X.
IR	Espectroscopia de infrarrojo.
FT-IR	Espectro infrarrojo con transformada de Fourier.
UV-Vis	Espectroscopia de luz UV visible.
TEM	Microscopia de transmisión electrónica.
SEM	Microscopia electrónica de barrido.

Tabla de Símbolos y abreviaciones (pág. 2 de 2)

TGA	Análisis termogravimétrico.
DTG	Análisis termogravimétrico diferencial.
4PyB	4-(Piridin-3il) benzaldehído.
APTES	3-aminopropiltriétoxissilano.
Φ (nm)	Diámetro de poro en nanómetros.
Si-OH	Enlace o grupo silanol.
Si-O-Si	Enlace o grupo siloxano.
<i>Im3m</i>	Fase cubica centrada en el cuerpo.
<i>p6mm</i>	Estructura hexagonal

Introducción y motivación

Este trabajo de tesis consiste en la síntesis y caracterización de sólidos mesoporosos, tipo o modelo, los cuales comprenden los sólidos SBA15 y SBA16 [1-3] así como también xerogeles porosos amorfos todos ellos sintetizados por la técnica sol-gel, sin embargo también empleando plantillas de ahormado para los sólidos mesoporosos tipo de particular interés en este trabajo. Mediante este método se puede controlar el tamaño de poro, usando un agente ahórmate adecuado [4] o posteriormente a la síntesis modular el tamaño de poros (en algunos casos) por efecto ya sea de desilización alcalina [5,6] o de funcionalización de la superficie, así como por factores térmicos o tratamientos ácido-base.

El novedoso descubrimiento (a partir de la década de los 1990) de materiales mesoporosos ordenados tales como MCM-41 [7], MCM-48 [8], SBA-15, SBA-16, entre otros que exhiben una estructura uniforme y con poros de morfología modelo, constituye uno de los avances más útiles en la síntesis de materiales. Esto se debe a que dichos substratos son empleados como materiales adsorbentes de referencia por poseer áreas superficiales apreciables, alto grado de ordenamiento poroso con buena eficiencia difusiva hacia sitios activos selectivos a adsorbibles de interés.

Hoy en día, el desarrollo de varios materiales mesoporosos modelo se encuentra ampliamente documentado en la literatura, por sus aplicaciones en diversas áreas de la ciencia como catálisis [9,10], procesos de separación [11], procesos de control y dosificación de medicamentos [12, 13]. Por ejemplo, en recientes años el desarrollo de la nanotecnología [14] ha tenido gran auge con respecto a diversas aplicaciones. También se ha demostrado que la funcionalización de materiales mesoporosos propicia potenciales aplicaciones para la remoción de contaminantes orgánicos o compuestos aromáticos [15]. Estos temas son de gran importancia; en el mismo sentido la motivación de la presente investigación es: (i) sintetizar diferentes substratos mesoporos, (ii) explorar el anclaje de diversas moléculas en algunos de estos sólidos (destinados, por ejemplo, a la adsorción de CO₂ [16-17]), (iii) sondear la eficiencia de adsorbentes y (iv) evaluar los resultados obtenidos y compararlos con sistemas adsorbente-adsorbible recientemente reportados.

Esta tesis también comprende el estudio de xerogeles porosos amorfos, aprovechando de la alta estabilidad térmica y mecánica que estos presentan, los cuales aquí se sugieren como buenos candidatos para ser usados como materiales de soporte para alojar otras moléculas. La finalidad es; partiendo de un sólido precursor predecir los cambios morfológicos y estructurales de dicho sólido al ser sometidos a tratamientos térmicos o químicos posteriores a su síntesis. Estos tratamientos implican variar las propiedades que

alteran las características morfológicas y topológicas de los poros del gel precursor, al ser expuesto a factores térmicos, ácidos y básicos. Este tema de exploración resulta relevante, debido a que al modificar las características del sustrato, en función de los tratamientos mencionados previamente se pueden comprender los cambios morfológicos y estructurales a los cuales se somete al gel precursor, siendo factible obtener materiales porosos, diversos, con tamaño de poro y área superficial deseados. Esta aportación ayuda a disponer de sólidos porosos que pueden ser empleados como soportes selectivos, de moléculas diversas, en función del tamaño de poro y área superficial.

Resumen

La estructura de este escrito comprende los siguientes capítulos:

Capítulo 1. Principios del método sol-gel, agentes precursores, química de su síntesis, condiciones que influyen en la generación de los diversos materiales que se pueden obtener por dicho método y descripción de los sólidos modelo más relevantes que se han obtenido.

Capítulo 2. Fundamentos teóricos de adsorción y técnicas experimentales empleadas para las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas.

Capítulo 3. Cambios morfológicos y texturales relevantes observados para geles de SiO_2 debido a los tratamientos posteriores a la síntesis del vidrio precursor. Dichos tratamientos comprenden lavados con soluciones ácido-base, efecto de la temperatura y desilización alcalina.

Capítulo 4. Este capítulo incluye la discusión sobre la síntesis de SBA15, las alternativas de funcionalización de su superficie para anclar especies aminas afines a la adsorción de CO_2 . Los resultados texturales, obtenidos para los adsorbentes preparados, son evaluados respecto a las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas y también con respecto a la adsorción de CO_2 de los materiales funcionalizados para determinar así su eficiencia hacia la eficiencia de la captura de dicho gas.

Capítulo 5. Síntesis del material mesoporoso modelo SBA16; evaluación de sus propiedades texturales mediante sus caracterizaciones.

Finalmente se comentan las conclusiones generales y las perspectivas.

Capítulo 1: Fundamentos del Proceso Sol-Gel, Síntesis de Adsorbentes Amorfos y Sólidos Mesoporosos Modelo

1.1 Principios del método sol-gel y sus pioneros

La razón fundamental por la cual el proceso sol-gel [18] es un método de síntesis relevante se debe a que por medio de éste, es posible obtener sólidos con alta pureza y homogeneidad que pueden ser sintetizados a bajas temperaturas, comparadas con aquellas empleadas en cerámica, por lo tanto se requieren de menores recursos y costos para obtener sólidos con interesantes propiedades. Esto, incluso a expensas de que la síntesis sol-gel no genera sólidos cristalinos sino más bien sólidos porosos generalmente amorfos.

Ebelman y Graham, a mediados de 1800 [19-20], fueron los primeros en estudiar geles de sílice utilizados para tratamiento cerámico y fabricación de materiales de vidrio. Ellos observaron que tetraetoxisilano (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, en condiciones ácidas genera un gel viscoso precursor de un vidrio amorfo de SiO_2 . Más adelante, en 1950, Roy y sus colaboradores [21] obtuvieron coloides en gel con altos niveles de homogeneidad química, empleando el proceso sol-gel (entonces no llamado así). Eventualmente se lograron sintetizar sustratos de óxidos cerámicos que involucran Al, Si, Zr. Ya en el siglo 20 Iler [22] fue el pionero que desarrolló la sílice coloidal y observó que adicionando amoníaco como catalizador durante la hidrólisis de TEOS es posible controlar la morfología y el tamaño de las partículas de SiO_2 de manera eficiente, obteniéndose sílice esférica. Por lo tanto, se concluyó que existen diversos factores que influyen en el resultado del proceso sol-gel tales como: (i) la cantidad de agua empleada para la hidrólisis, (ii) la concentración de amoníaco, (iii) el alcóxido empleado y (iv) la temperatura de reacción.

En la actualidad, la ventaja central del proceso sol-gel es generar diversos análisis de caracterización instrumental mediante diversas técnicas, cada vez más sofisticadas que permitan elucidar la estructura del material a escala de tamaño de partícula y así comprender mejor la morfología a nivel nanométrico. Esto, también con expectativas de monitorear la evolución química durante la síntesis sol-gel que implican la obtención de los materiales de interés.

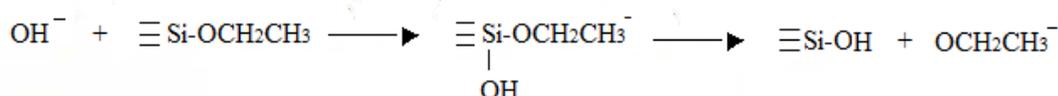
1.2 La química del proceso sol-gel

El proceso sol-gel requiere de un precursor para la síntesis del material deseado. Sin embargo, existen dos tipos de precursores; precursores organometálicos, generalmente alcóxidos metálicos y los precursores inorgánicos que emplean sales metálicas.

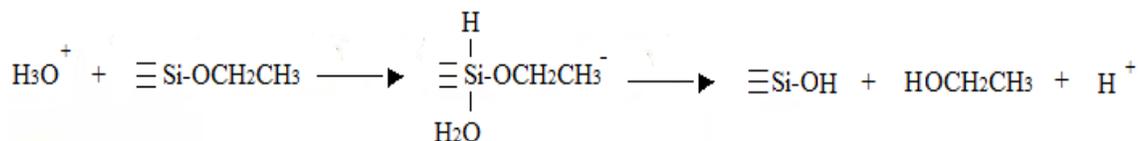
También es importante mencionar que la esencia de los materiales resultantes depende de otros parámetros, tales como: el alcóxido empleado, el pH, la relación agua:alcóxido, el tensoactivo empleado como ahormante, el medio de reacción, la temperatura, la presión e incluso la adición de más aditivos. Sin embargo, este estudio está básicamente enfocado a la implementación de alcóxido de silicio, TEOS, para las síntesis realizadas. Por lo tanto, conviene delimitarse solamente al precursor organometálico TEOS, en medio ácido.

1.2.1 La síntesis sol-gel

1. *Mezcla*: consiste en la hidrólisis de TEOS en ambiente polar (generalmente agua) y a pH ácido. El medio de disolución actúa como agente nucleófilico (OH^-) que ataca al átomo central de silicio del alcóxido haciéndolo altamente electrófilico.



Por otra parte, el medio ácido promueve la protonación del grupo OC_2H_5 induciendo la formación del enlace Si-O, cuyo oxígeno concentra la densidad electrónica, dejando al átomo de silicio más vulnerable al ataque nucleófilico del agua. Por lo tanto, de uno a cuatro de los grupos alcóxi, OC_2H_5 , emergen como grupos salientes en forma de alcohol.



Sin embargo, esta reacción se lleva a cabo sucesivamente hasta que los cuatro grupos nucleofílicos han atacado al silicio central. De tal forma que la reacción global de hidrólisis es:



Cuando la hidrólisis ya es extensa los grupos de Si-OH son igualmente atacables por los grupos similares formándose enlaces siloxano (Si-O-Si) vía la reacción de condensación.



Gelación: debido a las reacciones de hidrólisis y condensación se forma un polímero que alcanza dimensiones coloidales inferiores a los 100 nm, etapa que se conoce como de sol; no obstante, las partículas coloidales se van aglomerando

cada vez más hasta la formación del *gel*, que se obtiene cuando la agregación tridimensional de partículas coloidales es continuo y elásticamente resistente a la tensión en el medio de reacción.

Determinar el punto de gelificación es comúnmente arbitrario y en muchos casos no está realmente establecido; cualitativamente se observa como un proceso veloz de solidificación que depende del tiempo, la temperatura, el solvente, la relación molar de H₂O/ alcóxido así como del pH.

Sinéresis: al sumergir el sólido en solución acuosa por horas o incluso durante días se desarrolla una resistencia del mismo respecto a posibles agrietamientos durante el secado, ya que la policondensación aumenta el grosor de la pared del poro. Los parámetros que determinan el envejecimiento del sólido son el tiempo, temperatura y pH. Por lo tanto, se recomienda un tratamiento hidrotérmico para fortalecer la estructura del poro. Así, durante el envejecimiento cambian las propiedades físicas del gel, también las texturales (*i.e.* tamaño de poro, porosidad y área superficial) así como las propiedades mecánicas.

Secado y estabilización química: En la etapa de secado del gel, el líquido superficial es removido de los poros y en el sólido resultante suele aparecer fisuras que se pueden evitar usando un tensoactivo para disminuir la tensión superficial del medio líquido. Al principio, el secado disminuye el volumen del gel por la pérdida de líquido evaporado de los poros, deformando al sólido por fuerzas capilares y ocasiona así mismo la contracción del gel. En seguida, el sólido genera aglomerados densos capaces de resistir futuras fracturas. Sin embargo, las moléculas de agua no son removidas totalmente sino hasta relativamente altas temperaturas de estabilización de alrededor de 450 °C. Este tratamiento pretende eliminar de la superficie los enlaces Si-OH de la red porosa, resultando un sólido poroso químicamente estable.

La estabilidad térmica implica reducir el área superficial lo suficiente para que el material pueda ser usado en un intervalo de temperatura adecuado, sin generarse cambios irreversibles en su estructura. Los estudios realizados en IR cercano muestran que a 170 °C el agua superficial puede ser eliminada de los grupos Si-OH, a 400 °C existe descomposición de grupos orgánicos, arriba de 400 °C se lleva a cabo la sinéresis, más allá de 850°C los grupos hidroxil comienzan a interactuar unos con otros produciéndose el cierre de los poros del gel y si el agua superficial no fue desorbida antes del cierre del poro puede quedar atrapada durante el densificado del sólido. Por lo tanto, es importante eliminar las especies volátiles antes de la densificación del sólido. Finalmente, cuando el sólido ha sido completamente deshidratado no existen grupos hidroxilo en la superficie para adsorber agua libre, lo que implica que la superficie es hidrofóbica.

Los pasos mencionados anteriormente son el resultado de un amplio compendio de trabajos relevantes de diversos científicos, quienes contribuyeron a optimizar las condiciones de síntesis. Estas observaciones provienen de estudios teóricos o la implementación de técnicas experimentales tales como: difracción de rayos X con detección a bajo ángulo de barrido (SAXS), espectroscopia de infrarrojo cercano, espectroscopia UV-vis, TEM, espectroscopia Raman y reología (para comportamiento de viscosidad). Hasta la fecha se siguen publicando artículos con aportaciones diversas que ayudan a comprender más a detalle los fenómenos que gobiernan las características de diferentes materiales obtenidos por el proceso sol-gel.

1.3 Tensoactivos como agentes de ahormado

Los tensoactivos son moléculas anfífilas que desde el punto de vista fisicoquímico poseen regiones de acentuada diferencia de polaridad. La molécula típica de un anfífilo tiene dos partes: un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P, N y un grupo no polar que es generalmente un hidrocarburo, el cual eventualmente puede contener átomos de halógenos u oxígeno.

Un tensoactivo inmerso en una fase acuosa se comporta como una estructura polimérica micelarmente autoensamblada, cuyo ordenamiento típico consiste en que la parte polar se encuentra expuesta al medio acuoso, protegiendo así a la parte hidrófobas que se concentra en el interior de la micela formándose de esta manera, un arreglo esférico concéntrico de especies hidrófobas con un contorno hidrófilico. Cuando comienzan a dominar las fuerzas que favorecen la formación de las micelas sobre las fuerzas de repulsión entre partes polares, en el medio acuoso, se habla de una concentración micelar crítica (CMC). En esta etapa, el tensoactivo crea estructuras poliméricas de ensamblado micelar.

Las dispersiones micelares son capaces de solubilizar sustancias hidrófobas o anfífilas en su interior en cantidades considerables. Por ello son de gran importancia en la industria para fabricación de lubricantes, emulsiones, productos de limpieza y cosméticos, entre otras aplicaciones. También existen diversos tipos de tensoactivos y éstos se clasifican en función de su naturaleza química.

1.3.1 Tensoactivos iónicos:

Los tensoactivos iónicos son altamente afines al agua y debido a su atracción electrostática hacia los dipolos del agua son capaces de separar cadenas de hidrocarburos. Dentro de esta clasificación existen tres tipos.

Tensoactivos aniónicos: en medio acuoso se ionizan y el grupo hidrófobo queda cargado negativamente en la solución.

Tensoactivos catiónicos: al ionizarse en la solución se carga positivamente al grupo hidrófobo de la molécula.

Tensoactivos anfótericos: este tipo de tensoactivos se comportan como anión en medio básico y como catión a pH ácido.

1.3.2 Tensoactivos no iónicos

Son agentes ionizantes poco solubles debido a que contienen un cierto número de grupos solubilizantes débiles, tales como éter o grupos hidroxilos en su moléculas.

Los tensoactivos oligoméricos no iónicos de óxido de polietileno (*PEO*) y bloques de poli(oxialquileno) son los tipos de tensoactivos más destacados para modelar distintas estructuras de materiales y también poseen una variedad de aplicaciones industriales, incluso en el sector farmacéutico. Esta relevancia se debe a que proporcionan estabilidad interfacial, no son tóxicos, son biodegradables y de bajo costo. En particular, para la síntesis de materiales, los copolímeros en bloques de tipo no iónico son interesantes agentes directores de estructura cuyo ensamble permite obtener estructuras de ahormado.

1.4 Tensoactivos de ahormado y estructuras mesoporosas ordenadas.

La clave para obtener estructuras porosas específicas y bien definidas mediante la síntesis sol-gel es el uso de tensoactivos adecuados, los cuales tienen la función de actuar como agentes directores, o ahormantes durante el proceso de polimerización del precursor de sílice (*TEOS*, *TMOS*, etc.), como ya se ha comentado recientemente. Parámetros importantes para la formación de materiales altamente ordenados son: la temperatura, la naturaleza del tensoactivo, la relación molar tensoactivo/agua y el pH de la solución. Dependiendo de estas condiciones, la estructura de la mesofase puede ser ordenada ya sea esférica, cilíndrica, fase cúbica laminar o amorfa en ausencia de tensoactivo. Por ejemplo, Kresge obtuvo mesoestructuras con arreglos hexagonales, cúbicos o laminares usando precursores inorgánicos aniónicos (I^-) y tensoactivos catiónicos (S^+) con cadenas largas y amoníaco [23]. Por otra parte, otros grupos de investigadores también realizaron síntesis con agentes directores iónicos (S^-) y precursores catiónicos (I^+) pero solo pudieron obtener una vía de síntesis de estructura ordenada al adicionar un contraión $S^+X^-I^+$, donde X es un halógeno. También, se exploró la interacción $S^-M^+I^-$ donde M^+ es un ión metálico. Tanev y Pinnavaia. Más adelante, Tanev y Pinnavaia demostraron que es posible formar

estructuras porosas hexagonales bajo la interacción S^{010} donde el superíndice indica la especie neutra de tensoactivo y precursor correspondientes [24].

Algunos ejemplos de los materiales sintetizados de acuerdo a una mesofase micelar o bicontinua se visualizan en la Figura 1.1. Estas representaciones son resultado de la variación de parámetros tales como las relación molar tensoactivo / agua, la naturaleza del tensoactivo y el pH. De esta forma es vital tomar en cuenta, entre otras consideraciones, estos factores cuando se desee obtener mesoestructuras con características particulares.

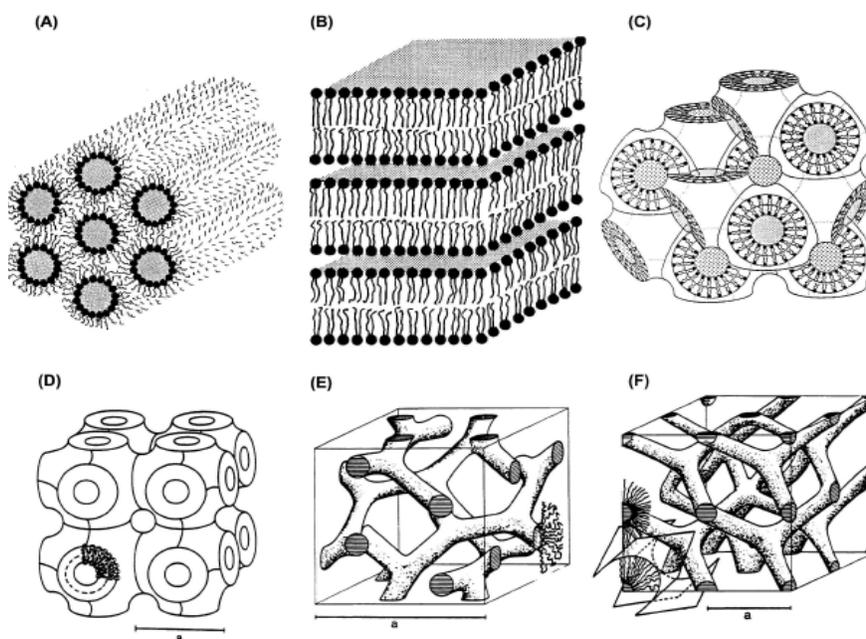


Figura 1.1. Ejemplos de estructuras liotrópicas de sistemas con distintas formulaciones de tensoactivo / agua. (A) Fase hexagonal inversa; (B) Fase fluida laminar; (C) Fase cúbica bicontinua inversa $Pn\ 3m$; (D) superficie de Schwarz ($Pm\ 3m$); (E) Fase cúbica bicontinua inversa de representación tipo barra; (F) representación tipo barra de la figura C de la referencia [25.]

En lo que refiere a tensoactivos no iónicos, se ha reportado que los surfactantes oligoméricos frecuentemente forman estructuras mesoporosas hexagonales tridimensionales, mientras que el uso de copolímeros en tribloques tiende a formar mesoestructuras hexagonales ($p6mm$). Los tensoactivos con segmentos cortos de óxido de etileno (EO) tienden a formar una mesoestructura laminar [26]. Hoy en día existen novedosos estudios que implican la adición de un tensoactivo como agente director para establecer la arquitectura de materiales a escala de nanopartículas [27].

1.5 Materiales porosos modelo destacados

Recordando que este estudio tiene como objetivo particular abordar distintos tipos de materiales mesoporosos de SiO_2 donde el tipo de sustrato poroso resultante es inducido por la técnica de plantillas o ahormantes micelares [28], es posible obtener estructuras porosas cilíndricas, esféricas, arreglos porosos entre placas o simplemente sólidos porosos amorfos. Con esta idea, es entonces que resulta pertinente describir las características de algunas de las principales estructuras porosas que se han preparado así como de los fenómenos capilares y de adsorción que les son propios.

1.5.1 MCM-41

En 1992, investigadores de la Mobil Oil Company fueron los primeros en desarrollar una ruta de síntesis utilizando plantillas ahormantes de cristales líquidos que condujeron a la obtención de una nueva familia de tamices moleculares porosos. Para todos estos materiales, se creó la mesofase precursora utilizando los llamados tensoactivos Gemini, que son compuestos de amonio ternario en condiciones alcalinas [29]. Los materiales *MCM-41* con diferentes tamaños de poros, así como materiales cúbicos y otras mesofases indican que la familia *M41S* incluye una extensa lista de variantes [30]. A grandes rasgos, *MCM-41* son materiales que contienen poros de tipo cilíndrico con diámetros con el intervalo de 1.5-8.0 nm, los cuales están ordenados en matrices hexagonales. El espesor de pared de poro es por lo general entre 0.6 y 1.2 nm. Además poseen una alta área BET que puede comprender un intervalo de 1000-1200 m^2/g . Este material ha sido de gran utilidad para diversas aplicaciones en catálisis y estandarización de materiales. No obstante, la limitación más importante es su baja estabilidad hidrotérmica, debido a que los tensoactivos catiónicos son inestables al interaccionar con *TEOS* en medio acuoso [31].

1.5.2 MCM-48

Se trata de una síntesis alterna desarrollada como un sistema cúbico de la familia *M41S*, *MCM-48*, con un sistema tridimensional de poros, permitiendo la formación de perlas del orden de los micrómetros, con una distribución de tamaño de poro estrecha y una estructura porosa indexada en el espacio. Este sistema se modela con un mínimo de superficie que puede interpretarse como dos canales cilíndricos entrelazados, que conducen a propiedades de adsorción similares a la estructura hexagonal en 2 dimensiones. La síntesis se basa en la modificación del método de Stöber utilizando *TEOS*, etanol, agua, amoníaco y bromuro de n-hexadeciltrimetilamonio, como agente ahormante. El área superficial específica, el volumen de poro específico y el diámetro de poro promedio varían en los siguientes intervalos, respectivamente: 900-1600 m^2/g , 0.5-0.9 cm^3/g y 2-3 nm [8].

1.5.3 SBA-15

Este sólido se sintetiza bajo condiciones ácidas usando el tensoactivo no iónico *Pluronic P123* ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, EO ≡Óxido de polietileno, PO ≡Óxido de propileno). El sólido resultante consiste de una matriz con arreglos hexagonales de cilindros independientes entre sí, que posee un área BET apreciable en el intervalo de $400 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ y con tamaños de poro de 4 nm a 10 nm [32-33]. SBA-15 posee una área BET menor a la de MCM-41; sin embargo, consta de un mayor espesor de pared (típicamente de 2.5 nm), lo que le confiere mayor estabilidad hidrotérmica. Este sólido poroso ordenado es en la actualidad un material de gran importancia ya que debido a su alta estabilidad y ordenamiento es un excelente candidato para emplearse como soporte en catálisis y procesos de adsorción eficiente.

1.5.4 SBA-16

SBA-16 es un sólido poroso con estructura cúbica y que se obtiene empleando medio ácido, tensoactivo *Pluronic F127* y *TEOS*. Existen un método alternativo de síntesis donde se combina *Pluronic P123* con *Pluronic F127* ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$) o un sistema de butanol y *Pluronic F127* [34-35]. SBA-16 generalmente tiene paredes de poros hasta de 6 nm , así que éstas poseen un mayor espesor que las del SBA-15. Esta característica se atribuye a la longitud de las cadenas de *PO* en *Pluronic F127*, de mayor longitud que las del tensoactivo *Pluronic P123*. Este sólido, al igual que SBA-15 presentan poros de magnitud microporosa y mesoporosa; sin embargo, para SBA-16 el volumen de microporos suele ser elevado. Finalmente, este sistema posee cavidades esféricas de $6\text{-}10 \text{ nm}$ de diámetro interconectadas entre sí por cuellos estrechos de diámetros cercanos a 2 nm .

1.5.5 Vidrios mesoporosos de sílice

La morfología de los poros de vidrio de sílice, consiste en la interconexión espacial entre cavidades y gargantas estrechas, los cuales pueden corresponder tanto a la familia de vidrios de poro controlado (*CPG*) por sus siglas en inglés "*Controlled Pore Glass*" [36] o a la familia de vidrios *Vycor* [37], las cuales presentan una porosidad entre $50\text{-}75 \%$, un diámetro promedio de poro de 7 nm y áreas superficiales apreciables, dependiendo del tamaño de poro. Haller fue pionero en la síntesis y caracterización de este tipo de materiales, al utilizar para su elaboración una síntesis similar a la empleada para los vidrios *Vycor*, donde el material de partida poseía entre $50\text{-}75\%$ de SiO_2 , $1\text{-}10 \%$ de Na_2O , siendo el resto de B_2O_3 . Posteriormente, el vidrio fue fundido a temperaturas entre $500\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}$ para separar las fases, donde el *borax* se lixivió a esta temperatura en medio ácido. El vidrio entonces, contiene partículas coloidales de sílice, que se eliminan mediante un tratamiento con solución de NaOH , seguido de lavados con agua desionizada. Estos



materiales son interesantes debido a su alta estabilidad mecánica y amplio intervalo de porosidad. Estos sustratos pueden ser funcionalizados en su superficie por una variedad de grupos funcionales de interés, por ejemplo, la primera aplicación de estos materiales fue como filtros en cromatografía de líquidos bajo el principio de exclusión por tamaño.

Capítulo 2: Fenómenos Capilares y Técnicas de Caracterización Textural de Sólidos Mesoporosos.

Para abordar los temas competentes a este trabajo, es importante comprender tanto los mecanismos de síntesis de materiales porosos, como se mencionaron en el capítulo anterior, así como abordar sus métodos de caracterización textural y los fundamentos de éstos. De esta forma, a continuación se mencionaran las bases de los fenómenos capilares más destacados que ocurren en los medios porosos, así como también los fundamentos y razones de emplear ciertas técnicas de caracterización de los mismos.

2.1 Adsorción

La adsorción es interpretada como el enriquecimiento de uno o más componentes en la capa interfacial entre un sólido y un gas. El sólido es llamado *adsorbente* y el gas propenso a ser adsorbido se conoce como *adsorbible*, mientras que una vez que el gas que ha sido adsorbido sobre el sólido se le conoce como *adsorbato*. El gas se adhiere sobre la superficie del sólido; no obstante, la mayoría de los adsorbentes son cuerpos altamente porosos con áreas superficiales apreciables. El adsorbato se encuentra sobre las paredes de los poros en el interior del sólido, por lo tanto los fenómenos asociados a las fuerzas que gobiernan esas interacciones sólido-gas se clasifican en dos tipos. *Fisisorción* cuando las fuerzas dominantes entre el adsorbente y adsorbato son las de van der Waals, mientras que hablar de *quimisorción* refiere a fuerzas químicas de interacción entre adsorbato y adsorbente. Los calores de adsorción de los dos tipos se pueden calcular mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron. Sin embargo, las fuerzas que dominan cada uno de estos fenómenos mencionados son distintas y puede ocurrir una o la otra, pero también suceder simultáneamente, por lo cual se usa el término *sorción* para referirse a cualquiera de estas situaciones.

Generalmente los fenómenos de sorción son espontáneos, es decir resultan de la disminución de la energía libre del sistema. El intercambio de calor en un sistema está dado por $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ y es llamado *calor de adsorción*. El calor debido a las fuerzas de van der Waals es similar al orden de magnitud del calor de condensación de un gas. Análogamente, el calor de quimisorción es similar en magnitud a un calor de reacción. Por lo tanto, estos fenómenos de sorción se manifiestan generalmente como exotérmicos. El calor desprendido en un proceso de adsorción puede ser calculado por mediciones de calorimetría o empleando ecuaciones termodinámicas relacionadas con procesos de adsorción isobárica o isostérica.

2.1.1 Equilibrio de adsorción

La cantidad de adsorbible por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio de adsorción (a) es función de la temperatura y la presión, $a = f(T, P)$. Por lo tanto, una *isoterma de adsorción* está relacionada al fenómeno de adsorción de un gas o vapor como función de la presión a temperatura constante ($a = f(p), T = \text{cte}$). En tanto una *adsorción isobárica* implica una adsorción en función de la temperatura a presión constante ($a = f(T), P = \text{cte}$). Finalmente, se habla de una *isostéra de adsorción* cuando se determina la presión de equilibrio que es requerida para que se adsorba una cantidad definida de gas en función de la temperatura ($P = f(T), a = \text{cte}$). Por lo tanto, los principios que describen los fenómenos capilares se dividen en dos tipos: 1) las isotermas de adsorción, las cuales nos proporcionan información tanto cualitativa como cuantitativa acerca de las propiedades texturales de los materiales porosos, al proporcionar información sobre la cantidad adsorbida y 2) los estudios de calores isostéricos. Dado que estas mediciones son diferentes se abordaran más adelante y por separado.

2.1.2 Adsorción física.

Las fuerzas más importantes que involucran a la fisisorción son, como ya se ha mencionado, las de van der Waals ya que inducen la adhesión del gas cuando éste interactúa con el sólido; este tipo de interacción depende de las propiedades del adsorbible y el adsorbato. Por lo tanto, las fuerzas de van der Waals engloban colectivamente las fuerzas de atracción débiles entre moléculas, las cuales se enuncian a continuación.

1. *Fuerzas de dispersión*: estas fuerzas son independiente de la naturaleza de la interacción y frecuentemente dependen del potencial de adsorción entre adsorbible-adsorbato.
2. *Fuerzas de ión-dipolo*: cuando el sólido es iónico y electrostáticamente neutro pero el adsorbato es polar.
3. *Fuerzas ión-inducido*: sólido polar y adsorbato con momento dipolar.
4. *Fuerzas dipolo-dipolo permanente*: ambas especies que interactúan en la interface son de naturaleza polar.
5. *Interacción cuadrupolar*: moléculas simétricas que en lugar de tener dipolo poseen cuadrupolo (ejemplo: $^-\text{O}-\text{C}^{++}-\text{O}^-$).

Estos fenómenos de interacciones intermoleculares suceden tanto para procesos de adsorción como para la licuefacción de un vapor, siendo así una evidencia de que ambos procesos son de la misma naturaleza.

2.1.3 Adsorción química

Una superficie puede poseer electrones capaces de establecer un enlace químico, de tal forma que una quimisorción implica la formación de un enlace entre el adsorbente y el adsorbato. Este fenómeno consiste en una adsorción irreversible, y que bajo ciertas condiciones produce altos calores de adsorción.

La quimisorción también está asociada con una energía de activación, donde el adsorbible tiene que rebasar esta barrera para formar un enlace fuerte con la superficie del adsorbato. En este tipo de adsorción, solamente es posible crear una única capa de adsorción porque la formación de un enlace químico entre el adsorbato y el adsorbible tiene lugar entre sitios específicos. En este sentido, otro punto relevante es que la cantidad adsorbida frecuentemente disminuye con la temperatura, como se muestra en la Figura 2.1.1, en la que se puede observar que el mecanismo de adsorción química conduce a un proceso de activación. También se muestra la comparación entre desorción física, adsorción química y la etapa de transición como un incremento de la cantidad adsorbida a mayor temperatura lo cual se asocia comúnmente con la energía de activación de un adsorbato que ha sido químicamente enlazado con la superficie que interactúa.

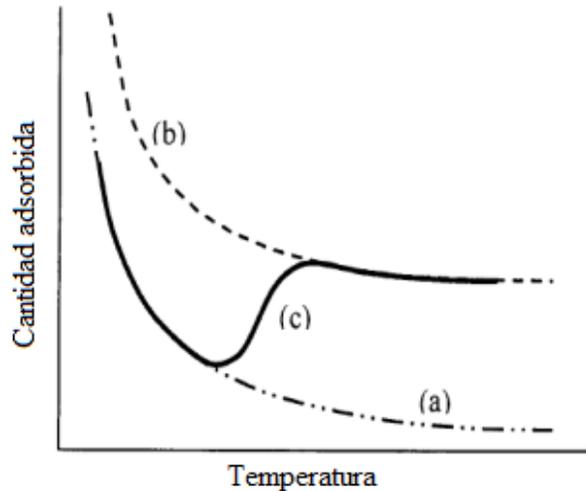


Figura 2.1.1. Variación isobárica de la cantidad adsorbida en función de la temperatura. La isobara de fisorción conduce a un menor valor del calor de adsorción, que (b) la isobara de quimisorción. Ref [38] pag 217.

La quimisorción requiere librar la energía de activación necesaria para formar el enlace químico entre las especies de la interface; este comportamiento contrasta con la fisorción que resulta ser un proceso rápido, el cual solamente se rige por las fuerzas de van der Waals. Los fenómenos observados en este trabajo, implican ambos fenómenos de

sorción por lo cual es necesario comentar las diferencias más significativas entre ambos procesos.

2.2. Isotermas de adsorción

El tipo de isotermas de adsorción de un fluido sobre una superficie plana o un material poroso depende de la fuerza interfacial entre el sólido y el adsorbato. Cuando el fluido se encuentra confinado en un poro, interacciona tanto con la superficie como con moléculas homóloga hasta que eventualmente llega al equilibrio termodinámico. Entonces, el método típico para determinar las propiedades texturales de un medio poroso se basa en el análisis de una isoterma de adsorción, la cual representa la cantidad de moléculas adheridas de fluido sobre el adsorbente, en función de la presión parcial de la fase de gas a una temperatura constante.

2.2.1. Clasificación de las isotermas de adsorción

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, [39] por sus siglas en Inglés) propone una clasificación para catalogar la forma de la isoterma de sorción, Figura 2.2.1, así como los aspectos de los ciclos de histéresis.

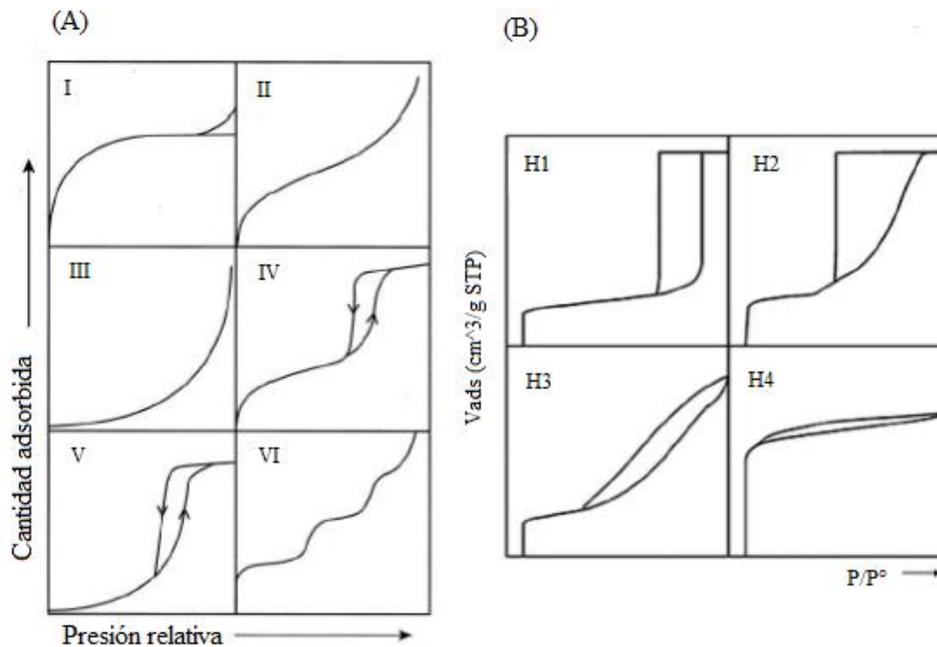


Figura 2.2.1. Clasificación de la IUPAC: A) Tipos de isotermas de adsorción y B) Formas de ciclos de histéresis. Donde V_{ads} refiere al volumen adsorbido de adsorbato por gramo de adsorbente en condiciones estándar de presión y temperatura (STP).

Es preciso definir el tamaño de poro, como la distancia de una pared a otra en el caso de poros en forma de ranura, o el diámetro si se trata de poros cilíndricos o esféricos. Esta clasificación comprende tres categorías: los macroporos que son huecos con aperturas que exceden los 50 nm, mesoporos, huecos entre 2-50 nm y microporos que son huecos que no exceden los 2 nm. Donde la forma de la isotermas de adsorción de la Figura 2.1.1 es definida por la forma y el tamaño del poro, éstas se encuentran ampliamente documentadas por Brunauer (con excepción del Tipo VI) en 1940 [40] y posteriormente por la IUPAC (1985) y ahora serán descritas con respecto a lo reportado por Sing *et al.* [39].

Isotermas Tipo I: Curva características de sólidos microporosos cuya dimensión de poro produce que los campos de energía potencial de las paredes se traslapen, generando fuertes interacciones energéticas entre una molécula adsorbida con los átomos del sólido. Esta gran interacción provoca que los poros se llenen a presiones muy bajas y que la isoterma de adsorción presente al principio, una pendiente muy alta seguida por una extensa zona horizontal cuando el sistema ha sido saturado.

Isoterma Tipo II: observada en el caso de sólidos no porosos o adsorbentes que presentan macroporos, siendo que el punto de inflexión o rodilla es llamado punto B, que se observa cuando se ha recubierto el sólido con una monocapa del fluido interactuante con el adsorbato. Estos materiales no tienen un comportamiento restringido en formar monocapa, ya que cuando esta ha sido completada se procede con la adsorción en multicapas.

Isoterma Tipo III: Se puede identificar la forma convexa de estas curvas, que por lo tanto no muestran punto de inflexión B. Esto implica que las fuerzas de interacción entre adsorbato y adsorbente son relativamente débiles. Un ejemplo de un sistema que produce una isoterma *Tipo III* es el sistema teflón-agua.

Isoterma Tipo IV: esta clase de isotermas se observa en materiales mesoporosos. El punto más destacado de estas curvas es que presentan un ciclo de histeresis, el cual está asociado con procesos de condensación y evaporación capilar en los poros. La parte inicial de la curva evidencia el llenado en forma de monocapa y multicapas, como el caso de las curvas *Tipo II*. El punto de conclusión del ciclo de histeresis, a presiones relativas altas (P/P^0), indica que los poros han sido totalmente llenados con condensado capilar, y posteriormente la curva límite de desorción comienza a descender al disminuir la presión relativa, atribuyéndose este comportamiento a la evaporación capilar.

Isoterma Tipo V: las curvas de este tipo son similares a las *Tipo IV*; sin embargo, en este caso la parte inicial de la curva se comporta como la isoterma *Tipo III*, indicando entonces que las fuerzas atractivas entre el fluido y el adsorbato son débiles.

Isotermas Tipo VI: estas isotermas son especiales, presentan multicapas de adsorción en forma escalonada sobre superficies cristalinas no porosas de alta homogeneidad. El origen de los escalones debe a la existencia de varias regiones con homogeneidad de la superficie, del tipo de adsorbible y de la temperatura.

2.2.2. Formas de ciclos de histéresis

La adsorción de un gas sobre un sólido mesoporoso (Figura 2.2.2) muestra ciclos de histéresis típicos, que básicamente consisten en una curva límite de adsorción y una curva límite de desorción.

El ciclo de histéresis incluye un punto de inyección y un punto de conclusión, en donde el condensado capilar se ha adueñado totalmente de los poros (D). Esto es seguido por la evaporación capilar (E), ya que conforme disminuye la presión relativa la ruta de desorción no coincide con la de adsorción, originándose el ciclo de histéresis. La curva ascendente comienza con la etapa de la creación de la monocapa (A), seguida de la formación de multicapas (B), hasta que acontece la condensación capilar, la cual es función del tamaño y forma de los poros (C) tal como se observa en la Figura 2.2.2.

Se obtiene un ciclo *Tipo H1* para la sorción en poros altamente ordenados tales como los cilindros independientes de los sólidos de SBA15. El ciclo *Tipo H2* está relacionado con el comportamiento de sorción de vidrios porosos amorfos, como pueden ser los vidrios de SiO₂. Ciclo *Tipo H3* es un ciclo característico relacionado como poros entre placas, tal como en el caso de las arcillas. Finalmente, el ciclo H4 describe el comportamiento de un sólido que posee tanto microporos como mesoporos.

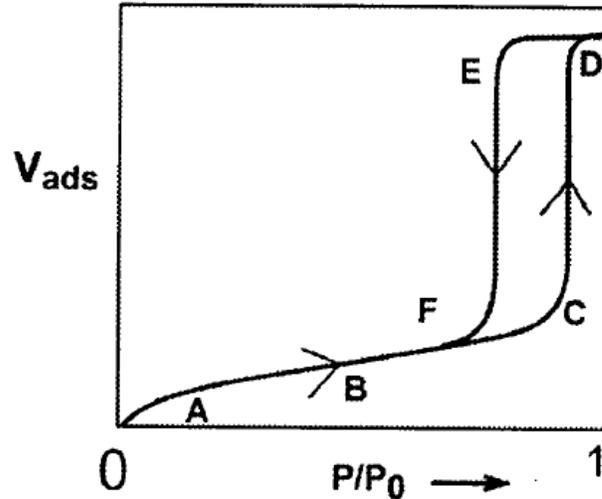


Figura 2.2.2. Etapas que comprende la formación de un ciclo de histéresis durante el llenado de poros con condensado capilar y su respectivo vaciado del líquido remanente en equilibrio a temperatura constante.

2.3. Fundamentos teóricos de las propiedades texturales de los adsorbentes

Como se ha mencionado anteriormente, existen dos tipos de mediciones que competen a los fenómenos capilares. Uno de ellos es el estudio textural de los medios porosos. No obstante, esta sección describe los parámetros texturales más comunes relacionados con los fenómenos capilares. Sin embargo, los parámetros propios de un medio mesoporoso no son siempre los mismos que caracterizan a un material microporoso. Debido a esto, conviene clasificar los parámetros texturales relacionados con los fenómenos de sorción sobre sólidos porosos, en función de la magnitud de los huecos que contienen.

Cabe mencionar que las propiedades texturales que se enunciarán a continuación no son las únicas sino las que más comúnmente se emplean para determinar las características de los adsorbentes motivos de este trabajo.

2.3.1. Distribución de tamaño de poro de sólidos mesoporosos

Ciertamente, el aspecto más destacado de los materiales mesoporosos es que manifiestan comportamientos de condensación capilar espontánea; iniciándose con una transición de fase vapor-líquido en los capilares que conforman el sólido. Esta transición ocurre a presiones (P) menores a la presión de saturación (P^0), donde la presión relativa (P/P^0), es función del tamaño de poro. Tal comportamiento se expresa por medio de la *Ecuación de Kelvin* (2.3.1). Esta expresión es muy importante, dado que la isoterma experimental proporciona la relación de volumen adsorbido en términos de (P/P^0), por lo cual es posible determinar de ella el tamaño de los poros.

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = \frac{-2\gamma\mathcal{V}_m}{rRT} \quad \text{Ecuación 2.3.1}$$

Donde el cociente (P/P^0) corresponde a la presión relativa, γ corresponde a la tensión superficial líquido-vapor, \mathcal{V}_m es el volumen molar del adsorbato líquido en contacto con un poro de tamaño r , R es la constante universal de los gases y T la temperatura.

No obstante, Cohan [41] propuso un factor de corrección a la ecuación de Kelvin aplicado a la condensación capilar que ocurre en un poro cilíndrico. Está corrección tiene que ver con el espesor de la capa adsorbida, t , tal como se indica en la Ecuación 2.3.2.

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = \frac{-i\gamma\mathcal{V}_m}{RT(r-t)} \quad \text{Ecuación 2.3.2}$$

Indicando un valor de $i = 1$ para el llenado de un fluido en un poro cilíndrico e $i = 2$ para la desorción de un menisco hemisférico en un poro de geometría cilíndrica.

Anteriormente, Broekhoff y de Boer [42] introdujeron la aportación del potencial de adsorción en términos del espesor, $F(t)$. Para un poro cilíndrico abierto en ambos extremos, dichos autores al realizar consideraciones capilares, termodinámicas y geométricas obtuvieron la ecuación 2.3.3.

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = \frac{-\gamma\mathcal{V}_m}{RT(r-t)} + F(t) \quad \text{Ecuación 2.3.3}$$

La condición crítica para la ocurrencia de la condensación capilar se muestra en la Ecuación 2.3.4.

$$dF(t)/dt - \mathcal{V}_m/(r-t)^2 \geq 0 \quad \text{Ecuación 2.3.4}$$

Ahora bien, sabemos que un material desordenado o incluso uno ordenado, no necesariamente poseen una forma o tamaño de poro específicos, sino que más bien existen poblaciones de poros con distintas características de este tipo. Por lo tanto, han sido propuestas varias teorías que emplean como base la *Ecuación de Kelvin* para analizar diversos mecanismos de sorción y así determinar distribuciones de tamaño de poro más precisas. Sin embargo, el modelo clásico más famoso de análisis textural de sistemas porosos, para calcular la distribución de tamaños de poro, es el realizado por Barret, Joyner y Alenda (*BJH*). Este tratamiento considera poros cilíndricos, emplea como adsorbente nitrógeno y es una herramienta computacional accesible para obtener área y volúmenes de poro partiendo de la isoterma experimental. La propuesta original de este método, *BJH*, toma como base la isoterma límite de desorción. La cantidad desorbida

entre dos presiones relativas dadas, corresponde a poros de tamaños entre estas dos presiones de acuerdo a la *Ecuación de Kelvin*. El objetivo es determinar el volumen de poros que está ligado a estos tamaños. El procedimiento *BJH* se basa en dos principios fundamentales: 1) que los poros son cilíndricos y 2) la cantidad adsorbida en el equilibrio se debe tanto al condensado capilar como a la capa adsorbida que está adherida a las paredes de los poros.

Los fundamentos del *método BJH* se basan en retomar la ecuación de Cohan para proponer el análisis de distribución de tamaño de poros [43]. En particular para adsorción de nitrógeno, e incluyendo como factor el espesor t , calculado a partir de la ecuación de Harkins-Jura (2.3.5).

$$t_i = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log(P/P^0)_i} \right)^{0.5} \quad \text{Ecuación 2.3.5}$$

Los autores propusieron el siguiente método para determinar la distribución de tamaños de poro.

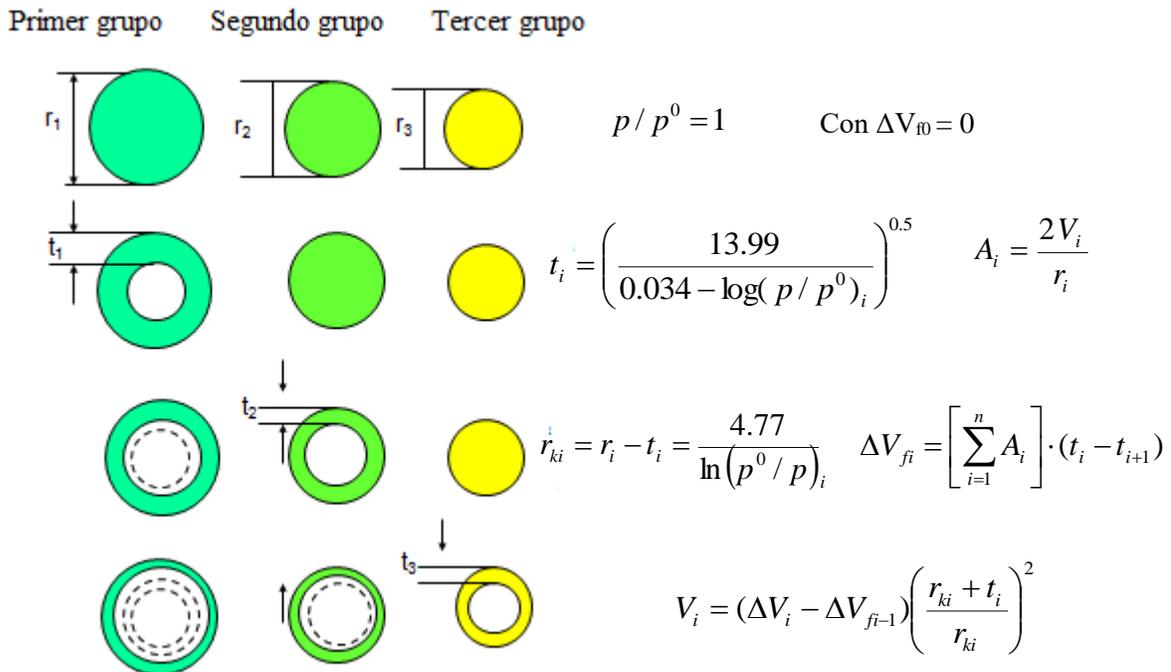


Figura 2.3.1. Esquema representativo de un mecanismo de desorción para tres diferentes tamaños de poro el cual muestra el comportamiento de las capas adsorbidas cuando comienza a disminuir la presión.

El mecanismo ilustrado en la Figura 2.3.1 describe: el comienzo en el cual todos los poros están llenos de condensando capilar, se realiza una primera disminución de la presión relativa (P/P^0), lo cual lleva a la desorción de una cierta cantidad de adsorbato en forma de vapor. Esta primera desorción se liga con la evaporación del adsorbato de una familia de poros con los tamaños más grandes; una segunda desorción conduce a la evaporación del adsorbato de una segunda familia de poros con diámetros más pequeño. Asimismo, los poros de la primera familia experimentan una disminución del espesor de su capa adsorbida. En una nueva disminución de la presión relativa, los poros de una tercera familia (de diámetros aún más pequeños) sufren la evaporación capilar y los poros ya vacíos de la primera y segunda familias, disminuyen aún más el espesor de su capa adsorbida. Así los poros subsiguientes se vacían de la misma forma y así sucesivamente hasta llegar al punto de inyección del ciclo de histéresis.

Ahora existen modelos para el cálculo de la distribución de tamaño de poros basados en la mecánica estadística, como son la teoría de funcionales de la densidad (*DFT*), teoría de funcionales de la densidad no locales (*NLDFT*) [44-45] y simulación por Monte Carlo Gran Canónico (*GCMC*) [46]. Estos métodos describen la interacción del fluido con el sólido. En este trabajo se empleó el método *NLDFT* para obtener las distribuciones de tamaño de poro, debido a que el método *BJH* a pesar de su simplicidad subestima el tamaño de poro debido a las aproximaciones que se hacen. Estas son: 1) se considera que la densidad del líquido que interactúa con el sólido es igual a la densidad del líquido saturado, 2) que la cantidad de adsorbible en la fase gas es despreciable frente a la cantidad ya adsorbida, 3) la tensión superficial líquido-gas es la misma que la tensión superficial macroscópica y no depende del espesor de la capa adsorbida, ni de la curvatura del menisco y 4) el potencial dentro del sólido es el mismo para un sólido poroso o no poroso siempre y cuando tenga la misma estructura química.

Por otra parte, el método *DFT* considera un ensamble Gran Canónico para referirse a sistemas abiertos en los cuales el número de partículas adsorbidas puede cambiar, proponiéndose una distribución de densidad de adsorbato en un volumen confinado que está determinado por el potencial termodinámico de adsorción, el cual considera parámetros de interacción fluido-adsorbente y fluido-fluido. No obstante en ciertos casos, bajo estas contribuciones el método no resultaba adecuado para materiales de tamaños de poros heterogéneos, como los vidrios amorfos. Entonces, fue necesario adicionar otra contribución al potencial, la cual incluyó modelar un potencial de fuerzas atractivas respecto a las interacciones de fluido-fluido (presión de saturación, densidad del líquido en función de la presión) y sólido-fluido (incluyendo la parte atractiva de la energía libre de Helmholtz); este método se denominó como *NLDFT*. Los parámetros adicionales produjeron mejores resultados, siendo este método adecuado para modelar la interacción

entre un fluido y un sólido amorfo. Además, el método NLDFT resultó ser más adecuado para simular sólidos que incluyen diversas proporciones de microporos y mesoporos.

Por lo anterior, se empleó este último método de análisis para obtener las distribuciones de tamaño de poro para varios de los substratos sintetizados en este trabajo (especialmente los materiales con poros modelo). En la Figura 2.3.2 se muestra la comparación entre las distribuciones de tamaños de poro obtenidas por *BJH* y *DFT*, partiendo de la misma isoterma experimental. En esta Figura se puede apreciar claramente que el diámetro de poro obtenido por el método *BJH* es subestimado con respecto al resultado en *DFT*. Esto ocurre porque el método *BJH* no considera el potencial que emana de la pared del sólido. Esto conlleva a un error en la presión a la cual ocurre la transición de fase del adsorbible dentro de los poros.

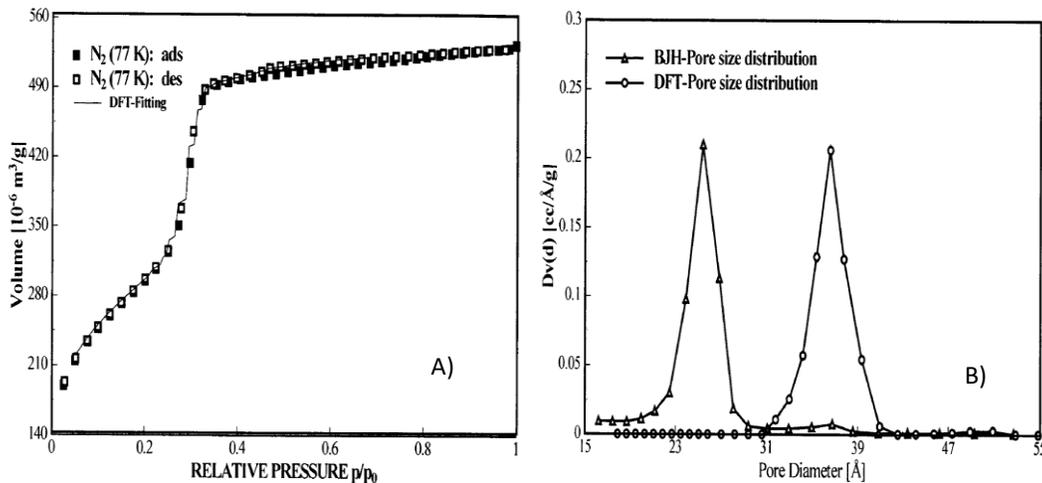


Figura 2.3.2. A) Isotherma de adsorción de nitrógeno a 77 K para un sólido poroso MCM-41 y B) distribuciones de tamaño de poro obtenidas por los métodos *BJH* y *DFT* respectivamente. Ref. S. Slowell (pag 115).

La heterogeneidad de un material se puede describir con una función de distribución de tamaños de poros. Los materiales pueden presentar variantes que en términos generales pueden estar descritas por: (i) materiales con una geometría específica de poros, los cuales pueden ser independientes o estar interconectados entre sí y (ii) los materiales no tienen una estructura porosa definida y se presenta heterogeneidad en tamaños de los poros. Por lo tanto, la simulación *GCMC* es una herramienta poderosa para abordar, entre otros diversos temas, los efectos de la heterogeneidad geométrica, la conectividad de métodos de adsorción y la caracterización mediante la realización de estudios de simulación molecular.

Originalmente el *Método de Monte Carlo* propuesto por por McGreevy y Pusztai [47]. A grandes rasgos, el objetivo de emplear esta simulación es generar un modelo coherente con la realidad del tema de estudio, empleando procedimientos estocásticos. Por lo tanto, se requieren de algunos conocimientos previos del tema de interés a modelar, así usando algoritmos de Metrópolis, se aceptan o rechazan cambios y propiedades en cuestión. A lo largo de la simulación, después de cierta cantidad de pasos, se reducen al mínimo las diferencias entre las propiedades generadas y las experimentales.

Para describir fenómenos de adsorción de nitrógeno a 77 K empleando simulación *GCMC* se usa el potencial de Lennard-Jones para crear los potenciales de energía entre el adsorbato y el adsorbente. Al tratar de predecir el comportamiento de adsorción se estima la distribución de tamaños de poros y existen criterios de aceptación [48] para determinar cuando el sistema ha llegado al equilibrio después de una cantidad aleatoria de pasos generados. En el equilibrio, la energía y el número de moléculas de potencial oscilan alrededor de un valor medio y en principio deben ser coherentes con los valores experimentales para la descripción de un modelo adecuado a la realidad.

2.3.2. Teoría BET y determinación de área superficial

El área superficial de un sólido puede ser determinada a partir de la cuantificación de la adsorción física de un gas sobre este substrato. Es estratégico estimar la cantidad de gas adsorbido requerido para completar una monocapa que cubra totalmente la superficie del sólido. Esta determinación se lleva a cabo, comúnmente, a la temperatura de saturación de nitrógeno (77K). La ecuación BET (1938) permite obtener la cantidad adsorbida correspondiente a una monocapa y es de uso universal debido a que bajo ciertas condiciones se puede adaptar y aplicar a cada una de las isotermas propuestas por la IUPAC. La teoría BET es una extensión de la teoría cinética de adsorción de Langmuir, que considera que el llenado ocurre a través de multicapas en vez de una monocapa. La expresión más típica de la teoría BET se engloba en la Ecuación 2.3.6

$$\frac{1}{W((P/P^0)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad \text{Ecuación 2.3.6}$$

Donde W es la masa adsorbida, W_m refiere a la masa adsorbida en la monocapa y C es la constante BET. Esta Ecuación es efectiva aproximadamente en el intervalo $0.05 \leq P/P^0 \leq 0.35$ como se muestra en la Figura 2.3.3.

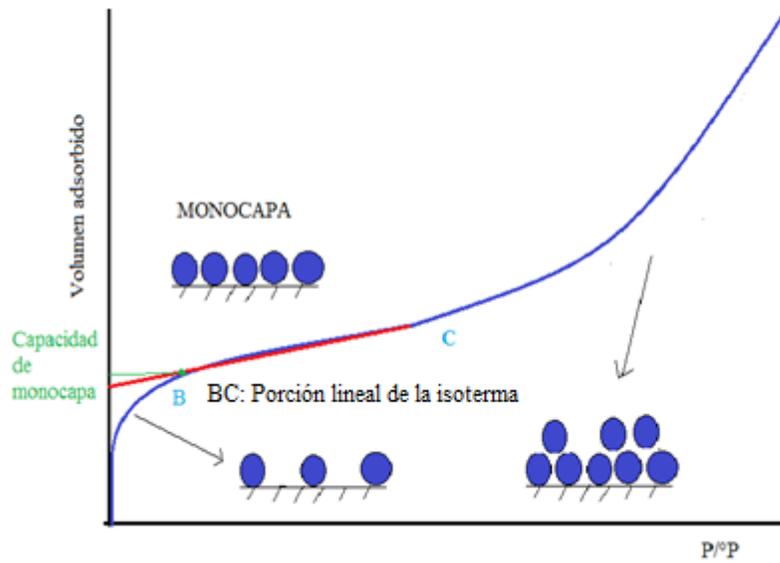


Figura 2.3.3. Región de la isoterma de adsorción en la cual es aplicable la teoría BET.

La teoría BET asume que las moléculas más fuertemente adsorbidas son las que se encuentran en contacto con el sólido y que para las capas superiores (multicapas) existe equilibrio dinámico de adsorción-desorción del adsorbible. Entonces, el equilibrio dinámico, tiene sitios que se cubren en una, dos o muchas más moléculas. Es posible determinar el área superficial del sólido a partir de isotermas experimentales considerando solamente la región que comprende el llenado de la monocapa del adsorbente con el adsorbato, como se puede visualizar en la Figura 2.3.3. Es importante hacer notar que el *punto B*, punto en el cual este método asume que se ha llenado la monocapa, puede ser localizado fácilmente para isotermas que presentan una rodilla aguda en su curva de adsorción. Este comportamiento se aprecia en las isotermas *Tipo II* y *Tipo IV* y ocurre cuando la magnitud de c es elevada. Si por el contrario c posee valores pequeños ($c < 20$) el *punto B* es difuso; por lo tanto, para las isotermas *Tipo III* y *Tipo V* es difícil calcular la capacidad de la monocapa.

2.4 Sólidos microporosos

Como bien se sabe el método BET es aplicable a sólidos no porosos y sólidos mesoporosos, pero tiene su límite de validez porque estrictamente no es adecuado para materiales microporosos. Esto como consecuencia de que dichos sustratos exhiben altos potenciales de adsorción debido al traslape del potencial que emana de las paredes del microporo. Por lo tanto, se han propuesto otros modelos para cuantificar algunos de los parámetros texturales de los materiales microporosos, como los que a continuación se mencionan.

2.4.1 El método t

Frecuentemente, la ecuación de Langmuir es adecuada para determinar el área superficial de materiales microporosos. De cualquier forma, se ha planteado también graficar el volumen adsorbido en función de t , definido como el espesor de la capa adsorbida. En especial, para materiales no porosos, t se puede determinar o calcular en términos de P/P^0 .

Como ya se ha mencionado, existen diferentes ecuaciones que calculan el espesor de la capa adsorbida t en términos de la presión relativa del vapor en contacto con el sólido. La idea es determinar la diferencia que existe entre la isoterma experimental y una isoterma estándar. Se grafica el volumen adsorbido en términos del espesor t de la capa adsorbida (Figura 2.4.1). Si se obtiene una línea recta, la pendiente de ésta es relacionada con el área del material, mientras que su intersección al origen nos proporciona el volumen de microporos (si estos existen). Este método proporciona incluso información cualitativa acerca del tipo (forma geométrica) de poro en términos de la forma de la curva como se puede apreciar en la Figura 2.4.1 donde la presencia de microporo está relacionada con la ordenada al origen del gráfico t ; incluso una ordenada al origen positiva de la gráfica V - t indica la presencia de microporos.

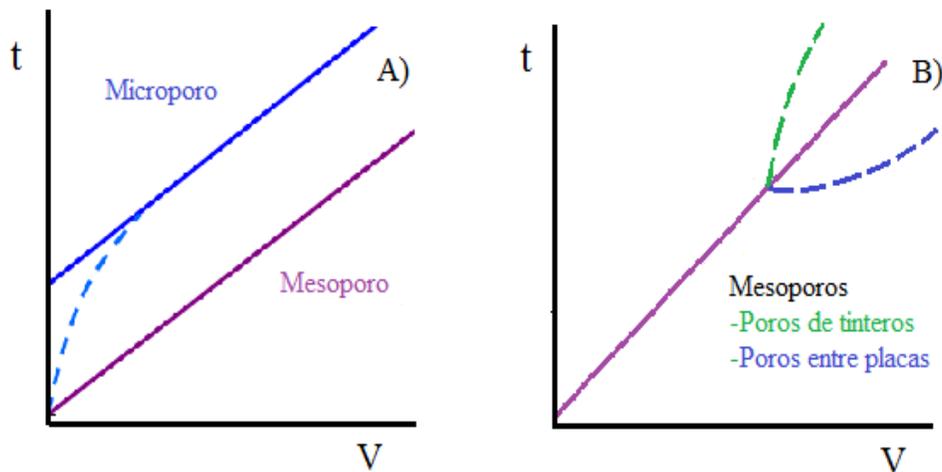


Figura 2.4.1 Gráficos t (Curvas t - V): A) típicos para sólidos que poseen mesoporos o mesoporos más microporos. B) Las desviaciones positiva o negativa reflejan la forma de los mesoporos.

Al graficar W_a/W_m (volumen adsorbido/volumen de la monocapa) contra P/P^0 se obtendrá el número de capas que recubren la superficie. Por lo tanto, si el diámetro (σ) de la molécula de adsorbato es conocido, se puede determinar el valor de t . Si la molécula adsorbida es nitrógeno, y asumiendo que el empaquetamiento en cada monocapa de

adsorción es hexagonal, entonces $\sigma = 3.54 \text{ \AA}$ y por lo tanto t puede ser obtenida de la Ecuación 2.4.1.

$$t = 3.54 \frac{W_a}{W_m} \text{ \AA} \quad \text{Ecuación 2.4.1}$$

Y si el volumen adsorbido es expresado en términos del volumen de nitrógeno líquido a 77 K como $V_{liq} = V_{ads}$ (volumen adsorbido en cm^3 , a presión y temperatura estándar, STP) x 15.47.

$$t = \frac{V_{liq}}{S} \cdot 10^4 \text{ \AA} \quad \text{Ecuación 2.4.2}$$

Obteniendo S como el área superficial total en m^2/g . Experimentalmente se obtiene que para las isotermas *Tipo II*, al graficar V_{liq} contra t se obtiene una región lineal que parte del origen, así las graficas que muestran este comportamiento se nombran *curvas t-V* y el área superficial de este método es calculado de la pendiente obtenida por la Ecuación 2.4.2. Sin embargo, el área de microporos puede ser obtenida indirectamente por medio del método t , empleando la Ecuación 2.4.3.

$$S_{micro} = S_{BET} - S_{ext} \quad \text{Ecuación 2.4.3}$$

Donde el área externa S_{ext} es obtenida por el método t y corresponde al área del adsorbente que se encuentra fuera de los poros. De tal forma que este método proporciona información que incluso va más allá de obtener el área superficial externa y, por lo tanto, es empleado para los análisis texturales de los materiales obtenidos en este trabajo.

2.4.2 Método α_s

El método α_s (Sing [49]) es un método análogo al método t , el cual se basa en una isoterma de referencia para determinar el área del adsorbente y el área de microporos. Sin embargo, como ya se ha mencionado, el método t determina el espesor de la capa adsorbida y requiere del conocimiento de la capacidad de monocapa para comparar la isoterma de referencia con la isoterma experimental. Por otra parte, en el método α_s sólo es necesario comparar la pendiente de la isoterma bajo análisis con respecto a la pendiente de la isoterma modelo de referencia. En el método α_s , se grafica la cantidad adsorbida de gas con respecto a la cantidad adsorbida a $P/P^0 = 0.4$ (*i.e.* se normaliza el volumen adsorbido como $V_{ads}/V_{ads, P/P^0 = 0.4}$). De este modo, la isoterma del material no poroso de referencia es llamada curva modelo α_s .

La curva modelo α_s puede ser entonces usada para obtener un gráfico α_s a partir de la isoterma de una muestra problema. Si se obtiene una recta que pase por el origen, entonces la forma de la isoterma de la muestra bajo análisis es idéntica a la de la isoterma estándar. La pendiente (b_α) de la recta está relacionada con los moles adsorbidos a $P/P^0 = 0.4$. La Ecuación 2.4.4 permite estimar el área específica (A) de una isoterma problema con respecto al área superficial (pendiente) de la curva estándar α_s .

$$\frac{b_\alpha(\text{problema})}{b_\alpha(\text{referencia})} = \frac{n_{0.4}(\text{problema})}{n_{0.4}(\text{referencia})} = \frac{A(\text{problema})}{A(\text{referencia})} \quad \text{Ecuación 2.4.4}$$

En principio, el método α_s puede ser usado para contrastar el área obtenida por este método contra el área BET de la misma superficie. Además, el método α_s es adecuado para evaluar la microporosidad y mesoporosidad de un material.

2.5 Calores isostéricos

Los fenómenos capilares también abordan otro tema relevante e independiente a las isotermas de adsorción para determinar área superficial y distribución de tamaño de poro, como el estudio de calores isostéricos o calores de adsorción (q). Este calor está ligado con la magnitud de las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. Sus valores se pueden deducir de las isotermas de adsorción empleando la Ecuación 2.5.1.

$$q = RT^2 \left[\frac{d \ln(P/P^0)}{dT} \right] \quad q(v) = \text{cte} \quad \text{Ecuación 2.5.1}$$

Siendo T la temperatura absoluta del proceso, $q(v)$ denota el volumen adsorbido y R la constante universal de los gases.

El calor de adsorción proporciona información acerca de la afinidad química y de la heterogeneidad de una superficie adsorbente. Un calor de adsorción alto denota una fuerte interacción entre el adsorbente y el adsorbato. Existen dos alternativas para cuantificar la cantidad de calor de adsorción que se basa en: 1) el calor diferencial (q^{df}) y 2) el calor integral (Q).

1) Calor diferencial de adsorción (q^{df}):

El q^{df} de adsorción mide la energía necesaria para arrancar una molécula que se encuentra en un estado vibracional promedio, bajo las fuerzas de atracción entre el sólido y el adsorbible, el cual es obtenido mediante la Ecuación 2.5.2.

$$q^{df} = -mR \quad \text{Ecuación 2.5.2}$$

Donde m resulta ser la pendiente ($m = \ln P/d(1/T)$) de la gráfica $\ln P/P^0$ vs $1/T$ para la Ecuación 2.5.1, procedente de un estudio de varias isothermas obtenidas a diferentes temperaturas para un volumen invariable (constante) de adsorbato. Ross [51] estimó la incertidumbre que se genera al determinar el calor isoestérico de adsorción realizando repeticiones de adsorción sobre una muestra, cuando se varía en pasos de $10\text{ }^\circ\text{C}$ la temperatura. Se obtuvieron errores del orden de 1-3%.

2) Calor integral de adsorción (Q):

Q es definida como la cantidad total de calor liberado por gramo de adsorbente. Esto equivale a la integración del calor diferencial de adsorción sobre un intervalo de cobertura con adsorbato, generalmente expresado en términos de volumen, usando la Ecuación 2.5.3.

$$Q = \frac{V_m}{22414} \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} q d\theta \quad \text{Ecuación 2.5.3}$$

Donde V_m es el volumen molar expresado en mL STP y $\Theta = V/V_m$, en el intervalo de $\Theta_{\min} = 0$ y $\Theta_{\max} =$ máxima cobertura obtenida experimentalmente.

2.6 Técnicas de caracterización fisicoquímicas empleadas en este trabajo

Es posible determinar las características texturales, morfológicas y químicas de materiales porosos prístinos y modificados por tratamientos térmicos o químicos empleando diversas alternativas. Sin embargo, en este trabajo solamente se recurre a 6 técnicas instrumentales de caracterización para los sólidos obtenidos, las cuales se mencionan a continuación.

2.6.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X son una radiación electromagnética que comprende longitudes de onda que van de 10 nm a 0.1 nm, las cuales son capaces de atravesar cuerpos opacos. Estas longitudes de onda son muy cortas, es decir del orden de los espacios atómicos de los sólidos.

La generación de rayos X es provocada por la desaceleración de electrones muy energéticos, del orden de 1 keV, al chocar con un blanco metálico. Para la ocurrencia de este fenómeno, se requiere de un tubo generador de rayos X (ver Figura 2.6.1) que consiste en un filamento de tungsteno empleado como cátodo, y un bloque de metal con

una línea característica de emisión de energía deseada; los rayos X son generados como producto de esta colisión. El total de la radiación que se consigue equivale al 1% de la energía emitida; el resto son electrones y energía térmica, por lo cual el ánodo debe estar refrigerado para evitar el sobrecalentamiento de la estructura.

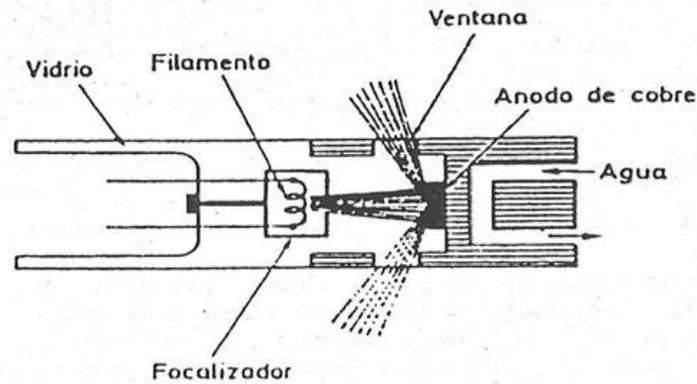


Figura 2.6.1 Tubo generador de rayos X, cuya ventana es elaborada de Be, Al o mica para que posea la ventaja de ser transparente a la incidencia de rayos X. Ref [50].

Los rayos X que inciden sobre un cristal son reflejados y dispersan la onda electromagnética produciendo fenómenos de interferencia destructiva para determinadas direcciones de incidencia y produciendo interferencias constructivas para otras direcciones. La relación entre la longitud de onda de los rayos X (λ), el ángulo de difracción (θ) y la distancia entre cada plano (d) de los átomos que conforman la matriz del sólido están descritos por la ecuación de Bragg (Ecuación 2.6.1) donde m ($m \in \mathbb{N}^+$) representa el orden de difracción y hkl refiere los índices de Miller.

$$m\lambda = 2d_{(hkl)} \text{sen } \theta_{(hkl)} \quad \text{Ecuación 2.6.1}$$

La información que proporciona el patrón de difracción de Rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la geometría de las direcciones de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celda unitaria del cristal) nos ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado, la intensidad de los rayos difractados, está íntimamente relacionada con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red. Por lo tanto, su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal. Así, la difracción de Rayos X es una técnica analítica no destructiva importante para caracterizar sólidos cristalinos o amorfos. Finalmente para esta caracterización de DRX se empleó un equipo Siemens D-500 Kristalloflex con radiación $\text{CuK}\alpha$ cuya longitud de onda es $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

2.6.2 Análisis instrumental de Adsorción

El método de caracterización por adsorción, como ya se ha mencionado anteriormente, se divide en dos partes: 1) medir la cantidad adsorbida y 2) determinar el calor de adsorción y cada medición requiere de condiciones experimentales diferentes. De cualquier modo, en ambos casos, es necesario realizar la limpieza superficial del adsorbente de estudio, antes de ser expuesto al análisis instrumental. Para lo cual, la IUPAC recomienda desgasificar la muestra empleando vacío ($p < 1 \text{ Pa}$) y elevando la temperatura lo suficiente para optimizar la limpieza, sin que se afecte la estructura del sólido bajo análisis. Por ello, se recomienda realizar experimentos termogravimétricos para fijar la temperatura adecuada para limpiar la superficie de interés. Para lograr expulsar impurezas o adsorbatos del sólido, bajo las condiciones de presión y temperatura fijas, se requieren tiempos de 6 a 10 h para asegurar la pureza del material bajo análisis.

La cantidad adsorbida, como función de la presión, se puede obtener por métodos gravimétricos, volumétricos y técnicas calorimétricas entre otras opciones, pero el método más recurrente es el procedimiento general de adsorción de un gas, para determinar la isoterma de adsorción correspondiente, la cual requiere de realizar varios pasos de análisis para determinar la cantidad adsorbida del gas en la muestra en función de la presión. No obstante, en cada paso de la adsorción, dentro de la celda, una cierta cantidad del gas dosificado interacciona con la muestra y la presión dentro de la celda disminuye hasta que se alcanza el equilibrio. La cantidad adsorbida es la diferencia entre la cantidad de gas admitido en la celda y la cantidad de gas que llena el volumen muerto, que se puede calcular aplicando la ley general de los gases ideales. Para determinar la cantidad adsorbida se requiere conocer exactamente el volumen dosificado en la celda (V_m , volumen del manifold) y el volumen muerto (V_v).

A grandes rasgos, los pasos generales para la determinación de una isoterma de adsorción en un sistema termostatzado (ver Figura 2.6.2) comprenden los siguientes procedimientos:

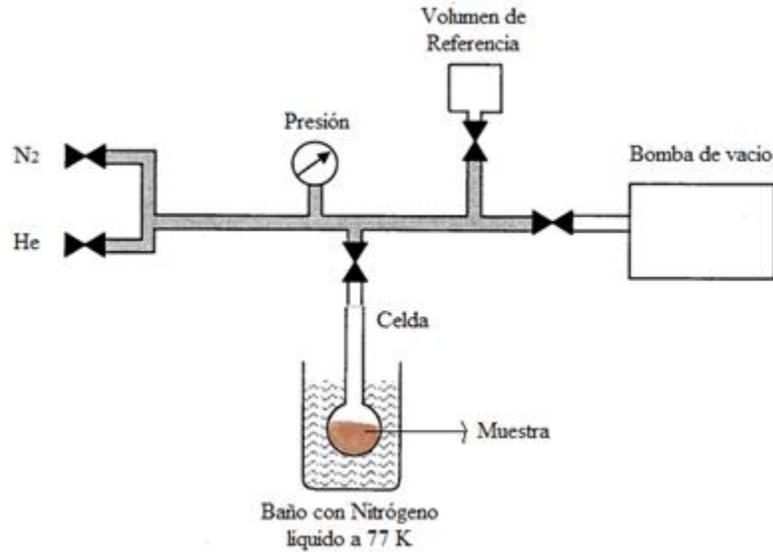


Figura 2.6.2 Esquema simplificado de un sistema de adsorción de gases. El adsorbente está contenido en una celda inmersa en un baño de nitrógeno líquido. La cantidad adsorbida es función de P/P^0 y depende de la naturaleza del adsorbible (He, N₂ o Ar). Ref S. Lowell (p. 243).

- 1) Determinar V_v dosificando a la celda con He y aplicando la ley general de los gases ideales a través de la Ecuación 2.6.2.

$$\frac{P_1 V_m}{T_m} = P_2 \left(\frac{V_m}{T_m} + \frac{V_v}{T_{Std}} \right) \quad \text{Ecuación 2.6.2}$$

P_1 representa la presión del adsorbible en el manifold, P_2 es la presión que existe en la celda una vez dosificada con He, T_m es la temperatura del manifold y T_{Std} es la temperatura estándar (273.15 K).

- 2) Se vuelve a calcular el volumen dentro de la celda que no ocupa la muestra dosificando nuevamente He pero ahora cuando la celda se encuentra sumergida en el baño de nitrógeno líquido (V_{vf}), como se observa en la Figura 2.6.2. Por lo tanto, para determina V_{vf} se recurre a la Ecuación 2.6.3.

$$\frac{P_1 V_m}{T_m} = P_3 \left(\frac{V_m}{T_m} + \frac{V_{vf}}{T_{Std}} \right) \quad \text{Ecuación 2.6.3}$$

Donde P_1 es la presión del manifold antes de inyectar He en la celda y P_3 es la presión de He dentro de la celda sumergida en el baño de nitrógeno. Las demás variables siguen conservando la identidad.

- 3) Se determina ahora el volumen adsorbido (V_d) sobre la muestra dosificando a la celda N_2 en lugar de He. El volumen adsorbido de N_2 se obtiene, finalmente, a partir de la Ecuación 2.6.4.

$$V_d = \left(\frac{P_m V_m}{T_m} - \frac{P V_m}{T_{me}} \right) \cdot \left(\frac{T_{Std}}{P_{Std}} \right) \quad \text{Ecuación 2.6.4}$$

Donde P_m es la presión en el manifold antes de inyectar N_2 , P es la presión de equilibrio después de inyectado N_2 , T_{me} es la temperatura del sistema adsorbente (muestra) y adsorbato (N_2). El volumen adsorbido después de la primera dosificación de N_2 (V_s) se obtiene de la Ecuación 2.6.5.

$$V_s = V_d - \left(\frac{P V_{vf}}{P_{Std}} \right) \quad \text{Ecuación 2.6.5}$$

Para obtener la isoterma se deben medir continuamente varios puntos de adsorción ($i \in N$); cada punto se obtiene graficando $V_{s,i}$ en función de la P/P^0 respectiva. Donde el volumen adsorbido para un punto i se puede calcular a partir de la siguiente expresión: $V_{s,i} = V_{d,i} - (P_i V_{vf} / P_{Std})$, es decir, el volumen adsorbido es la diferencia entre el volumen total que se tenía al principio menos el que no se adsorbe, siendo las únicas variables la presión de equilibrio en la dosificación subsiguiente de N_2 (dosificación i).

Por lo tanto, un instrumento para mediciones de adsorción (Figura 2.6.3) contiene un sistema de bombeo para crear un ambiente de vacío, tanto en la celda como en el manifold. Para medir el volumen adsorbido cuando se inyecta N_2 al manifold y después a la celda, la presión de equilibrio dentro de la celda se mide por medio de un transductor. El análisis es monitoreado durante todas las etapas sucesivas del equilibrio de adsorción.

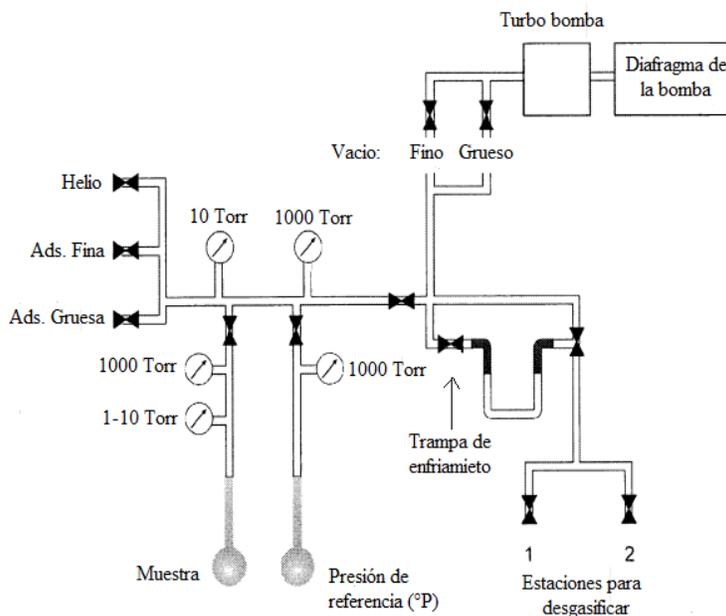


Figura 2.6.3 Esquema representativo de un equipo de adsorción automático el cual posee un apartado para desgasificar la muestra y otro apartado donde de análisis de adsorción. Ref S. Lowell (p. 252).

Los instrumentos empleados para determinar las curvas de adsorción realizadas en este trabajo fueron (i) un equipo de adsorción automático volumétrico Micromeritics ASAP 2020 e (ii) Instrumento de adsorción Quantachrome AUTOSORB-1LC.

2.6.3 Espectroscopia Infrarrojo (IR)

La región infrarroja comprende longitudes de onda entre $12800-10\text{ cm}^{-1}$ del espectro electromagnético y está conformada en tres categorías: IR cercano (NIR) $12800-4000\text{ cm}^{-1}$; IR medio (MIR) $4000-400\text{ cm}^{-1}$; IR lejano (FIR): $400-10\text{ cm}^{-1}$, siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas.

Una molécula, conformada por N átomos en el espacio, presenta movimientos de traslación, rotación y vibración de tal forma que para describir el fenómeno de vibración se requieren de $3N-5$ grados de libertad para una molécula lineal y $3N-6$ grados de libertad para una molécula tridimensional. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados *modos normales de vibración*, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Los espectros IR también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la “elasticidad” de los enlaces químicos. Por lo tanto, los espectros de IR son una herramienta poderosa para identificar grupos

funcionales en términos del ambiente químico y debido a que los modos vibracionales son característicos de ellos pueden ser considerados como huellas digitales, ya que las señales obtenidas por esta técnica experimental son localizadas en regiones específicas de su espectro.

Existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los dispersivos y los de transformada de Fourier. A continuación se hará la descripción de este último, ya que este es empleado para los análisis correspondientes a este trabajo de tesis.

Un espectrómetro por transformada de Fourier consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro y un detector como se puede observar en el esquema de la Figura 2.6.4.

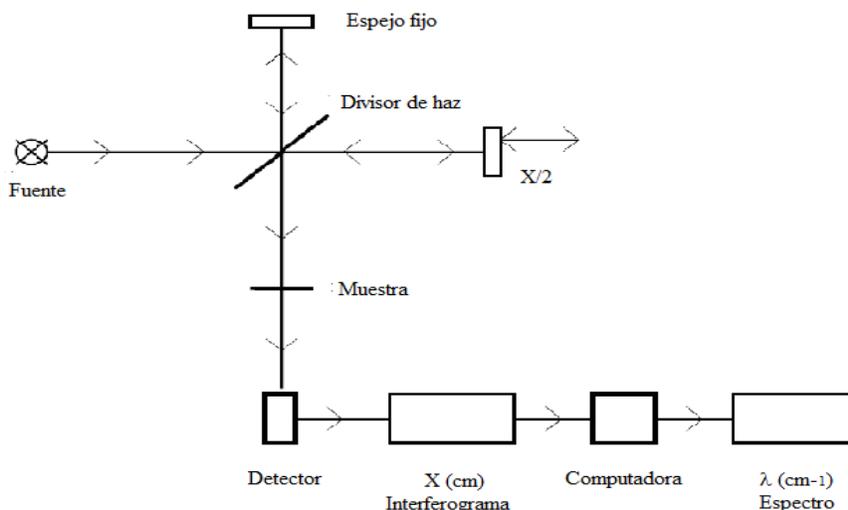


Figura 2.6.4 Diagrama representativo de un espectro FT-IR, donde el divisor de haz es una película delgada de germanio, para el caso de infrarrojo medio.

Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil (desplazamiento de $x/2$) y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector.

En un espectrómetro por transformada de Fourier, el detector responde a las frecuencias que son moduladas al pasar por el interferómetro. A grandes rasgos el interferómetro tiene la función de transformar la señal detectada en distancia en el espacio de λ (cm^{-1}) y a

través de una serie de algoritmos matemáticos, transformada de Fourier, disminuir el ruido producido por el espectro en cm. De tal forma que los espectros obtenidos por *FTIR* son muy sensitivos a señales de vibraciones por lo cual es posible obtener alto grado de detección. Los espectrómetros empleados para este análisis fueron: FTIR Varian 660-IR.

2.6.4 Espectroscopia UV-Visible (*UV-Vis*)

El espectro Ultravioleta Visible de las moléculas está asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos, en ciertos grupos o átomos de la molécula, y no caracterizan a la molécula como entidad.

La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopía de absorción a compuestos orgánicos se basa en transiciones de electrones n ó π al estado excitado π^* , ya que las energías que se requieren para estos procesos conducen a picos en una región espectral conveniente desde el punto de vista experimental (200-700 nm); ambas transiciones requieren la presencia de un grupo funcional que suministre los orbitales π . Hablando estrictamente, es a estos centros absorbentes insaturados a los que se les aplica el término de *cromóforos*. Otro término recurrente en esta espectroscopia es *auxocromo* el cual se refiere a grupos funcionales que no adsorben por sí solos en las regiones del ultravioleta, pero al estar enlazados a un cromóforo desplazan los picos de la señal de éste hacia longitudes de onda más largas y aumentando a la vez su intensidad. Por otra parte, en los sistemas en que son posibles las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, el estado excitado es más polar que el estado basal y por lo tanto este tipo de transición ocurrirá a mayores longitudes de onda en solventes polares que en los no polares. El desplazamiento hacia el rojo del espectro visible se le conoce como *efecto batocrómico*.

La base de la espectroscopia Visible y Ultravioleta consiste en medir la intensidad del color (o de la radiación UV absorbida) a una longitud de onda específica. Para tener esta relación se emplea la Ley de Beer (Ecuación 2.6.6), que establece que para una misma especie absorbente en una celda de espesor constante, la absorbencia (A) es directamente proporcional a la concentración (c).

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad \text{Ecuación 2.6.6}$$

Dónde ε es conocido como el coeficiente de extinción molar (L/cm^*mol), l es el espesor de la celda y c la concentración de la muestra en solución (mol/L). Por esta razón, la espectroscopia UV-Visible es una herramienta experimental muy adecuada para llevar a cabo un análisis cuantitativo de soluciones; sin embargo, también es posible realizar análisis cuantitativo de muestras en polvo empleando una esfera de integración dentro del sistema de detección en el equipo utilizado.

En particular, el empleo de esta técnica experimental en este trabajo consistió en la caracterización cualitativa de muestras sólidas, por lo cual no se empleó la Ecuación 2.6.6 para determinar curvas patrón (necesarias para un análisis cuantitativo).

Para que una sustancia sea activa en la región visible debe ser colorida: el que una sustancia tenga color, se debe a que absorbe ciertas frecuencias o longitudes de onda del espectro visible a la vez que transmite el color complementario, como se puede observar en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: longitudes de onda comprendidas para el espectro Ultravioleta y visible

Longitud de onda (nm)	Color absorbido	Color Trasmitado (observado)
100-190	Ultravioleta del vacío	Ninguno
190-380	Ultravioleta cercano	Ninguno
380-435	Violeta	Amarillo-Verde
435-480	Azul	Amarillo
480-500	Verde-Azul	Naranja-Rojo
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Amarillo-Verde	Violeta
580-595	Amarillo	Azul
595-650	Naranja	Verde-Azul
650-780	Rojo	Azul-Verde

Un espectrómetro UV-Vis es un instrumento óptico (Figura 2.6.5) que se encarga de llevar a cabo mediciones cuantitativas, midiendo la fracción de luz de una determinada longitud de onda que atraviesa una muestra. El instrumento dirige la mayor cantidad de radiación electromagnética hacia un monocromador, el cual se encarga de enfocar radiaciones de diferentes longitudes de onda en forma continua y ordenada sobre la muestra. Estas radiaciones que son absorbidas emergen de una rendija de salida (*split*) hacia el detector. El detector recibe la señal y la traduce en valores de longitud de onda en función de la energía radiante.

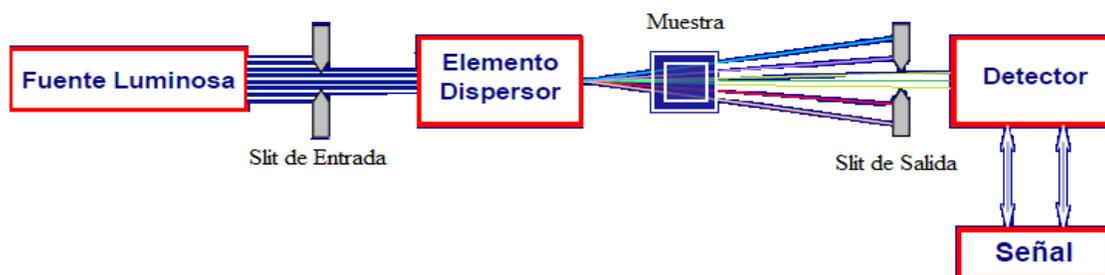


Figura 2.6.5 Esquema representativo de un equipo de espectroscopia Uv-Visible.

El equipo empleado en este trabajo para realizar este tipo de análisis fue un Espectrómetro UV-Vis Varian Cary300.

2.6.5 Microscopía de Trasmisión electrónica (TEM)

La microscopía de transmisión electrónica es una de las técnicas más versátiles para el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos, la cual nos permite observar muestras a minúsculas escalas de resolución de hasta algunos nanómetros. Este tipo de microscopía debe trabajar a un vacío tal que permita el libre viaje del haz de electrones a través del instrumento.

El estudio de muestras, por esta técnica de análisis instrumental, es exclusiva para materiales sólidos perfectamente secos, capaces de proporcionar información morfológica plana y monocromática (en blanco y negro); un requisito adicional es que las muestras sean películas delgadas.

Existen dos fenómenos físicos que son comercialmente utilizados para la formación de un haz de electrones en un microscopio de transmisión: (i) el efecto termoiónico y (ii) el de emisión de campo. El fenómeno asociado al instrumento usado en este trabajo es el de efecto termoiónico, el cual se basa en crear una diferencia de potencial eléctrico muy alta en un filamento, la cual es capaz de desprender electrones creando de esta forma un ambiente iónico que es convertido (enfocado) en un haz de electrones que se hace incidir sobre una muestra. En la Figura 2.6.6 se presenta un diagrama que describe como es aplicado el alto voltaje entre el filamento y el ánodo para crear el haz de electrones. Los emisores utilizados para el efecto termoiónico pueden ser de dos tipos, filamentos de Tungsteno (W) o cristales de hexaboruro de lantano (LaB₆, también conocidos como cátodos).

Dentro del microscopio de trasmisión electrónica (ver Figura 2.6.7) existen tres tipos de lentes electromagnéticas por los cuales pasa el haz de electrones para incidir por la muestra y crear la imagen: 1) lente condensador, 2) lente objetivo y 3) lente proyector.

El lente objetivo es fundamental en el microscopio TEM, ya que sirve para bloquear los haces difractados y transmitidos en cada paso para producir la imagen por difracción en muestras cristalinas o por contraste en muestras amorfas, al bloquear los haces difusos y seleccionar solamente un haz transmitido. Los electrones secundarios, coleccionados en el lente objetivo, son desviados al detector y la señal es formada por el detector de acuerdo a la capacidad de resolución del instrumento.

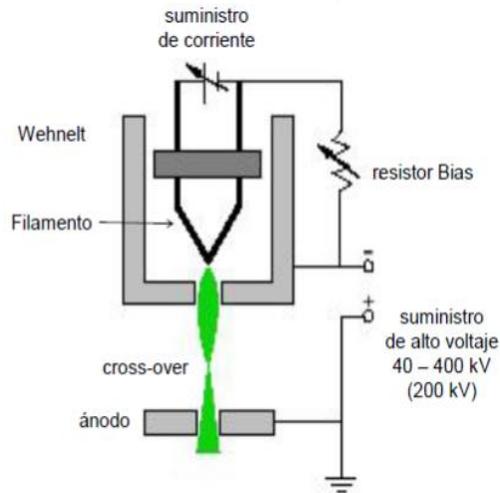


Figura 2.6.6. El microscopio electrónico de transmisión utiliza como fuente de iluminación un haz de electrones que son generados por un filamento de tungsteno que genera electrones acelerados dirigidos hacia la muestra mediante lentes electromagnéticas bajo condiciones de alto vacío.

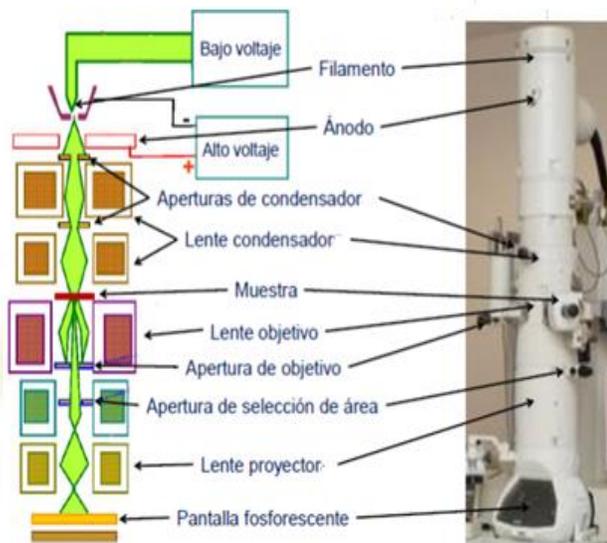


Figura 2.6.7. Microscopio de transmisión electrónica y esquema representativo de los aditamentos que lo conforman.

La imagen topográfica es una contribución principalmente de los electrones secundarios (SE) que son los electrones que emite la muestra por dispersión inelástica del haz incidente. La emisión de electrones secundarios es sensible a las condiciones superficiales de la muestra. En una superficie limpia (y si tenemos un alto vacío en la cámara) los

electrones secundarios tendrán mayor energía de incidencia, por lo cual es indispensable que el instrumento de TEM tenga integrado un sistema de alto vacío.

2.6.6 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica de análisis instrumental es análoga a TEM; sin embargo, la variante es el tipo de detector, ya que bajo el mismo principio se generan imágenes en tercera dimensión, en lugar de superficies planas como en el caso de TEM. Por lo tanto, SEM proporciona una imagen integral de la morfología de la muestra. El equipo SEM empleado para algunas muestras convenientes en este trabajo es un instrumento Jeol 7600F.

2.6.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)

TGA es una técnica instrumental que mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa controlado de temperatura en una atmósfera específica. La atmósfera puede ser estática o dinámica y con un flujo determinado (también se pueden emplear condiciones de presión reducida) de alguno de los gases más habituales, como N₂, aire, Ar, CO₂.

La primera aplicación de TGA es determinar la estabilidad térmica de ciertas especies químicas que conforman un compuesto. También es útil para realizar estudios cinéticos de procesos químicos o físicos que implican pérdida de peso, o estudiar fenómenos de óxido-reducción variando la atmósfera. No obstante, una característica fundamental de TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso, tales como descomposiciones, sublimaciones, reducciones, desorciones, absorciones, etc. mientras que no permite estudiar procesos tales como fusiones, transiciones de fase, etc.

El equipo TGA utilizado (ver Figura 2.6.8) es una termobalanza que consta de 5 partes principales:

1. Una microbalanza electrónica y su equipo de control.
2. Un horno y los sensores de temperatura, habitualmente un termopar colocado en las proximidades de la muestra pero no en contacto con ella.
3. Un programador de temperatura. La temperatura máxima del análisis debe estar siempre por debajo de la temperatura de seguridad del material (ejemplo: el Al tiene como máxima temperatura recomendada 560 °C mientras que uno de Pt tiene 1630 °C).
4. Un controlador de la atmósfera (tipo de gas y flujo del mismo).
5. Dispositivo para almacenar los datos de peso de la muestra y temperatura, esencialmente.

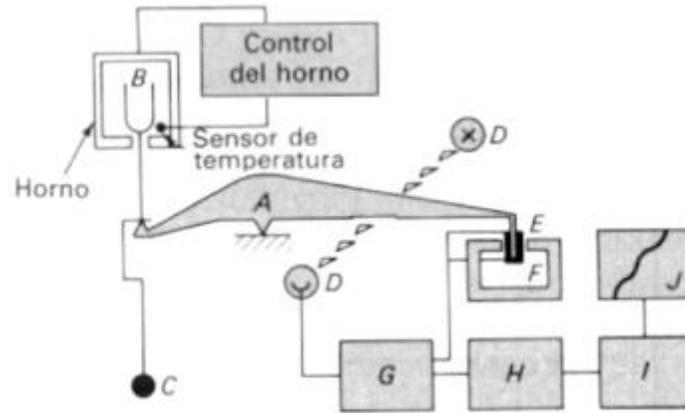


Figura 2.6.8. Esquema de un diseño de termobalanza: A) Brazo; B) Copa y soporte de la muestra; C) sensor de peso; H) calculador de tara; I) amplificador; J) Registro. Ref [52].

Es importante tener presente que los experimentos de Análisis Térmico se realizan en condiciones de no equilibrio; las temperaturas de transición observadas para los diferentes procesos no son las temperaturas de transición de equilibrio. Esto se debe a que no se conoce de forma precisa la temperatura de la muestra durante los experimentos, de la misma forma que no se conoce el gradiente de temperatura dentro ella.

El resultado de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de gráfica conocida como curva termogravimétrica. En ella se presenta el peso (en valor absoluto o en porcentaje) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Al mismo tiempo se suele representar la curva *DTG*, que es la primera derivada de la curva *TG* frente al tiempo o temperatura, es decir la velocidad de pérdida o ganancia de peso. Las unidades por tanto serán $\%/min$, $\%/^{\circ}\text{C}$, mg/min o $mg/^{\circ}\text{C}$. La gráfica *DTG* ayuda a identificar con mayor claridad la temperatura inicial y temperatura final de los procesos, además permite detectar la presencia de procesos solapados. Un parámetro importante en las curvas *DTG* es la temperatura de máxima velocidad de reacción, o de máxima velocidad de un cierto proceso en general.

Capítulo 3: Síntesis y Propiedades Texturales de Xerogeles de SiO₂

Los materiales porosos son afines a adsorbentes de interés y éstos a su vez se pueden diferenciar en términos del tipo de poro que presentan y se pueden clasificar de acuerdo al Modelo Dual de Sitios-Enlaces (MDSE, Figura 3.1.1). En el MDSE se distinguen dos tipos de entidades porosas: (i) los sitios que son cavidades, cámaras o antros, interconectados unos a otros por medio de enlaces, los cuales son cuellos, gargantas o capilares. (ii) Cada enlace une dos sitios y un sitio puede estar conectado a C enlaces (a C se le conoce como la conectividad). Un principio básico para concebir una red porosa bajo los auspicios del MDSE es que el tamaño de un sitio determinado es mayor o cuando menos igual al tamaño de cada uno de los C enlaces que lo rodean. A esta restricción se le conoce como Principio de Construcción (PC). Finalmente, es conveniente mencionar que cuando dos enlaces confluyen hacia un sitio, éstos no deben interferirse. Esta última restricción es de origen físico (la red porosa es un arreglo físico de poros) y se le conoce como restricción geométrica.

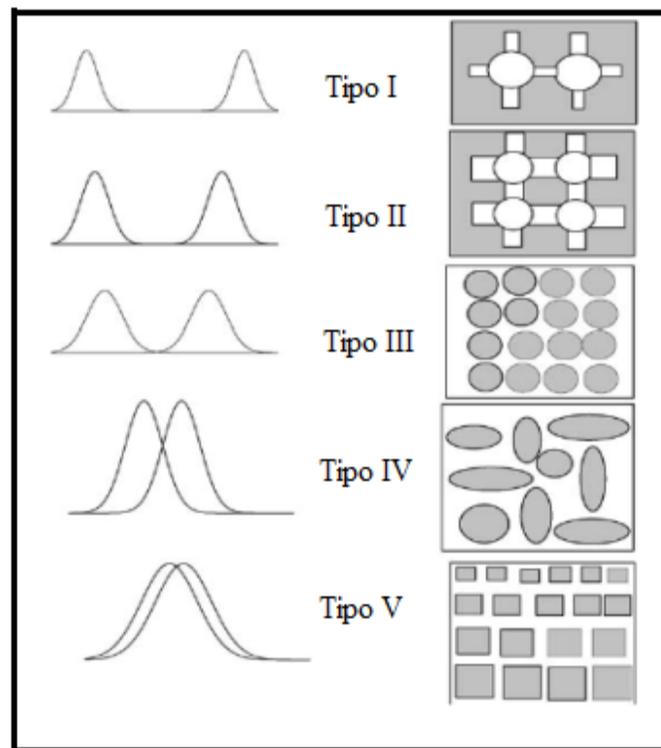


Figura 3.1.1. Clasificación de estructuras porosas de acuerdo al Modelo Dual de Sitio-Enlace. El área blanca corresponde al poro y el área gris corresponde a la fase sólida. Ref. [1] J. M Esparza.

En particular, los xerogeles de SiO_2 son sólidos porosos hechos de sitios y enlaces e interconectados a través de la matriz de sílice. Este tipo de materiales pueden, incluso, ser afines en sus curvas de adsorción a los sólidos conocidos como Vidrios Porosos Controlados (*controlled pore glasses CPG*, por sus siglas en inglés).

La síntesis de geles porosos por el método sol-gel es una alternativa eficiente y conveniente, ya que si se controlan las condiciones de síntesis, se pueden obtener sólidos porosos diversos de alta pureza y homogeneidad a temperaturas de síntesis relativamente bajas en comparación de la obtención de vidrios a través de la ruta cerámica tradicional. Esta alternativa de síntesis (sol-gel) produce materiales porosos de SiO_2 a partir de la solvatación de: 1) una suspensión coloidal (partiendo de silicatos coloidales o sales metálicas) que polimeriza hasta formar el gel como agregados de sílice coloidal que eventualmente forman la estructura porosa con distintos tamaños de poro y 2) formación de un gel a partir de la hidrólisis y policondensación de un compuesto organometálico (*e.i* TEOS) en un medio acuoso-alcohólico. Por ambas rutas se obtienen sólidos porosos heterogéneos en el tamaño de sus poros. Sin embargo, resulta más útil el obtener materiales porosos más homogéneos (en cuanto a forma y tamaño de los poros constituyentes) y con alta estabilidad mecánica, para fines de una buena adsorción.

Ciertos procesos de interés en adsorción requieren de materiales porosos selectos en función del tamaño de poro, por ejemplo, las zeolitas [53] han sido ampliamente empleadas en procesos separación o catálisis. Sin embargo, estos substratos presentan una baja eficiencia de difusión hacia sitios activos debido a su naturaleza microporosa y, generalmente, es mejor emplear sólidos mesoporosos para estos fines. Por lo tanto, una de las alternativas para mejorar la eficiencia de fenómenos de transporte de las zeolitas es incrementar el tamaño de poro por efecto de lixiviación alcalina, tal como lo realizado por J. Pérez-Ramírez [5]. Una alternativa eficaz para hacer más eficientes los fenómenos de transporte dentro de un substrato es, emplear un medio mesoporoso en vez de un medio microporoso.

Dado lo anterior, el presente estudio tiene como fin explorar los cambios en las propiedades texturales y morfológicas de un vidrio xerogel precursor de SiO_2 por tratamientos posteriores a la síntesis del mismo. Específicamente, tratamientos ácido-base, tratamientos térmicos y tratamientos por efecto de desilización [5, 6].

3.1 Parte experimental

Síntesis de Xerogeles de SiO₂. Se obtuvo el vidrio poroso de sílice a partir de la hidrólisis y condensación de tetraetoxisilano (TEOS). Esto se realizó de acuerdo a la relación molar [TEOS]: [C₂H₆O (etanol)]:[H₂O] 1:4:2.5. La reacción se llevó a cabo durante 2 días a 60°C en medio ácido. El gel resultante fue secado a 100°C y posteriormente calcinado a 500°C durante 4 días.

Para inferir los efectos de tratamientos posteriores a la síntesis del xerogel precursor de SiO₂, se exploran los cambios ocasionados a las propiedades texturales por tratamiento en medio ácido-base, en medio alcalino y por tratamiento térmico.

Tratamientos ácido-base y térmicos. Cada ciclo de lavado comprende tres etapas consecutivas: 1) tratamiento de SiO₂ precursor con la solución respectiva de HCl, 2) lavado (hidrólisis) de SiO₂ con H₂O y 3) tratamiento de SiO₂ con la solución respectiva de NaOH seguida de lavados con H₂O. En cada tratamiento prevalece la proporción 1:6 en masa para SiO₂:H₂O y, asumiendo densidad de 1 g/cm³ para H₂O, la misma proporción en volumen de agua para cada medio de reacción (ácido-base o puramente alcalino). El sistema se deja reaccionar o reposar en cada etapa del ciclo por un tiempo constante de 2 horas. Esto implica enjuagar la muestra de análisis, después de cada separación del medio de reacción, por filtrado. Los experimentos realizados se etiquetan de la manera mostrada en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Etiquetas asignadas a las muestras del sólido precursor tratadas con HCl-NaOH y sus correspondientes tratamientos térmicos.

Tratamiento	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
HCl-NaOH 0.05M	5Lv		5Lv		10Lv		5Lv	
HCl-NaOH 0.10M		5Lv		5Lv		10Lv		5Lv
Secada a 65°C	3D	3D			3D	3D		
Calcinada a 400°C			4D	4D			4D	4D
Calcinada a 450°C							4D	4D

Las letras Lv se refieren al número de lavados realizados, la letra D refiere a los días que permaneció la muestra secándose o en calcinación. La calcinación se llevó a cabo con una rampa de temperatura de 1°C/min en tres etapas: 1) 100°C por 1h, 2) temperatura de calcinación durante 96h y 3) temperatura de enfriamiento hasta a 50°C.

De tal forma que por ejemplo, la muestra A7 fue sometida a los siguientes procesos: 5 ciclos alternados de lavados con HCl 0.5M y NaOH 0.05M, después fue calcinada a 400°C durante 4 días y vuelta a calcar durante otros 4 días a 450°C.

Tratamientos alcalinos. En este caso, cada ciclo de lavado comprende dos etapas consecutivas: 1) tratamiento de gel de SiO_2 precursor con una solución a la concentración respectiva de NaOH , 2) Lavado (hidrólisis) de SiO_2 con H_2O . Esto se realiza manteniendo la proporción 1:6 en masa de $\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$ y, asumiendo una densidad de $1\text{g}/\text{cm}^3$ para H_2O , así como la misma proporción en volumen de agua para cada medio de reacción alcalino. El sistema permanece en cada etapa del ciclo por un tiempo de 2 horas. Esto implica enjuagar la muestra de análisis después de cada separación del medio de reacción por filtrado y durante un tiempo de dos horas para cada ciclo de lavado. Las muestras obtenidas al final de 5 ciclos de lavados fueron secadas a 65°C durante 3 días y se les asignó la siguiente clasificación *en función de*, la única variable de análisis en estos experimentos (*i.e. la concentración de NaOH*): M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 y M8 para las concentraciones de 0.05M, 0.10M, 0.15M, 0.20M, 0.25M, 0.30M, 0.35M y 0.40M, respectivamente.

3.2 Caracterización de los vidrios (xerogeles) de SiO_2

Para el precursor, como para todas las muestras de los distintos tratamientos, se realizaron experimentos de adsorción de N_2 a 76 K (temperatura de ebullición del N_2 líquido en la Ciudad de México). Cada muestra fue desgasificada a 125°C durante 12h y se prosiguió con los análisis correspondientes a la de adsorción-desorción de N_2 .

Por otra parte, se realizaron análisis de FT-IR de los adsorbentes. Para el precursor y todas las muestras procedentes de los tratamientos ácido-base o térmicos, se prepararon pastillas para su análisis sin KBr. Sin embargo, para las muestras procedentes del tratamiento alcalino fue necesario emplear KBr, previamente secado a 400°C por 12h para asegurar que se no se encontraba húmedo, para crear pastillas delgadas y transparentes. Estas últimas muestras (provenientes de tratamiento alcalino) fueran mezcladas con KBr, debido a su alta estabilidad, ya que presentaron alta rigidez, incluso al ser sometidas a fuerza superior a 8 Tons. Por otra parte, para los xerogeles procedentes del tratamiento ácido-base basto aplicar fuerza de 3 Tons para obtener pastillas delgadas, maleables y adecuadas para el análisis de FTIR, incluso sin emplear KBr.

También se calcularon distribuciones de tamaño de poro por el método NLDFT mediante el programa del equipo *Autosorb 1L*, modelado para sílice utilizando un kernel para poros cilíndricos y empleando para el análisis la curva límite de desorción de N_2 a 76K.

Finalmente, se incluyen imágenes de SEM para las muestras del vidrio precursor y de los substratos resultantes de algunos de los tratamientos ácido-base y térmicos correspondientes.

3.3 Resultados y discusión

La Tabla 3.2 muestra las propiedades texturales calculadas a partir de las isotermas de sorción. Donde A_{BET} es el área BET superficial calculada en el intervalo de $P/P^0 \in [0.05, 0.35]$, A_{EXT} se refiere al área externa medida entre $P/P^0 \in [0.06 \text{ a } 0.60]$. Por lo tanto, a medida que aumenta la intensidad del tratamiento químico, el área BET coincide cada vez más con el área externa, haciéndose evidente la disminución del número (área) de microporos (ver Tabla 3.2).

Es importante notar que el área de microporo (A_{MP}) se calcula como:

$$A_{MP} = A_{BET} - A_{EXT} \quad \text{Ecuación 3.3.1}$$

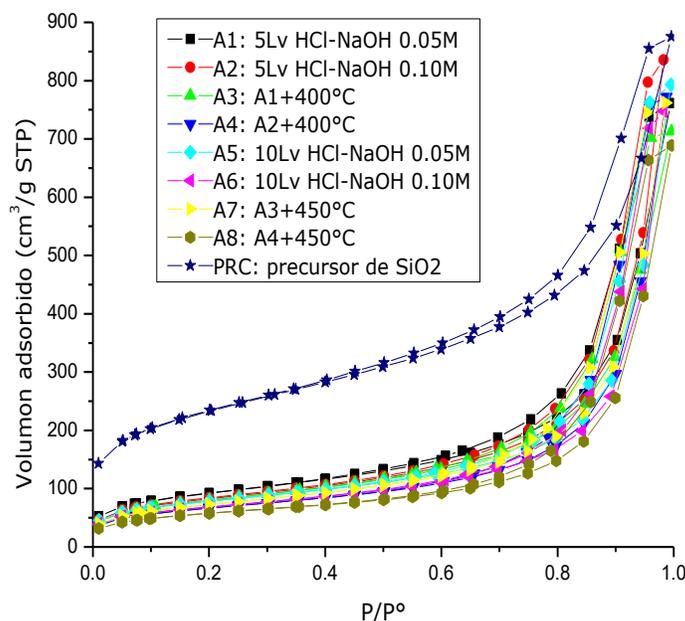
Tabla 3.2. Propiedades texturales de los experimentos realizados sobre las muestras del gel precursor de SiO_2 ; tratamientos ácido-base y térmicos.

Muestra:	A_{BET} (m^2/g)	V_{DFT} (cm^3/g)	A_{ext} (m^2/g)	D_{NLDFT} (nm)
PRC: SiO_2 Precursor	815.3	1.27	589.8	8.7
A1:HCl-NaOH 0.05M	323.1	1.10	289.0	15.6
A2:HCl-NaOH 0.10M	285.7	1.18	272.5	17.7
A3:A10M + 400°C	279.1	1.04	269.4	16.4
A4:A20M + 400°C	235.6	1.11	214.7	19.5
A5:10Lv HCl-NaOH 0.05M	273.5	1.12	242.7	18.3
A6:10Lv HCl-NaOH 0.10M	235.8	1.06	217.5	19.2
A7:A30M + 450°C	253.3	1.10	245.7	18.0
A8:A40M + 450°C	203.0	0.97	179.2	19.6
M1: [NaOH] 0.05M	194.7	0.94	167.3	19.8
M2: [NaOH] 0.10M	107.1	0.52	88.5	19.9
M3: [NaOH] 0.15M	54.3	0.20	46.4	14.0
M4: [NaOH] 0.20M	14.9	0.06	11.8	14.1
M5: [NaOH] 0.25M	7.1	0.02	5.2	11.8
M6: [NaOH] 0.30M	3.3	0.01	1.5	12.3
M7: [NaOH] 0.35M	9.5	0.03	7.2	13.9
M8: [NaOH] 0.40M	31.2	0.12	24.6	15.1

Estas propiedades fueron determinadas para áreas: por el método BET (A_{BET}) a P/P^0 de 0.05-0.35, método t para área externa (A_{ext} medida a 0.06-0.6 P/P^0). La distribución de tamaño de tamaño de poro se obtuvo por el Método NLDFT (para N_2 a 77K y para sílice considerando poros cilíndricos e isotermas de desorción) y el diámetro obtenido por este método (D_{NLDFT}) refiere a un promedio de la distribución total.

Por otra parte, las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 76K para las muestras sometidas a tratamiento, ácido-base, alcalino y tratamiento térmico, respecto a la muestra precursora de gel de SiO₂ (Gráfica 3.1 y Gráfica 3.2), denotan una tendencia general hacia la disminución del volumen de poros respecto a la muestra precursora de SiO₂. Este comportamiento se atribuye al fenómeno de lixiviación, el cual se presenta para ambos tratamientos y que; sin embargo, es más drástico para las muestras tratadas exclusivamente con solución básica con alcance de un máximo de reducción cuando se utiliza solución 0.3 M de NaOH.

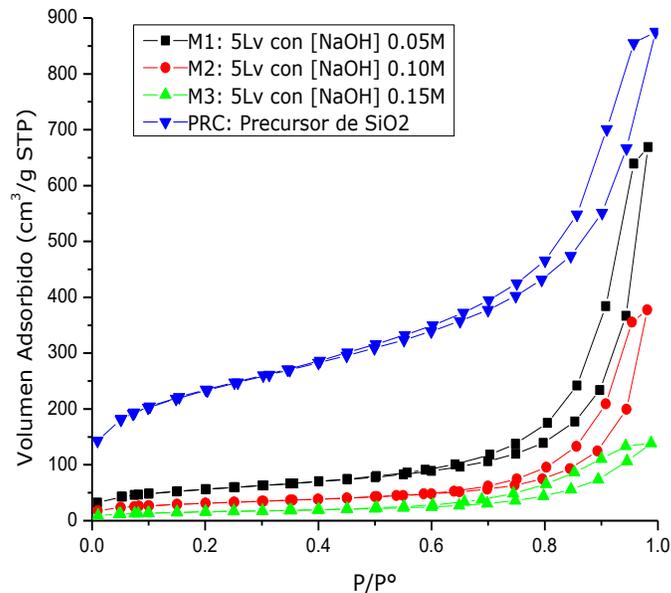
En principio, lixiviar la matriz de sílice proporciona un área superficial más homogénea y con área apreciable de mesoporos. En contraste, cuantitativamente, el impacto en disminución de área superficial de microporos e incluso de mesoporo es agresivo para geles amorfos de SiO₂ cuando los tratamientos implican lavados con soluciones más concentradas de 0.3 M NaOH.



Gráfica 3.1. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 76K de las muestras procedentes del tratamiento ácido-base y posterior tratamiento térmico.

Para el precursor de sílice se obtiene una curva con un ciclo de histéresis estrecho y con una relativa abundancia de microporos (la rodilla de la isoterma es más alta que las de las demás isothermas). Asimismo, el volumen total de poros se puede calcular con relativa facilidad para la muestra precursora pues existe un plateau a presiones relativas por arriba de 0.90. En cambio, para los substratos sometidos a los diversos tratamientos se observan

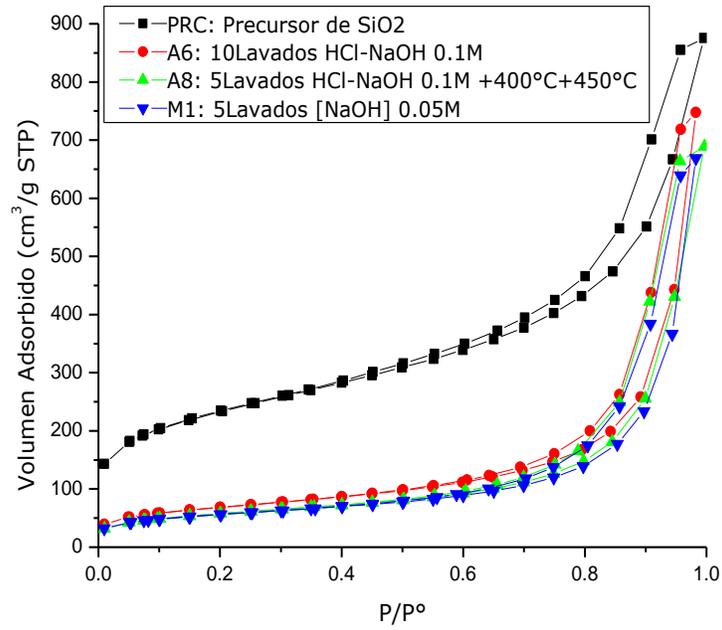
ciclos de histéresis más parecidos al Tipo H1 de la IUPAC, a excepción de los tratamientos más alcalinos por efecto de desilización (fenómeno que se da a partir de la muestra M3 y hasta la muestra M8). Estos substratos presentan ciclos de histéresis H4. Esto último hace evidente que existe una pérdida de área superficial importante por efecto de la lixiviación alcalina de SiO_2 , tal como se observa en la Gráfica 3.2.



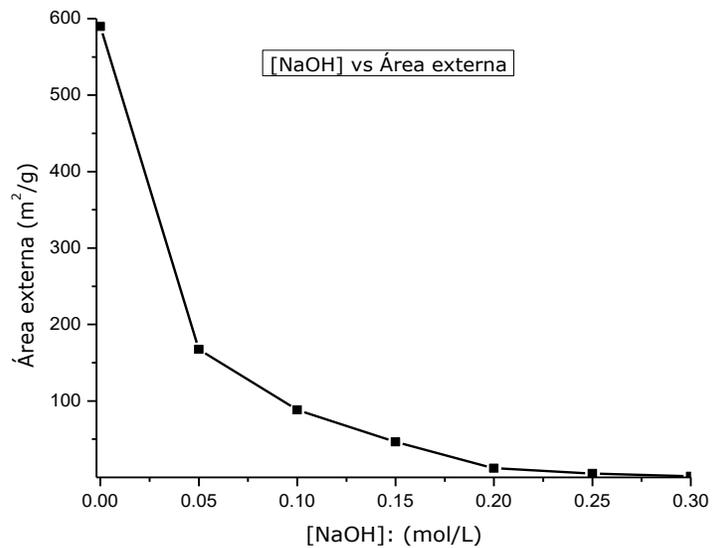
Gráfica 3.2. Isotermas de adsorción sobre las muestras resultantes del precursor sometido a tratamientos por con diferentes concentraciones de NaOH.

Los cambios más significativos en pérdida de área superficial, respecto al precursor, los sufrieron las muestras tratadas con HCl-NaOH 0.1M por 10 ciclos (A6) con 63% de pérdida de área así como la muestra calcinada por segunda vez (A8) con 70%. Sin embargo, aún con los experimentos menos agresivos de tratamiento alcalino (M1), se obtuvo una pérdida de área externa del 72%. En la Gráfica 3.3 se observan las isotermas de estos tratamientos relevantes citados.

Al tratar al precursor de SiO_2 solamente con soluciones de NaOH, se observa un intenso proceso de lixiviación de sílice. En la Gráfica 3.4, se evidencia esta aguda pérdida de área externa la cual resulta ser asintótica y con un valor mínimo al usar solución 0.3M de NaOH.

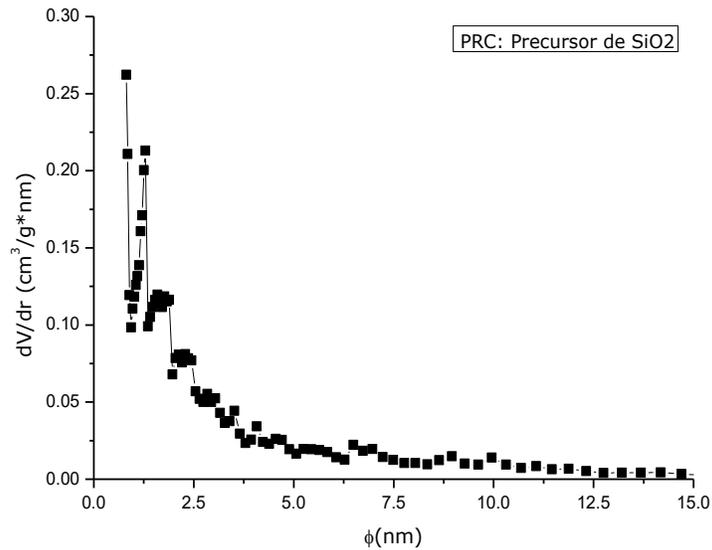


Gráfica 3.3. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 76K para los tratamientos más agresivos, después de cada prueba para el precursor de SiO₂.



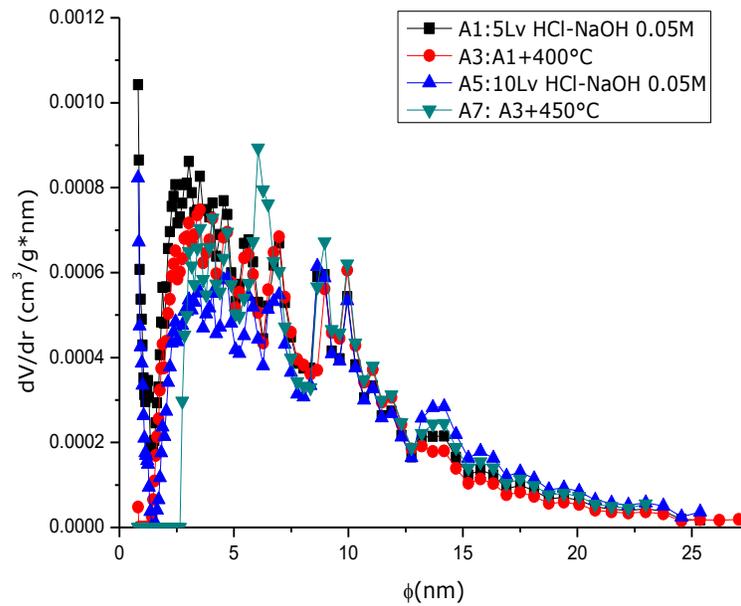
Gráfica 3.4. Pérdida de área superficial en función de la concentración de NaOH.

En cuanto a las distribuciones de tamaño de poro determinadas por el método NLDFT se muestra (ver Gráficas 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8) que para el precursor de sílice existe una población de poros de diversos tamaños, con abundantes microporos. En cambio, para las muestras procedentes de los experimentos cíclicos de tratamiento ácido-base y tratamiento de desilización alcalina, se tiene una distribución de tamaños menos sinuosa (con respecto al precursor). Sin embargo, al igual que para las curvas de adsorción se nota una ligera diferencia entre los tratamientos ácido-base y térmicos, mientras para los tratamientos alcalinos es evidente el ataque que se produce a la matriz de sílice.

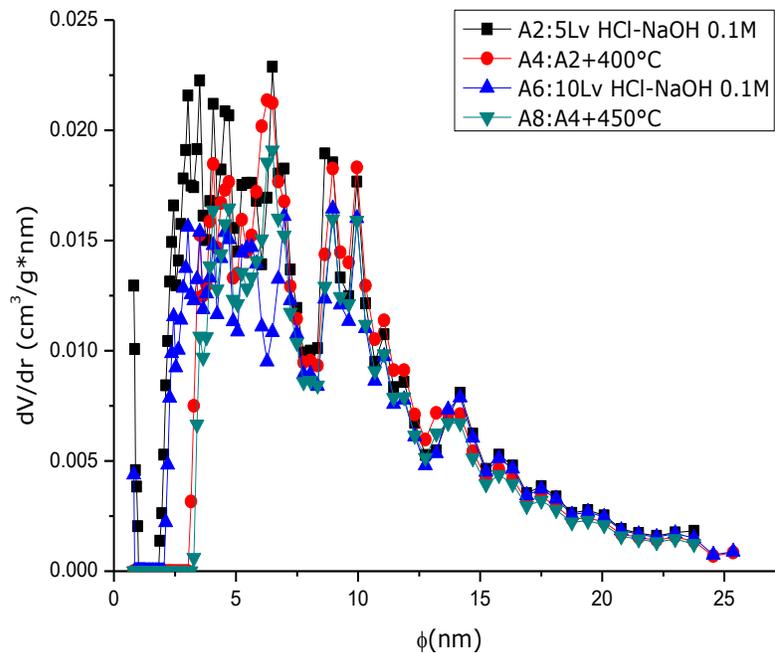


Gráfica 3.5. Distribución de tamaño de poro por el método NLDFT del vidrio precursor de SiO_2 .

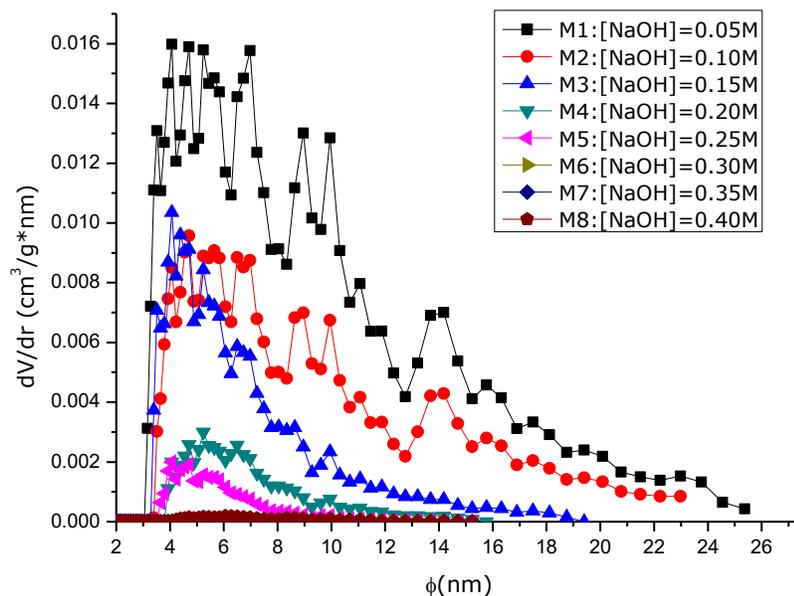
En general para todas las distribuciones de tamaño de poros correspondientes a tratamientos posteriores del xerogel de SiO_2 se aprecia que no existe una tendencia única respecto los tamaños de poro. No obstante, se obtienen intervalos de distribución con dos características en general: 1) Gráficas que tienden a tamaños de poro mayor, comparados con la distribución del gel precursor de SiO_2 , permitiendo afirmar así que los tratamientos respectivos han producido el incremento deseado de los tamaños de poro y 2) por otra parte, se han disminuido las poblaciones de microporos, generando materiales más homogéneos y con la presencia de mesoporos.



Gráfica 3.6. Distribución de tamaño de poro por el método NLDFT para muestras de SiO₂ tratadas con HCl-NaOH 0.05M.



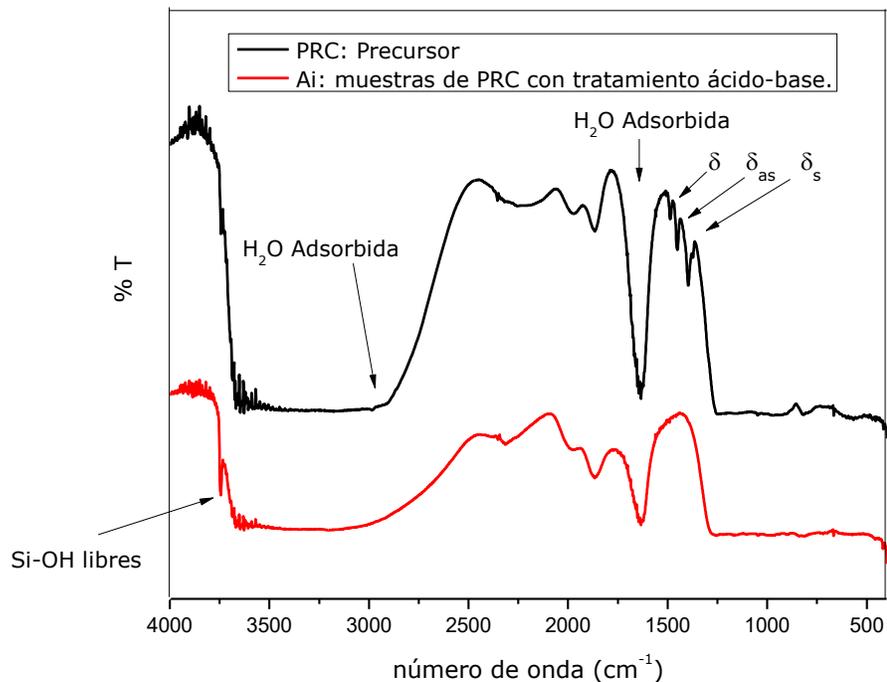
Gráfica 3.7. Distribución de tamaño de poro por el método NLDFT para muestras de SiO₂ tratadas con HCl-NaOH 0.1M.



Gráfica 3.8. Distribuciones de tamaño de poro por el método NLDFT para las muestras de precursor tratadas a diferentes concentraciones de NaOH.

Las anteriores curvas de distribución de tamaño de poro, sugieren que el tratamiento alterno con medios ácido y básico provoca la apertura de cavidades de menores dimensiones que con solo tratamiento básico. Ello quizá provocado por el cambio de medio ácido a básico. En todo caso, el medio ácido puede facilitar la pérdida de grupos alcóxi remanentes y de grupos Si-OH vía condensación, produciendo el cierre de poros o canales entre poros muy pequeños. Sin embargo, el efecto del medio básico parece ser más drástico al provocar la ruptura de enlaces Si-O-Si, al parecer preferentemente localizados en microporos, lo que genera nuevos grupos Si-OH que posteriormente se condensan en poros de mayor tamaño.

En lo referente a los espectros de espectroscopía infrarroja (FTIR) de los vidrios de SiO₂ [54-55] existen diferencias muy significativas en las señales obtenidas de los modos vibracionales en términos de los diferentes tratamientos realizados, como se puede verificar comparando la Gráfica 3.9 con la Gráfica 3.10.

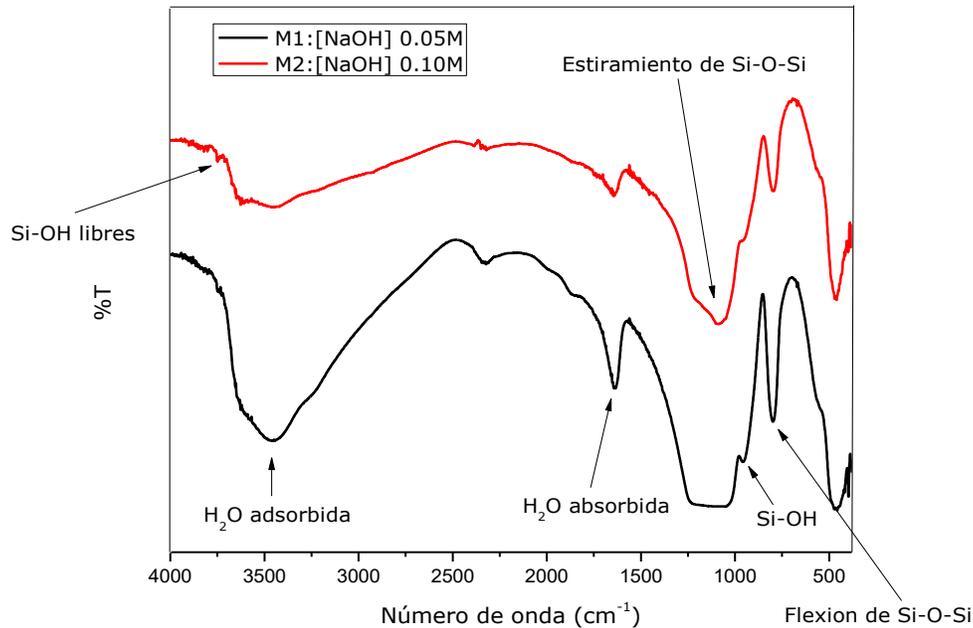


Gráfica 3.9. Espectro FT-IR del precursor (PRC) y Espectro FT-IR característico de todas las muestras tratadas con soluciones ácido-base y de muestras sometidas a tratamiento térmico.

El precursor de sílice muestra compatibilidad con los tratamientos ácido-base (ver Gráfica 3.9) ya que, en general, las señales más características aparecen en: 3750 cm^{-1} para los silanoles libres, 3690 cm^{-1} para los Si-OH aislados superficialmente, 1600 cm^{-1} para los correspondientes a la deformación de agua contenida en SiO_2 . Las anteriores bandas se observan combinadas con las bandas de agua adsorbida ($3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$). Sin embargo, el espectro de la muestra precursora, a diferencia de los espectros de las muestras con tratamientos posteriores ácido-base, presenta tres señales características típicas de torsión de los grupos C-H: $\delta = 1400\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{as} = 1451\text{ cm}^{-1}$ y $\delta_s = 1404\text{ cm}^{-1}$ asignadas a torsiones de tipo tijera, torsión debida a vibraciones asimétricas y torsión simétrica, respectivamente. Como se puede observar en la Gráfica 3.9 los espectros muestran una gran cantidad de grupos -OH y de agua fisisorbida.

Por otra parte, en lo que se refiere a los tratamientos de desilización alcalina, se obtienen espectros (ver Gráfica 3.10) que hacen evidentes las diferencias estructurales de estas muestras con los espectros de los substratos previos, y en dónde las señales características son: nuevamente las bandas de agua adsorbida ($3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) y las bandas de deformación de agua molecular (1645 cm^{-1}). Además, ahora se observan las bandas a 955 cm^{-1} ($810\text{--}950\text{ cm}^{-1}$) asignadas a enlaces Si-OH interaccionando vía puentes

de hidrógeno y modos ópticos transversales en SiO_2 de balanceo, 798 cm^{-1} que corresponden a el movimiento de flexión en el plano de los mismos grupos Si-O-Si y la señal a 1090 cm^{-1} es propia de la elongación y estiramiento de Si-O-Si.



Gráfica 3.10. Espectros infrarrojos de las muestras tratadas con soluciones alcalinas (usando KBr para hacer las pastillas).

Cabe mencionar que los materiales tratados solamente con medio alcalino presentan propiedades mecánicas muy interesantes, ya que resultan ser vidrios mucho más estables que los referentes al tratamiento ácido-base y tratamiento térmico, propiedad atribuida a la presencia de las bandas vibracionales desacopladas que muestran señales intensas y ausentes en los espectros FT-IR para las muestras con tratamiento ácido-base alternos. Por otra parte, a pesar de que las muestras con tratamiento puramente alcalino no fueron calcinadas, éstas presentan señales menos intensas respecto a la presencia de agua dentro de la matriz de sílice comparadas con los experimentos con gel de SiO_2 en medio ácido-base o incluso para algunas muestras que se sometieron a tratamiento térmico.

Es importante mencionar que a partir del tratamiento M2 en adelante; todas las muestras posteriores (las tratadas con concentraciones más altas de NaOH) presentan el mismo comportamiento que la muestra M2 para su espectro FTIR, donde la diferencia respecto a la muestra M1, es que existen ligeras deformaciones de la bandas de agua adsorbida y señales de estiramiento de los grupos Si-O-Si. Los cuales a su vez, al aumentar la agresividad de la solución de NaOH, se lixivia la sílice del gel de manera proporcional a la

concentración alcalina, obteniéndose vidrios más porosos y a su vez más estables en cuanto a resistencia mecánica.

Finalmente, al parecer el tratamiento con NaOH elimina muchos de los grupos Si-OH y promueve la condensación y formación de grupos Si-O-Si. Ello redunda en menor hidrofiliidad, adsorción de agua y señales más nítidas para los grupos Si-OH aislados y Si-O-Si.

También se realizaron imágenes de SEM, las cuales muestran la evolución de la estructura del vidrio precursor en función de algunos de los tratamientos posteriores, siendo que para el precursor se aprecia una matriz de sílice más conglomerada y con poros heterogéneos (Imagen 3.1). Por otra parte, para los tratamientos ácido-base (Imagen 3.2) se obtiene una mayor porosidad aparente con poros entre gránulos que se observan más ordenados al incrementar la cantidad de ciclos de lavados con HCl-NaOH 0.1M. Finalmente, para las muestras calcinadas, y previamente tratadas con 5 ciclos de lavados con HCl-NaOH 0.1M (Imagen 3.3), se observa el fenómeno de sinterización de la matriz porosa de SiO₂ por efecto de una segunda calcinación.

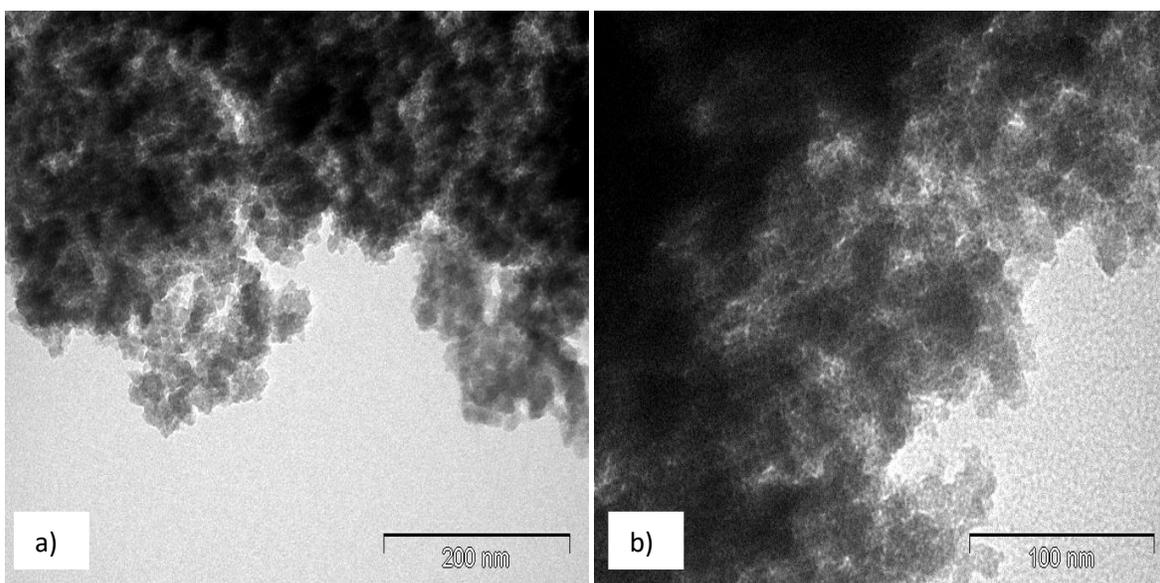


Imagen 3.1. a) Fotografía SEM de SiO₂ precursor con resolución de 200 nm y b) Fotografía SEM de SiO₂ precursor con resolución de 100 nm.

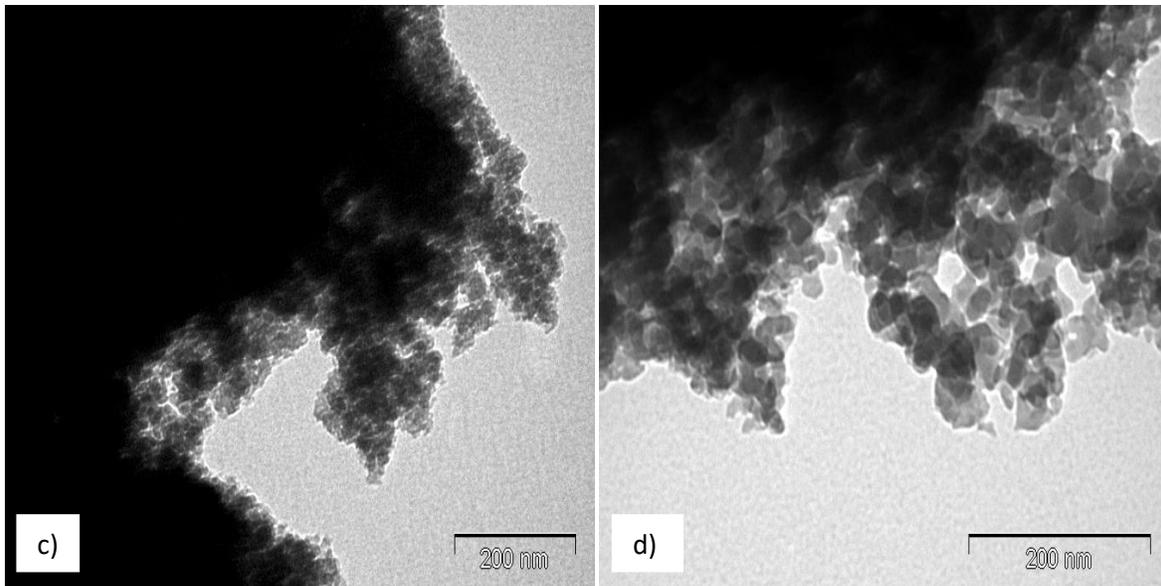


Imagen 3.2. c) Fotografía SEM de precursor de sílice con 5 lavados con HCl-NaOH 0.1M (muestra A2) y d) fotografía del precursor de sílice con 10 lavados con HCl-NaOH 0.1M (muestra A6).

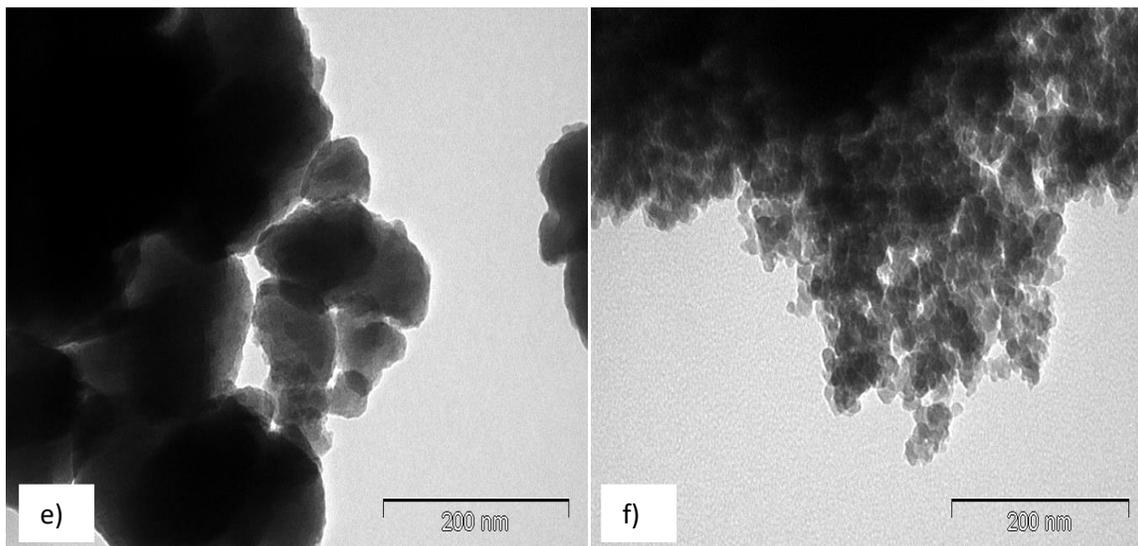


Imagen 3.3. e) Fotografía SEM del precursor de sílice con 5 lavados en HCl-NaOH 0.1M y calcinada a 400°C durante 4 días (muestra A4) y f) fotografía SEM del precursor de sílice con 5 lavados de HCl-NaOH 0.1M, calcinado a 400°C durante 4 días y con una segunda calcinación a 450°C por 4 días (muestra A8).

Con la finalidad de resumir los efectos de pérdida de área externa acaecida después de cada tratamiento, respecto al precursor de SiO_2 , se construyó la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Pérdida porcentual de área externa (A_{ext}) en términos del precursor.

Muestra:	%Pérdida de A_{ext}
PRC: Precursor	referencia
A1: HCl-NaOH 0.05M	51
A2: HCl-NaOH 0.10M	54
A3: A10M + 400°C	54
A4: A20M + 400°C	64
A5: 10Lv HCl-NaOH 0.05M	59
A6: 10Lv HCl-NaOH 0.10M	63
A7: A30M + 450°C	58
A8: A40M + 450°C	70
M1: NaOH 0.05M	72
M2: NaOH 0.10M	85
M3: NaOH 0.15M	92
M4: NaOH 0.20M	98
M5: NaOH 0.25M	99
M6: NaOH 0.30M	99
M7: NaOH 0.35M	99
M8: NaOH 0.40M	96

Para la Tabla previa, es evidente que los efectos más agresivos relacionados con los tratamientos ácido-base y térmico resultan ser comparables con aquellos derivados del tratamiento alcalino más suave al que fueron expuestas las muestras de SiO_2 .

3.4. Conclusiones

Existe una tendencia general de pérdida de área superficial en función del medio de tratamiento (ácido-base, o alcalino), a excepción de los tratamientos más agresivos con lavados con NaOH concentrada. En particular, se observó una pérdida de área superficial: $A4 < A8 < M1-M8$ poniendo en evidencia que el tratamiento por efecto de desilización es el más agresivo, ya que al incrementar la concentración de NaOH se observa una pérdida de área superficial externa drástica e incluso asintótica hacia cero (ver Gráfica 3.4).

Todos los tratamientos eliminan parcialmente los microporos, en diferentes cantidades, y concomitantemente aumentan el diámetro medio de poros y disminuyen el área superficial, obteniéndose ciclos de histéresis del Tipo H1 en lugar de ciclos de histéresis Tipo H2 propios de los vidrios porosos de SiO_2 precursores. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración del NaOH los ciclos de histéresis pasan finalmente a ser más bien del tipo H4 en vez de los tipos H1 y H2 (Ver Figura 2.2.1).

Existen patrones de señales distintas en los espectros FTIR para los vidrios SiO₂ lavados con ácido-base, respecto a los tratados por efecto de desilización alcalina, respaldando así las diferencias estructurales encontradas. Mientras los tratamientos térmicos posteriores a la síntesis del precursor de SiO₂, reducen el tamaño de los poros debido a la creación de una fase sinterizada; la hidrólisis en medio ácido-base o puramente alcalino modifica el añejado, siendo que las muestras A1-A8 (tratamientos alternados ácido-base) son menos resistentes a la ruptura que las muestras M1-M8 (tratamientos alcalinos). La destacada estabilidad mecánica que presentan las muestra de gel de SiO₂ expuestas a tratamientos alcalinos (Mi), respecto a los xerogeles sometidos a medios alternos ácido y base (Ai) sugiere ser atribuida a que el medio alcalino, además de lixiviar sílice, elimina grupos Si-OH superficiales, promoviendo la formación de grupos Si-O-Si. Mientras que tratar al gel precursor de SiO₂ con medios alternos de ácido-base, se observa gran cantidad de grupos -OH y agua fisorbida. Esto indica que las muestras de SiO₂ tratadas con medios ácido-base son hidrofílicas, mientras que las muestras que solo fueron sometidas a tratamientos alcalinos resultan ser menos afines a agua absorbida y en consecuencia más rígidas y cuya estabilidad sugiere ser atribuya a las bandas asignadas a enlaces Si-OH interaccionando vía puentes de hidrógeno a 955 cm⁻¹ (810 -950 cm⁻¹) y la señal a 1090 cm⁻¹ es propia de la elongación y estiramiento de Si-O-Si las cuales no están presentes para los espectros FTIR de las muestra tratadas con ácido-base (como se puede verificar en las gráficas 3.9 y 3.10).

Capítulo 4: Propiedades Texturales de SBA-15 Funcionalizada con 3-Aminopropiltriétoxissilano (APTES) y 4-(Piridin 3il)Benzaldehído (4PyB) y Determinación de Calores Isostéricos de Adsorción de CO₂

En los procesos industriales se emplean soluciones de aminas líquidas para capturar CO₂ [58], sin embargo, algunas de las desventajas más frecuentes al usarlas incluyen: (i) costos de regeneración altos, (ii) problemas de toxicidad y (iii) efectos de corrosión significativos. Por lo tanto, se ha recurrido a la implementación de medios porosos modificados en su superficie con grupos funcionales, que contengan aminas, para una mejor captura de CO₂. La finalidad es explorar otra alternativa que contrarreste los problemas mencionados en los procesos industriales y que no causen un impacto ambiental importante. Una apropiada captura de CO₂ debe satisfacer las siguientes características: bajo costo, alta selectiva hacia la adsorción de CO₂, un soporte térmicamente, químicamente estable y también debe ser funcional después de numerosos ciclos de regeneración.

Debido a la importancia de incorporar compuestos orgánicos que posean grupos amino a la estructura porosa de sólidos adsorbentes para retener CO₂ selectivamente es importante mencionar los procesos químicos involucrados.

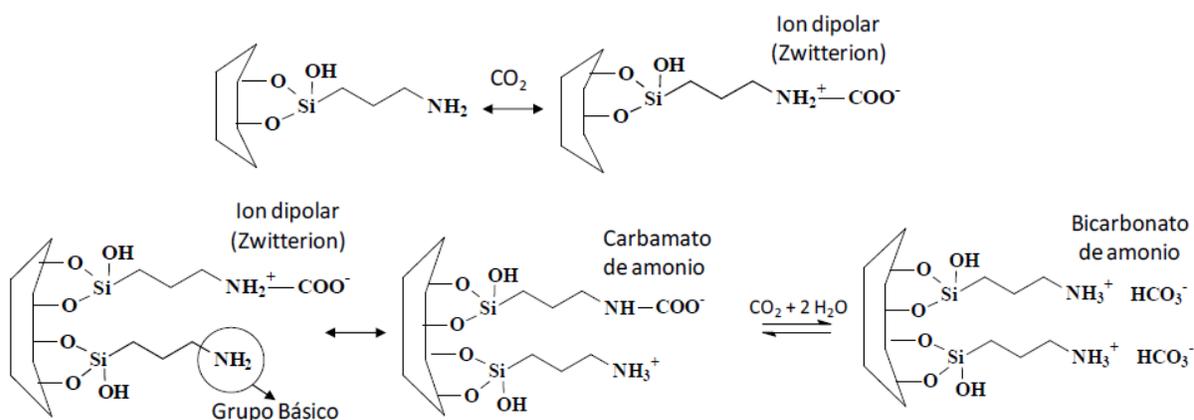


Figura 4.1: captura de CO₂ por parte de sólidos adsorbentes que contienen grupos aminos Ref [59].

La interacción entre los grupos superficiales básicos y las moléculas ácidas de CO₂ da lugar a la formación de especies de carbamato amónico en condiciones anhidras y de especies de bicarbonato de amonio en presencia de agua (Figura 4.1). La especie carbamato se produce a partir de un ion dipolar, zwitterión, previamente formado, que reacciona con algún grupo básico presente en el medio, generalmente un grupo amino. La inmovilización de los grupos amino sobre un soporte sólido evita el proceso de desorción del adsorbato,

incrementándose la estabilidad térmica de los adsorbentes, cuya regeneración puede llevarse a cabo a temperatura moderada (50-100 °C) ya que la formación de carbamato o bicarbonato es reversible, obteniéndose CO₂ puro y el adsorbente regenerado.

Se han realizado estudios sobre adsorción de CO₂ empleando diversos soportes mesoporosos de sílice, variando las moléculas de aminas y empleando diferentes métodos de funcionalización ya que éstos se puede llevar a cabo por medio de: (i) funcionalización en un paso durante la síntesis del medio poroso [60], (ii) el método de anclaje posterior a la síntesis [61] y (iii) el método de impregnación [62]. No obstante, en este trabajo de tesis se empleó como soporte el sólido modelo SBA15 prístino, cuyo medio poroso posteriormente se modificó por el método de anclaje químico con las especies de APTES solo o APTES con 4-(Piridin 3il)Benzaldehído (4PyB). La finalidad de establecer estas condiciones es propiciar el desarrollo de un medio poroso ordenado y de gran área superficial para generar sitios activos específicos que reaccionen con los alcóxidos funcionalizados con grupos aminos propuestos y así explorar la eficiencia de los sólidos resultantes en la captura de CO₂.

4.1 Objetivos generales:

Estudiar la capacidad de sólidos SBA-15 funcionalizados en su superficie con moléculas de APTES y 4PyB para adsorber CO₂ a diferentes temperaturas; Evaluar los calores isostéricos de adsorción de CO₂, calculados a partir de un conjunto de isotermas de adsorción obtenidas a diferentes temperaturas mediante la ecuación de Clausius Clapeyron, con el fin de adquirir información sobre las características energéticas de la superficie del adsorbente.

4.1.1 Objetivos particulares:

- Realizar la síntesis de los sólidos mesoporosos modelo SBA-15 por el procedimiento típico de ahormado sol-gel.
- Activar la superficie de SBA-15 mediante tratamiento térmico para remover el agua fisisorbida y proseguir con la funcionalización del sustrato.
- Funcionalizar el sólido SBA-15 empleando alternativas adecuadas para anclar (*i.e.* unir químicamente) a los grupos superficiales silanol de éste, las moléculas deseadas. Se propone para ello el alcóxido aminopropiltetraetoxisilano (APTES) solo o combinado con 4-(Piridin-3il) benzaldehído (4PyB).
- Caracterizar a los sólidos mesoporos durante las distintas etapas de su síntesis, funcionalización y su evolución a través de varias alternativas experimentales.

- Determinar las propiedades texturales más importantes que caractericen a cada material obtenido antes y después del anclaje químico de APTES y 4PyB.
- Estimar los calores isostéricos de adsorción de CO₂ a partir de las isotermas de adsorción realizadas a diferentes temperaturas para los sólidos de interés. Determinar las características energéticas del adsorbente para establecer una ruta más adecuada a seguir para sintetizar y funcionalizar los substratos seleccionados en términos de la eficiencia de adsorción de CO₂.

4.2. Metodología experimental

Síntesis de sílice SBA-15: 1.52 g de tensoactivo Pluronic P123 (BASF) se disuelven en 47.5 mL de HCl 2.0M, posteriormente se transfieren a un matraz bola de 100 mL. Esta mezcla se lleva a 50°C por medio de una mantilla de calentamiento y enseguida se agregan, gota a gota, 3.7 mL de TEOS bajo agitación magnética vigorosa. Al terminar la adición, el sistema se sella herméticamente, se disminuye la velocidad de agitación y se mantiene en esas condiciones durante 24 h. Transcurrido este tiempo, el sistema se lleva a 80 °C por 48 h sin agitación. El sólido resultante se filtra, se lava con agua destilada y después se mantiene en etanol por 14h. De nuevo se filtra, se lava y se deja secar a temperatura ambiente, a 60 °C y a 100°C durante 24 h a cada una de estas temperaturas. Finalmente, el sólido se calcina a 500°C durante 6 h mediante una rampa de temperatura de 1°C/min.

Funcionalización de SBA-15:

En esta etapa experimental se sugirieron dos rutas para inmovilizar covalentemente a la molécula 4PyB y se modifica químicamente la superficie de los sólidos mesoporos bajo las siguientes alternativas:

Ruta 1: para activar el material mesoporoso y remover el agua fisisorbida, 0.2 g de SBA-15 se llevan a 200 °C bajo vacío en un tubo Schlenk durante 2h. A este sólido mesoporoso calcinado y activado previamente, se le agregan 10mL de tolueno anhidro, agitando la mezcla durante 15min. Posteriormente, se agrega 1mL de APTES. La mezcla permanece en reflujo durante 24 h bajo una atmósfera de nitrógeno. El sólido funcionalizado se filtra, se lava con dietiléter y se deja secar a temperatura ambiente (durante 3 días). El material obtenido se denomina **MFR1A** (rendimiento de 0.29 g).

Posteriormente en un matraz bola se agregan 0.2 g de MFR1A y 0.10 g de 4PyB en 8mL de etanol anhidro. La reacción se lleva a cabo durante 24 h en baño María a 50 °C, bajo atmosfera de nitrógeno. El sólido resultante es filtrado y lavado con acetona. Finalmente, se deja secar a temperatura ambiente. Para referirnos a esta síntesis indicamos la etiqueta **MFR1B** cuyo sistema de reacción se observa en la Figura 4.2.

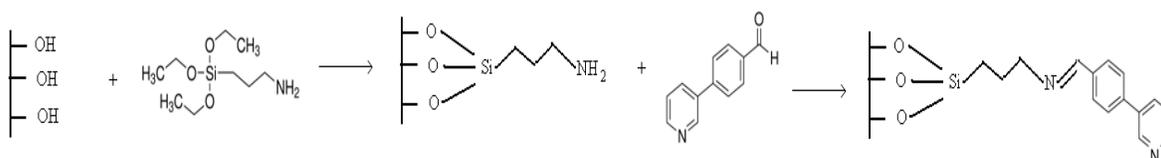


Figura 4.2: Esquema de reacción de la síntesis realizada por la Ruta 1 para funcionalizar SBA15 con APTES y 4PyB (MFR1B).

Ruta 2: En esta síntesis se prepara previamente el complejo de APTES con 4PyB empleando una relación molar 1:1 APTES: 4PyB en un sistema herméticamente sellado bajo atmósfera de nitrógeno de la siguiente manera; 0.1 g de 4PyB se adicionan a 0.15 mL de APTES en 8 mL de etanol anhidro para obtener el compuesto intermediario **(APTES)4PyB**. La mezcla se deja agitar 24h en baño María a 50°C, después de este tiempo, la solución permanece en vacío. Finalmente, se obtiene un líquido amarillento, el cual se protege de la luz dentro de un vial sellado. El sólido se caracteriza por FTIR. Este complejo se utiliza sin purificar.

Posteriormente en un tubo Schlenk, 0.2 g de SBA-15 previamente activada, y la totalidad del líquido amarillento, obtenido en el paso anterior e indicado como **(APTES)4PyB** se llevan a reflujo bajo atmosfera de nitrógeno, añadiendo 8 mL de tolueno anhidro, durante 24 h. Mediante este proceso se lleva a cabo el intercambio de grupos silanoles de la superficie de la sílice con los grupos etoxi del **(APTES)4PyB**, como se ejemplifica en la Figura 4.3. El sólido resultante se filtra, se lava con acetona y finalmente se deja secar a temperatura ambiente refiriendo a este sustrato como **MFR2**.

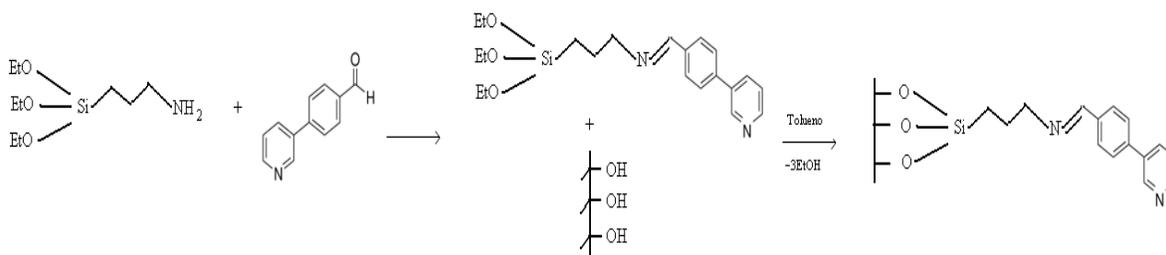


Figura 4.3: esquema de reacción para la funcionalización de SBA-15 con APTES y 4PyB por la Ruta 2 (MFR2).

4.3 Técnicas de caracterización

Los sólidos mesoporosos fueron caracterizados con alguno o varios de los siguientes instrumentos: Difractómetro de Rayos X equipo Siemens D-500 Kristalloflex con radiación $\text{CuK}\alpha$ cuya longitud de onda es $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$; Espectrómetro FT-IR Varian 660-IR; Instrumento de adsorción automático volumétrico Micromeritics ASAP 2020. y/o Instrumento de adsorción Quantachrome AUTOSORB-1LC y Espectrómetro UV-Vis Varian Cary 300.

4.4 Caracterización de los sólidos obtenidos

Estos materiales constan de cuatro sólidos de interés siendo estos: SBA-15, dos materiales obtenidos por la *Ruta 1* (MFR1A, MFR1B) y uno obtenido por la *Ruta 2* (MFR2). Donde en principio la Ruta 1 y Ruta 2 convergen en el mismo sólido doblemente funcionalizado de SBA15 con APTES y 4PyB. Sin embargo, se desea averiguar cuál de ambos métodos de anclaje de las especies propuestas es el más adecuado, para una buena captura de CO_2 . Por lo tanto, cada material obtenido requiere ser estudiado en un apartado particular en términos de sus propiedades resultantes.

4.5 Resultados y discusiones

4.5.1. SBA15 prístina

DRX: Una de las prioridades en términos de caracterización de materiales es identificar si el analito, en este caso particular el medio poroso SBA15 prístino, consta de la estructura hexagonal deseada, para lo cual en primera estancia se recurrió a la técnica DRX cuyo Difractograma se muestra en la Figura 4.4.

Este Difractograma de Rayos X muestra la señal correspondiente al plano (100), indicado que el sólido consta de una matriz sólida con mesoestructura en forma hexagonal. La distancia interplanar, d_{100} , se obtiene de la Ecuación de Bragg (Ecuación 2.6.1), la cual nos permite determinar el tamaño de poro, W_d empleando la Ecuación 4.5.1.

$$W_d = 1.213d_{100} \left(\frac{\rho V_p}{1 + \rho V_p} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 4.5.1}$$

Con 1.213 como una constante geométrica relacionada con poros de sección circular y empaquetamiento hexagonal, d_{100} es la distancia interplanar entre centros de poros calculada por la ley de Bragg, ρ es la densidad de sílice amorfa (2.2 g/cm^3) y V_p es el

volumen total de poros. A su vez, es posible determinar la distancia entre centros de los poros (a), mediante la siguiente expresión (Ecuación 4.5.2):

$$a = \left(\frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \right) \quad \text{Ecuación 4.5.2}$$

Otro parámetro consecutivo y relevante es el espesor de las paredes del poro (t_w), y es calculado a partir de la distancia interplanar a y del tamaño de poro W_d , como se muestra en la Ecuación 4.5.3.

$$t_w = \frac{a - W_d}{2} \quad \text{Ecuación 4.5.3}$$

Bajo los principios de difracción de rayos X y sus ecuaciones respectivas, mencionadas previamente se estimaron los parámetros propios para SBA-15 como a continuación se muestra en la Figura 4.4 y la Tabla 4.1.

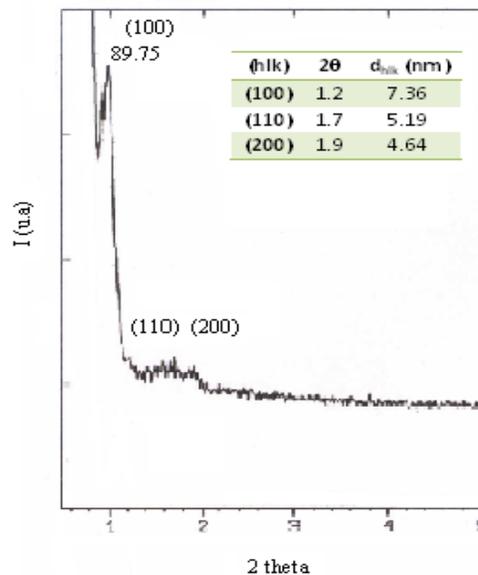


Figura 4.4: Difractograma de rayos X para SBA15 y valores de los parámetros de red.

Los parámetros obtenidos en la Tabla 4.1 se determinaron para la muestra de SBA-15 calcinada, después del proceso de síntesis.

d_{100} (nm)	W_d (nm)	a (nm)	t_w (nm)
7.36	7.18	8.50	0.66

d_{100} distancia interplanar, W_d diámetro de poro, a distancia entre los centros de poros y t_w el espesor de las paredes.

FTIR: otro aspecto de interés es argumentar la importancia de calentar y activar al sólido de SBA-15 previamente a su funcionalización superficial. Para esto se realizó un estudio de FTIR para tres muestras de SBA-15 a diferentes etapas de su preparación para su eventual funcionalización. Estos sustratos constan de una muestra de SBA-15 sin calentar (*SBA15sc*), otra del sólido calcinado a 500 °C (*SBA15c*) y una más que fue calcinada y activada empleando vacío a temperatura (200 °C), como ya se ha mencionado en la parte experimental, (*SBA15*). En los espectros FTIR correspondientes, podemos observar en la Figura 4.5 la eliminación total del tensioactivo P123, así como las bandas vibracionales características de los grupos silanol.

Para la muestra sin calentar, los intervalos de número de onda comprendidos entre 3000-2800 y entre 1500-1350 cm^{-1} , así como la banda a 1720 cm^{-1} adyacente a las señales de agua molecular, son bandas atribuidas a los modos de alargamiento y flexión del enlace C-H provenientes del tensioactivo presente en el sólido poroso *SBA15sc*. Como se puede observar de la Figura 4.5, estas bandas se eliminan calcinando a 500°C.

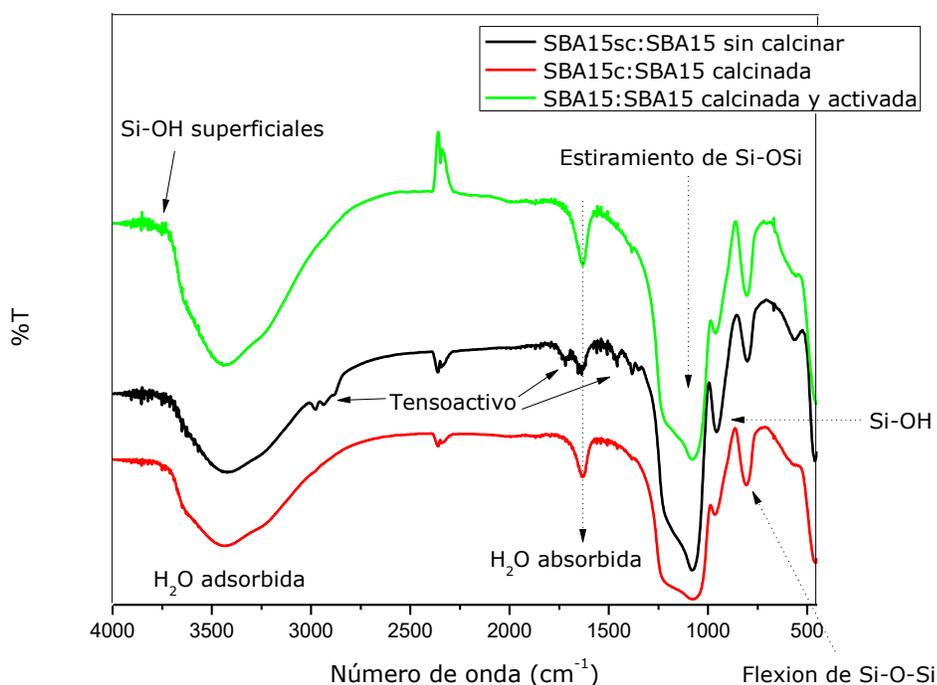


Figura 4.5: Espectros FTIR para las muestras SBA15 sc, SBA15c y SBA15.

En estos espectros también se observa una banda ancha, alrededor de 3500 cm^{-1} , típica de vibraciones de alargamiento del enlace OH de los grupos silanol (Si-OH) y probablemente, también del agua que está ocluida en el sólido. No obstante existen señales en común para los tres espectros FTIR, las cuales se atribuyen a bandas vibracionales características de sólidos de silicio (indicadas con líneas punteas en la Figura 4.5): a 1640 cm^{-1} aparece

una banda correspondiente a la vibración de flexión del enlace OH. En el intervalo de 950 a 1300 cm^{-1} se observa una banda con dos hombros, a la derecha un hombro en 950 cm^{-1} asignado a vibraciones de Si-OH y a la izquierda el hombro más pronunciado y ancho correspondiente a movimientos de estiramiento asimétricos de Si-O-Si. Mientras que mientras que las bandas observadas en 800 cm^{-1} se deben a vibraciones de flexión de los enlaces Si-O-Si.

Finalmente, en el espectro FTIR para SBA-15 activada (SBA15), se puede observar que la banda atribuida al agua fisisorbida es más estrecha; el espectro también parece ser menos sinuoso que los otros dos espectros y se observa un pequeño hombro en 3750 cm^{-1} que corresponde a Si-OH libres (debe ser una banda poco intensa). Por lo tanto, la activación de la sílice, por efecto de temperatura y vacío, proporciona una superficie prístina y adecuada para una consecutiva funcionalización del sólido poroso, donde los grupos silanol son los responsables de que se lleve a cabo la modificación de la superficie mesoporosa.

Otro aspecto importante que se examinó para SBA-15 sin calcinar (SBA15sc), es el efecto de la temperatura de calcinación para asegurar que el surfactante empleado como medio ahormante ha sido removido totalmente de la estructura porosa.

Análisis termogravimétrico: se realizaron análisis termogravimétrico (TGA) y análisis termogravimétrico diferencial (DTG) como se muestran en la Figura 4.6, respectivamente.

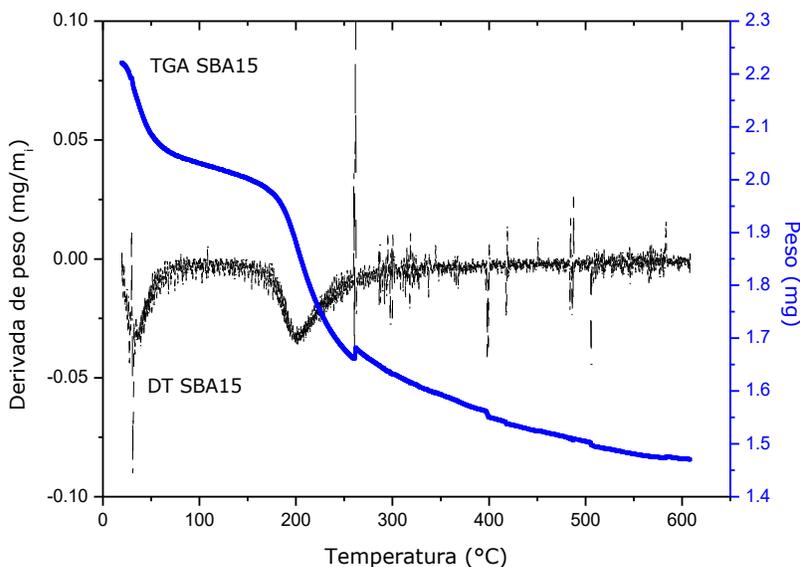


Figura 4.6: análisis térmico de la muestra de SBA15sc.

Ambas curvas (DTA y TGA) nos proporcionan información coherente entre sí; por una parte el estudio de TGA nos indica la pérdida de masa como función de la temperatura, por otra parte el análisis DTA enfatiza los cambios, en este caso, exotérmicos más relevantes durante el seguimiento de la muestra de *SBA15sc* sometida al tratamiento térmico. Así que de manera integral es posible afirmar que existen dos etapas críticas de pérdida de peso; una a 60 °C que se asume corresponde a la evaporación del solvente contenido en la muestra *SBA15sc* y una pérdida a 260 °C que se atribuye a la remoción de los grupos orgánicos del surfactante Pluronic P123. La pendiente de la curva de TGA en el intervalo de 60 a 180 °C se atribuye a la evaporación de agua fisisorbida en el sólido. Además, la pérdida de masa total es del 34% del peso inicial lo que indica que se ha removido tanto el solvente como el agua que poseía la muestra, pero también representa la pérdida de peso del surfactante, lo cual generó el medio poroso prístino del sólido *SBA15*.

Adsorción de Nitrógeno: en esta parte experimental se determinó de manera análoga a DRX, la estructura del sólido poroso sintetizado, empleando en este caso la comparación de la isoterma correspondiente con las curvas modelo propuestas por la IUPAC (Figura 2.2.1). Lo anterior sirve para tener idea del tipo de poros que presenta la muestra, así como también a partir del ciclo de histeresis obtenido, determinar la distribución de tamaño de poro que gobierna a este sólido. Los parámetros obtenidos de este análisis textural, están documentados en el capítulo 2 y se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Parámetros texturales del sólido mesoporoso *SBA15* prístino obtenidos por adsorción de N_2 a 76K.

A_{BET} (m ² /g)	A_{ext} (m ² /g)	A_{micro} (m ² /g)	V_{micr} (cm ³ /g)	D_{poro} (nm) DFT	V_{total} (cm ³ /g)
762.5	446.4	316.1	0.1483	7.03	0.834

A_{BET} área BET calculada de 0.05 a 0.3 P/°P, A_{ext} , área externa, A_{micro} área de microporo, V_{micro} volumen de microporo calculados por el método t de 0.06 a 0.6 P/°P, D_{poro} el diámetro de poro calculado por el método NLDFT para la rama de desorción suponiendo poros cilíndricos y V_{total} es el volumen total de poros calculado a P/°P =0.95.

La tabla 4.2 pone en evidencia que el substrato *SBA-15* prístino es un sólido con área superficial apreciable; sin embargo, este sólido presenta, asimismo, una proporción significativa de área de microporos. Estos parámetros texturales también nos permiten afirmar que existe una buena concordancia entre los diámetros de poro obtenidos por la técnica de DRX, y los determinados mediante análisis de adsorción de N_2 , cuyos valores respectivos son de 7.18 nm y 7.03 nm los cuales presentan una muy alta similitud. Por otra parte, la isoterma de adsorción (Figura 4.7) nos confirma a simple vista que se trata de una isoterma tipo IV con ciclo de histeresis H1, característico de poros cilíndricos independientes.

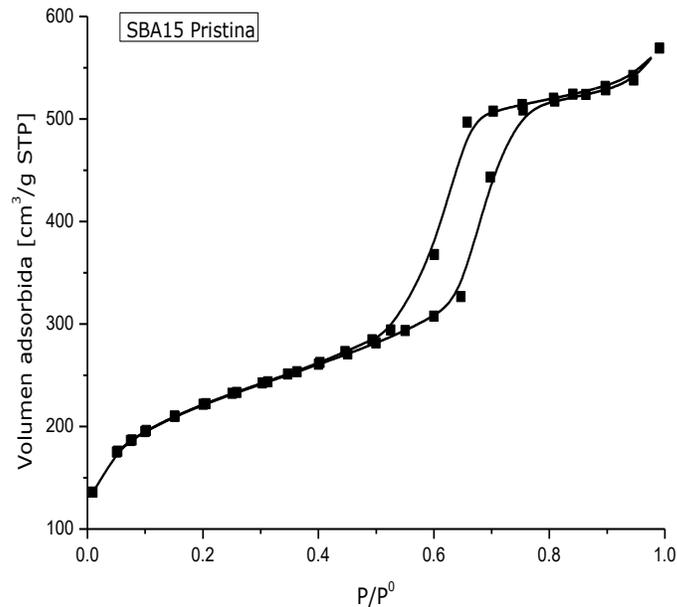


Figura 4.7: Ciclo de histéresis de SBA-15 prístina, obtenida mediante adsorción y desorción de Nitrógeno líquido a 76 K. Previamente al análisis, la muestra fue desgasificada a 125 °C bajo alto vacío durante 12 h.

El ciclo de histéresis describe modelos independientes para la curva de adsorción y para la curva de desorción. Empleando la curva de adsorción se exploran los procesos de condensación que son asociados con un estado metaestable del fluido, donde el límite de estabilidad es alcanzado cuando el fluido condensa espontáneamente dentro del poro. Por otra parte, la curva de desorción refleja el equilibrio gas-líquido en la fase de transición. De tal forma que, cuando se trata de un material con estructura ordenada es más realista emplear la curva de desorción para estimar la distribución de tamaños de poros ya que se asume que, en este caso, los poros tienen longitud finita y el adsorbato evaporado desaloja el volumen ocupado dentro del poro con geometría definida, en cuyo caso no se presentan estos fenómenos de metaestabilidad.

Es apropiado también mencionar que para la muestra SBA-15 prístina se determinaron las distribuciones de tamaños de poro empleando tanto la curva de adsorción y la curva de desorción (Figura 4.8). Ambas curvas coinciden y hacen evidente la presencia de microporos, afirmandose así los resultados mostrados en la Tabla 4.2. Sin embargo, entre ambas curvas, también existen algunas discrepancias menores en la región de mesoporos ya que para la curva de desorción se observan tres modas apreciables, en contraste con la curva de adsorción que sólo presenta dos poblaciones significativas de tamaños de poro. Esto indica que la concordancia entre ambas curvas no es total ya que existe un margen

de diferencia de 0.3 nm para el tamaño de poro estadísticamente asignado como moda. No obstante, para estimar el diámetro de poro (ϕ) se empleará la distribución de tamaño de poro generado por la curva de desorción o de equilibrio ya que, como se ha mencionado recientemente; cuando se tiene un material con estructura porosa definida es apropiado referirnos a estado de equilibrio, lo cual evita fenómenos de metaestabilidad asociados a ligeras discrepancias al enriquecer de fase condensada a los poros de distintas magnitudes.

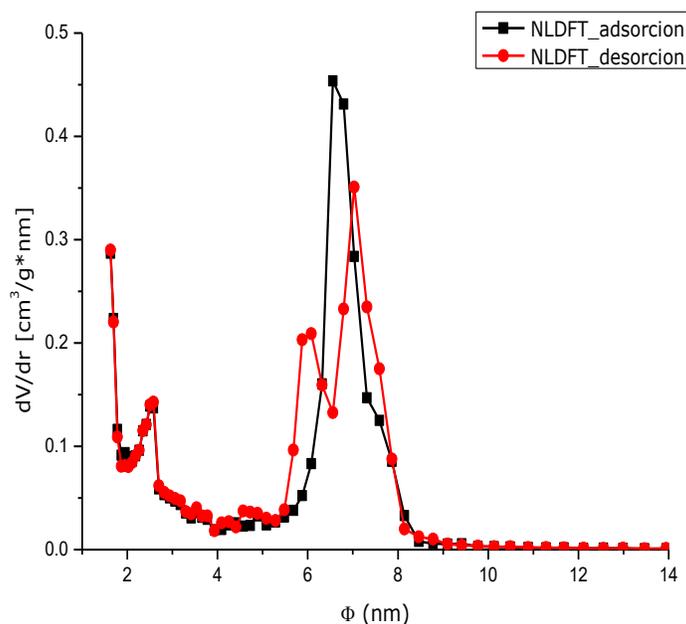


Figura 4.8: Distribución de tamaño de poro calculada por el método NLDFT modelando poros cilindricos para adsorción de Nitrógeno a 77 K. La curva de adsorción se indica con la línea negra y distribución de tamaño de poro para la curva de equilibrio esta representada por la línea roja.

Una vez que se realizaron todas las caracterizaciones anteriores, finalmente se obtuvieron imágenes de TEM para SBA-15 prístina.

Microscopía de transmisión electrónica (TEM):

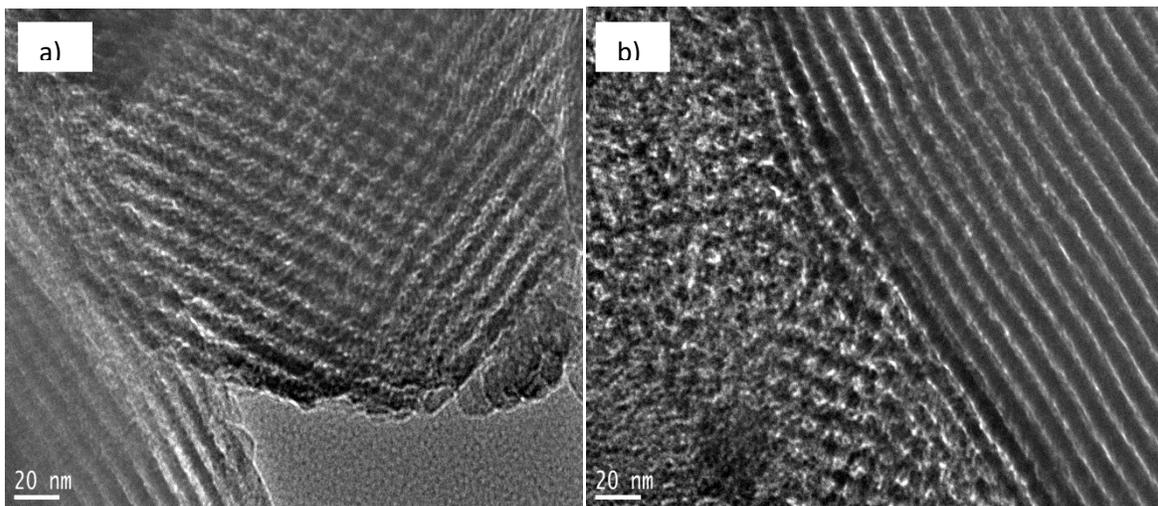


Imagen 4.1: a) Fotografía TEM para SBA-15 prístina desde una vista frontal y b) Fotografía de TEM para SBA-15 prístina desde una vista trasversal.

La imagen 4.1 respalda y confirma los resultados previos respecto de la formación de cavidades ordenadas y de diámetro regular, pese a que el sólido SBA-15 aquí sintetizado posee algunos microporos, se observa predominantemente la formación de poros cilindros.

Ahora bien, las caracterizaciones realizadas previamente nos proporcionan información de la estructura del sólido SBA-15 prístino, así como de sus propiedades texturales. Por lo tanto, la siguiente etapa consta de probar y argumentar las características del sólido mesoporoso funcionalizado que se ha confirmado se ajusta a SBA-15 de referencia, a pesar de presentar una cierta área de microporos.

4.5.2 Funcionalización de SBA-15 prístina

Para examinar si realmente las moléculas deseadas (*APTES* y *4PyB*) han sido enlazadas covalentemente a los grupos silanol superficiales del sólido poroso SBA-15 se realizaron las siguientes caracterizaciones.

FTIR: los espectros mostrados en la Figura 4.9 indican algunas bandas en común y otras que son diferentes en términos de las especies presentes en cada sólido analizado aquí, los cuales comprenden los cuatro especímenes de interés; SBA-15 prístina, SBA-15 funcionalizada por la Ruta 1 (dos pasos correspondientes a dos sólidos de análisis) y SBA-15 funcionalizada por la Ruta 2.

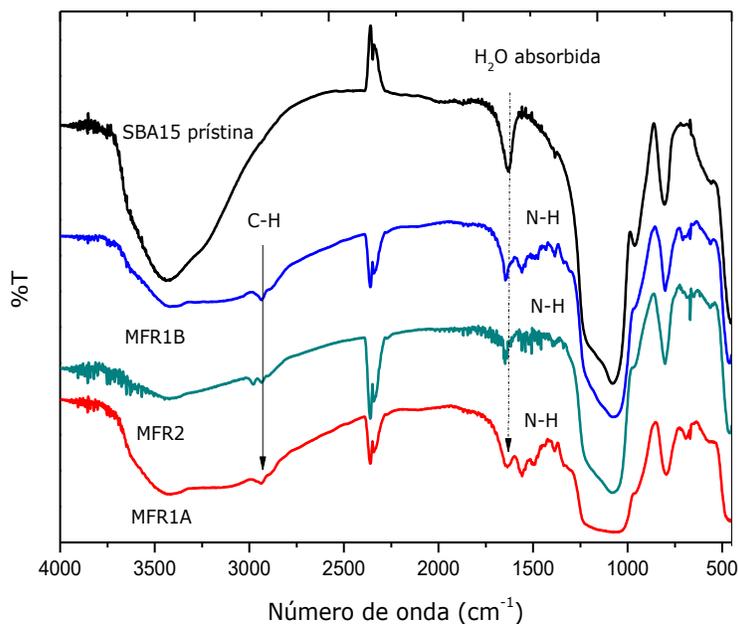


Figura 4.9: Espectro FTIR de los sólidos de SBA-15 funcionalizados con APTES y 4PyB por las dos Rutas alternas.

Las bandas de modos vibracionales de alargamiento de H₂O fisisorbida (aproximadamente en 3500 cm⁻¹) son menos intensas para las muestras de SBA-15 funcionalizadas con respecto al espectro de SBA-15 activada. De manera análoga, la banda de estiramiento a 1090 cm⁻¹ de las especies Si-O-Si se deforma, así como también la intensidad de la banda a 1640 cm⁻¹ (propia de agua absorbida en el sólido mesoporoso) disminuye. Estos cambios se atribuyen a la presencia de las nuevas bandas de poca intensidad que aparecen a 2938 cm⁻¹ para las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H adyacentes al grupo amino y las señales sinuosas mostradas en la región de 1560-1324 cm⁻¹ que son características de las vibraciones de flexión de los enlaces N-H [56, 57], aunque no muy evidentes las bandas poco intensas entre 3000 y 3500 cm⁻¹ pueden asociarse a la existencia de amina primaria. En el caso del sustrato funcionalizado con APTES y 4PyB debiera observarse una banda en 1660 cm⁻¹ y otra cerca de 1200 cm⁻¹ tribuidas a las vibraciones C=N y C-N de la imina formada, pero al parecer y por la concentración utilizada estas señales están ocultas por las más intensas del sustrato de sílice. Los argumentos presentados permiten insinuar la funcionalización de los sólidos mesoporosos, aunque, hasta ahora, no lo prueban totalmente (Ver Figura 4.9). Por lo tanto es necesario realizar más caracterizaciones que a continuación se muestran.

Adsorción de Nitrógeno: las isotermas de sorción de N₂ para las muestras de SBA-15 funcionalizadas (Figura 4.10) presentan volúmenes adsorbidos, entre 45 y 75 % menores

que aquél relacionado con el sólido SBA-15 sin funcionalizar. La disminución de volumen adsorbido se debe a que los poros se encuentran parcialmente ocupados por las especies que han sido covalentemente enlazadas a través de los grupos silanol superficiales de la SBA-15. Por lo tanto, sumando esto a los análisis previos de FTIR, puede sugerir con más certeza que las especies de *APTES* y *4PyB* se encuentran químicamente adheridas a los poros de la matriz de SBA-15.

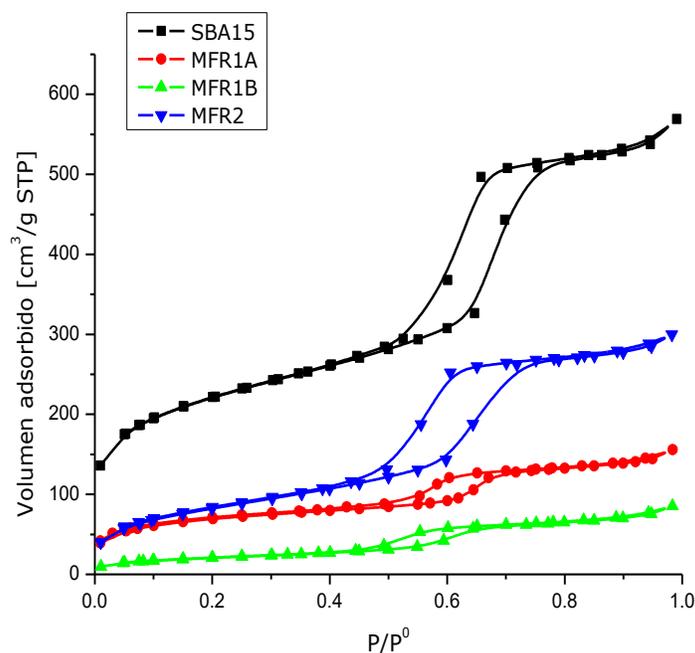


Figura 4.10: ciclos de histéresis de SBA-15 prístina, SBA15 funcionalizada por la Ruta 1 (MFR1A y MFR1B) y SBA-15 funcionalizada con las mismas especies por la Ruta 2 (MFR2).

El mecanismo de síntesis más eficiente para anclar químicamente las especies de *APTES* y *4PyB* es la Ruta 1 (*MFR1B*), ya que es la muestra que adsorbe menor cantidad de N_2 comparada con la muestra funcionalizada por la Ruta 2, evidenciando que existe mayor cantidad de volumen ocupado en los poros por las moléculas ancladas. Lo anterior, quizá se debe a que una vez formado el enlace *imino* entre el aldehído y el grupo amino del *APTES*, la molécula no difunde tan fácilmente en los poros del sustrato (Figura 4.3). No obstante, se requiere sondear la eficacia de estas muestras hacia la adsorción de CO_2 para verificar cuál de las dos Rutas es la más adecuada para anclar las especies de interés, ya que una disminución excesiva del volumen adsorbido para los sólidos funcionalizados podría implicar obstrucción de poros, impidiendo el enriquecimiento de CO_2 en el interior de la estructura porosa.

Por otra parte, las distribuciones de tamaño de poro (Figura 4.11) muestran los cambios que surgieron después de los anclajes realizados en SBA-15 mediante las especies APTES y 4PyB. Se aprecia claramente una disminución del tamaño de poro en función de la eficiencia de anclaje de APTES y APTES-4PyB.

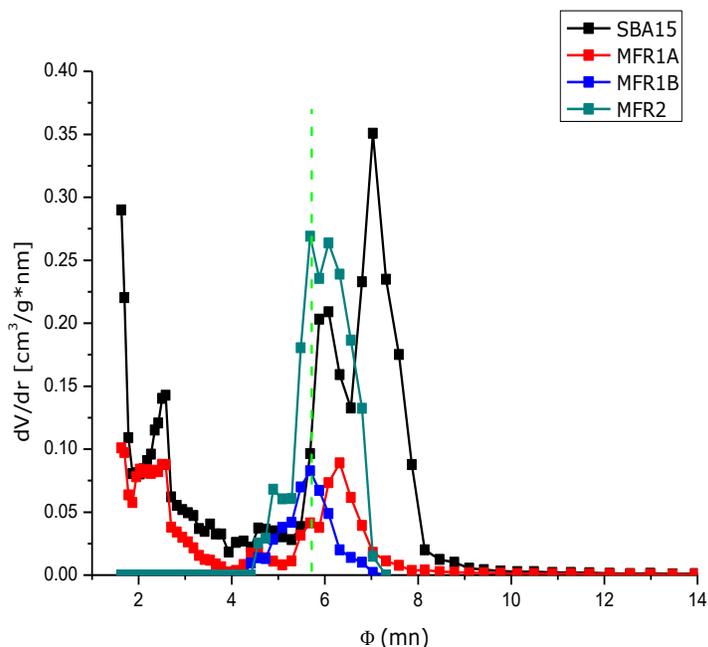


Figura 4.11: Distribuciones de tamaño de poro de: (i) SBA-15 prístina, (ii) SBA-15 funcionalizada por la Ruta 1: que consiste en funcionalizar al sólido con APTES (*MFR1A*), (iii) un substrato que proviene de enlazar 4PyB a la molécula previa (*MFR1B*), y (iv) finalmente una muestra de SBA-15 funcionalizada en un solo paso mediante la Ruta2 (*MFR2*).

Otras propiedades cuantitativas, que respaldan los argumentos mencionados, son los parámetros texturales mostrados en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Propiedades texturales de los sólidos mesoporosos; SBA-15 y SBA-15 funcionalizados con APTES y 4PyB determinadas por adsorción de N₂ a 76K.

Muestra	SBA15	MFR1A	MFR1B	MFR2
A _{BET} (m ² /g)	762.5	226.2	73.6	293.3
A _t (m ² /g)	446.4	108.3	73.6	293.3
V _t (cm ³ STP/g)	0.834	0.224	0.109	0.442
D _{moda} (nm)	7.03	6.32	5.68	6.32
Espesor (nm)	-	0.35	0.67	0.35

A_{BET} área de microporo, A_t área superficial por el método t, V_t volumen total de poros a P/°P = 0.95 y D_{moda} es el diámetro de poro determinado por el método NLDFT referido al valor de la moda.

Para la Tabla mostrada arriba se destaca que cuando las muestras de SBA-15 han sido funcionalizadas, por ambas rutas, el área superficial efectiva coincide con el área BET lo cual indica que las áreas de microporos respectivas han sido obstruidas por las moléculas que se han enlazado covalentemente en las cavidades de este sólido. Asimismo, cabe mencionar que el área del sólido *MFR1B* es pequeña respecto al área de *MFR2* y lo conveniente, en estos casos, es generar sólidos de área superficial apreciable capaces de enriquecerse con adsorbibles de interés (*i.e* CO₂).

En primera instancia, una propuesta adecuada sería suponer que las moléculas de APTES y 4PyB han sido químicamente enlazadas, porque se han mostrado cambios proporcionales de propiedades texturales tras cada etapa de las reacciones para el caso de la Ruta 1. Sin embargo, para la Ruta 2, hasta ahora, no se asegura si realmente la disminución del tamaño de poro se debe a la funcionalización con un grupo mayor o si solamente se trata de la fijación de la especie de APTES. Por lo tanto, es adecuado verificar si se ha formado el enlace consecutivo (APTES-4PyB), para lo cual además de emplear FTIR, se realizaron experimentos de UV-Vis aprovechando que el fluido resultante es colorido.

UV-Vis: para el compuesto (APTES)4PyB preparado previamente a la modificación del sólido mesoporoso SBA-15 por la Ruta 2, se realizó un análisis de UV-Vis para determinar si este compuesto se encuentra realmente anclado o no en la superficie del sólido, obteniéndose los resultados mostrados en la Figura 4.12.

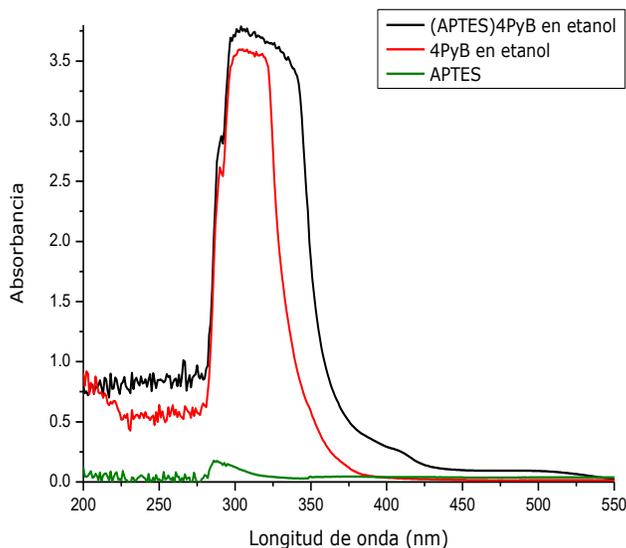


Figura 4.12: espectros UV-Vis etiquetados; (APTES)4PyB para el compuesto en el que se hizo reaccionar APTES con 4PyB, 4PyB en etanol para el compuesto 4-(Piridin-3il)benzaldehído disuelto en etanol y el tercero para APTES.

Relacionando las longitudes de onda de absorción con los tipos de enlace existentes en las moléculas presentes de estos compuestos, podemos observar del espectro UV-Vis (Figura 4.12) que el compuesto (APTES)4PyB despliega dos bandas en el intervalo de 270 a 430 nm, asignables a las transiciones del grupo C=N de la imina. Así mismo, existe un *efecto hiperacrómico*, un *efecto batocrómico* y el corrimiento del intervalo de longitud de onda, dónde el incremento de absorbencia de las bandas, si se compara con el espectro del APTES, es asociado al ambiente químico de formación del compuesto covalente.

De acuerdo con estos resultados y los resultados de FTIR en los espectros UV-Vis, sugieren que los cromóforos responsables de las bandas observadas en la muestra APTES-4PyB son de naturaleza distinta al APTES o al 4PyB solos. Ello bien pueden deberse a la formación de un grupo imino, generalmente revelado por un cambio a amarillo de la solución que contiene a la molécula.

Microscopia de Trasmisión Electrónica: En esta etapa se obtuvieron imágenes de TEM para los tres sólidos resultantes de cada Ruta de síntesis como se muestran a continuación en las Imágenes 4.2, 4.3 y 4.4 para las cuales se puede verificar que el ordenamiento del medio poroso SBA-15 es adecuado a pesar de que no es posible apreciar directamente a esta escala las especies ancladas a la matriz.

Lo que puede inferirse, de todas las imágenes mostradas aquí para SBA-15 funcionalizada por cada ruta, es que no se afecta ni altera el orden y dimensiones de las cavidades existentes del sustrato.

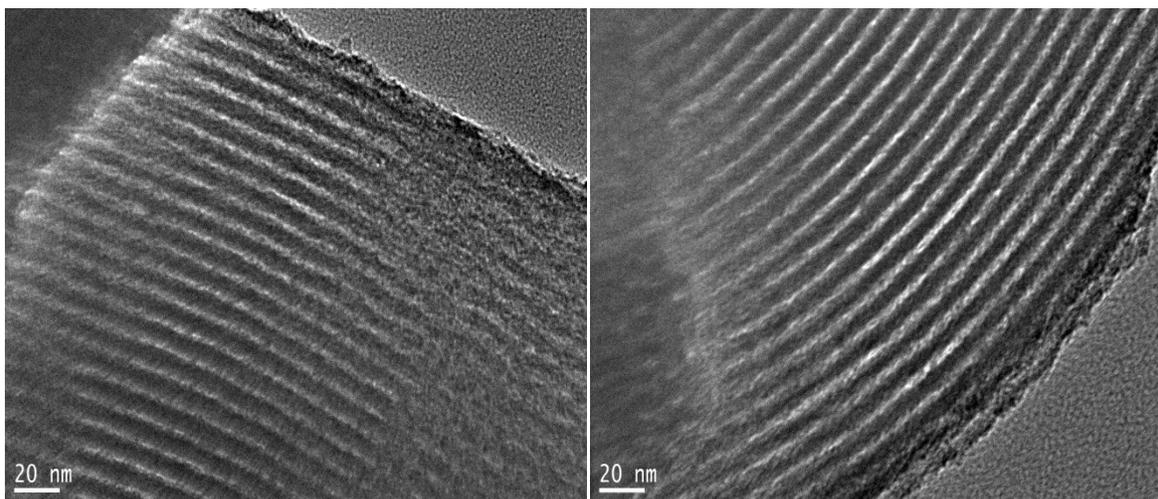


Imagen 4.2: Fotografías de TEM para SBA15+APTES (MFR1A, vistas trasversales).

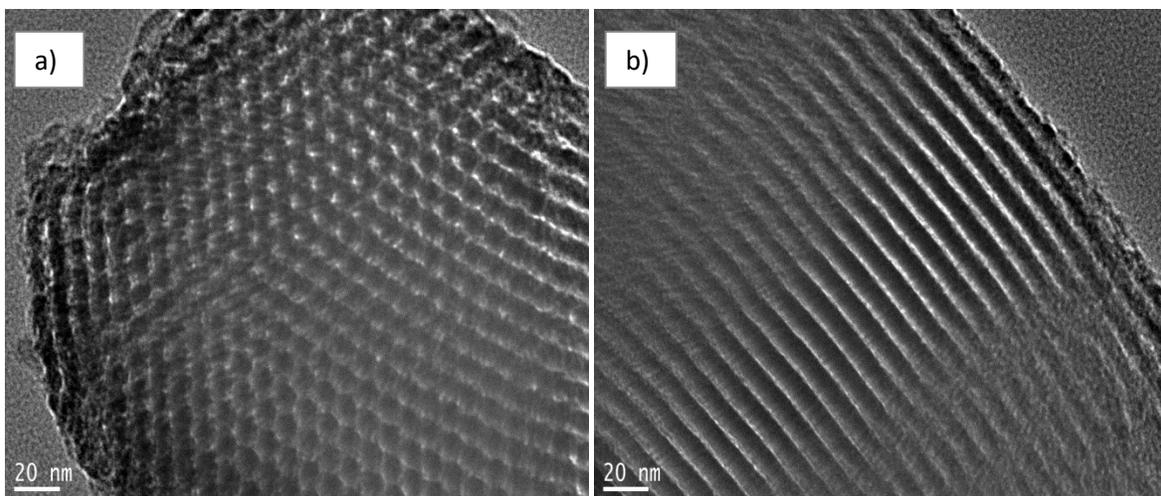


Imagen **4.3**: a) Fotografía de TEM para MFR1B desde una vista frontal y b) Fotografía de TEM para MFR1B desde una vista trasversal.

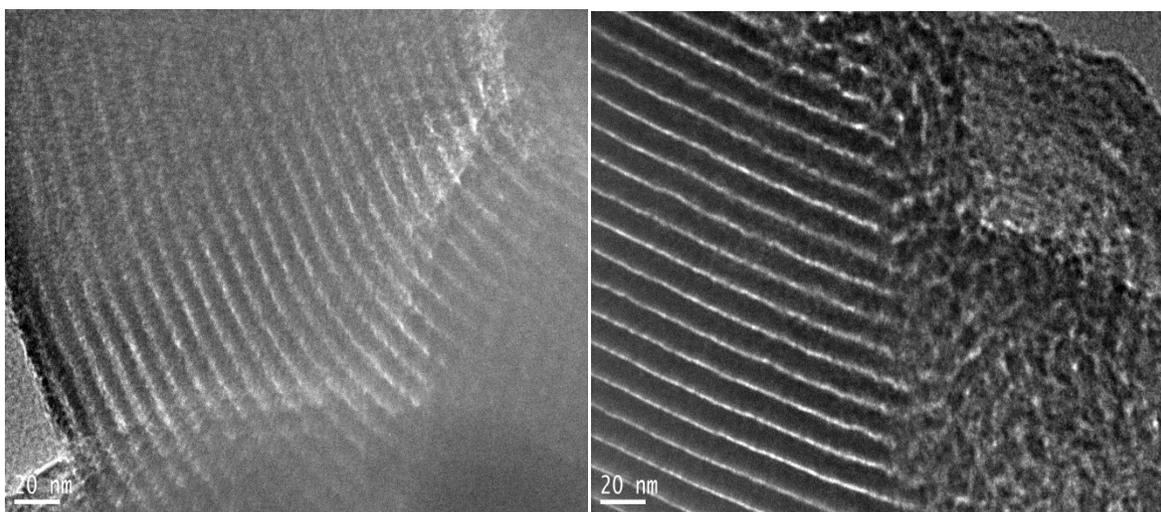


Imagen **4.4**: Fotografías de TEM para MFR2 desde una vista trasversal.

Todas las caracterizaciones mostradas, discutidas y argumentadas en las secciones 4.5.1 así como también en apartado 4.5.2 nos proporcionan la certeza de que el sólido soporte y sus funcionalizaciones posteriores han sido realizados adecuadamente. Por lo cual, ahora concierne evaluar su eficiencia como sólidos adsorbibles de CO₂.

4.5.3 Adsorción de CO₂ sobre SBA-15 prístina y sustratos resultantes de su funcionalización con moléculas propuestas

Los resultados enseguida mostrados son, nuevamente, referidos a las cuatro muestras de estudio: SBA15 prístina, SBA15 funcionalizada por dos Rutas: (i) con APTES Ruta 1

(MFR1A), (ii) SBA15 funcionalizada con 4-(Piridin-3il) benzaldehído 4PyB (MFR1B). La Ruta 2 comprende dos etapas, unión covalente de APTES con 4PyB y el anclaje de este último compuesto a la matriz porosa de SBA15 (MFR2).

En primer lugar, se determinó que existe una disminución de la cantidad adsorbida de CO₂ con respecto al aumento de la temperatura. Este comportamiento se manifiesta para cada una de las cuatro muestras en cuestión, ya que cada una de ellas fue sometida a 5 análisis de sorción de CO₂ variando la temperatura de cada isoterma en 10 °C, en el intervalo de temperatura de 30°C a -10 °C (e.g. ver Figura 4.13). Todos estos experimentos se realizaron en el Instrumento de adsorción Quantachrome AUTOSORB-1LC.

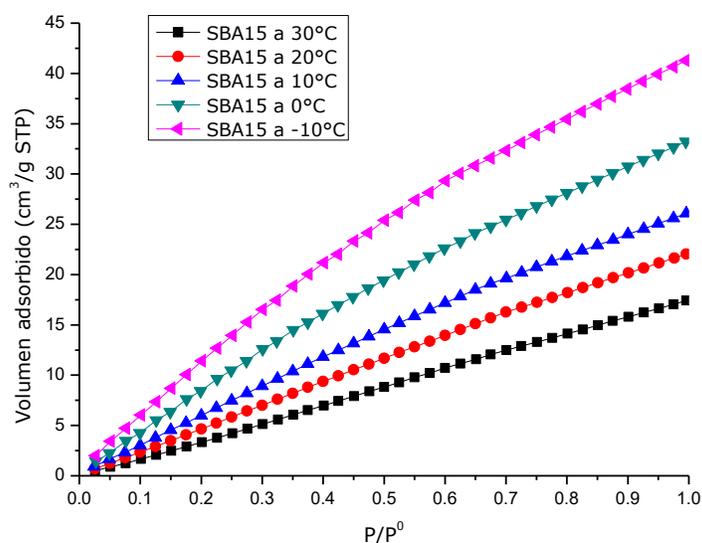


Figura 4.13: Isotermas de adsorción de CO₂ sobre SBA-15 prístina en función de la temperatura.

Los calores de adsorción de CO₂ en los sólidos porosos de interés se obtuvieron empleando los principios comentados en la sección 2.5. Esto fue hecho con el propósito de examinar la afinidad que poseen estos adsorbentes al CO₂. Cada valor de calor isostérico (q) corresponde al cociente de la pendiente de la curva $\ln(P/P^0)$ vs $1/T$ dividida entre la constante universal de los gases ($q = m/R$). Esto implica un corte horizontal, a un valor fijo de volumen adsorbido, sobre el conjunto de curvas de adsorción a diferentes temperaturas para una muestra específica. Pese a que no se realizaron repeticiones para determinar q se puede, sin embargo, estimar un límite de confianza aceptable para cada valor de q , ya que para todas las curvas se presentaron altos valores de coeficientes de correlación lineal (R^2), los cuales serán mostrados más adelante.

Para la matriz porosa de SBA-15 prístina, el calor isostérico de adsorción disminuye a medida que se incrementa la cantidad adsorbida de CO₂, tal como se muestra en la Figura 4.14. Este comportamiento se puede atribuir a la existencia de adsorbentes energéticamente heterogéneos [82]. La heterogeneidad podría deberse a la presencia tanto de microporos como de mesoporos que posee esta muestra, tal como ya se ha reportado en la Tabla 4.2. Desafortunadamente, la superficie de la sílice prístina no interactúa fuertemente con el CO₂ debido a que los grupos hidroxilo residuales no son capaces de inducir fuertes interacciones superficiales y se requieren sitios de adsorción específicos. Por lo tanto, se ha modificado la superficie de SBA-15 con grupos amino para promover sitios de adsorción eficientes hacia la captura de CO₂, tal como se ha sugerido en la literatura [83].

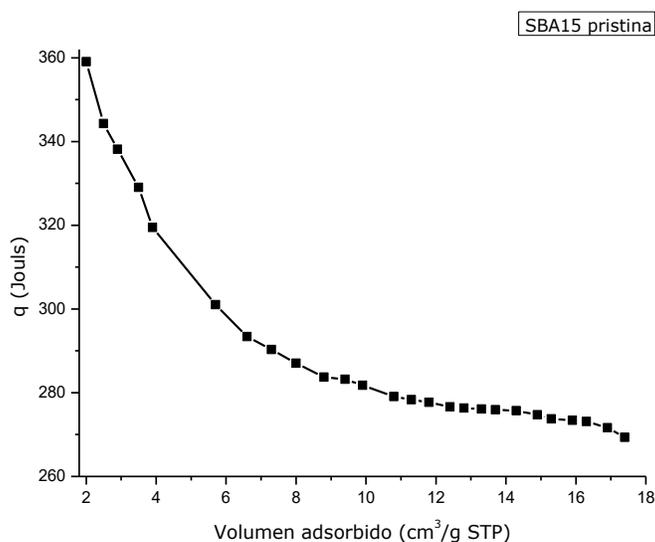


Figura 4.14: calores isostéricos de adsorción de CO₂ calculados a partir de las diferentes isothermas de SBA-15 prístina mostradas en la Figura 4.13. Con promedio de $R^2 = (0.9977 \pm 0.0005)$.

En seguida se muestran las isothermas de adsorción de CO₂ a dos temperaturas: 30 °C y -10 °C (Figuras 4.15 y 4.16, respectivamente) para las muestras estudiadas, con la finalidad de analizar la evolución de la adsorción en los límites de temperatura señalados.

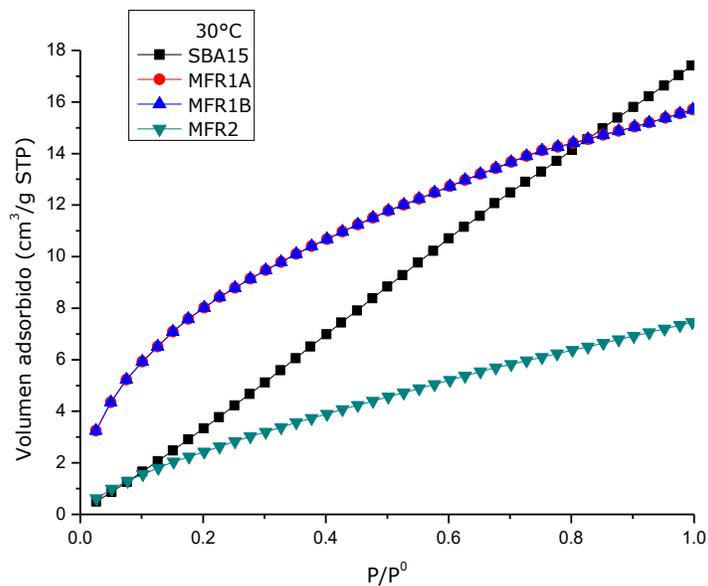


Figura 4.15: Isothermas de adsorción de CO₂ a 30 °C para la muestra de SBA-15 prístina y para las muestras de SBA-15 modificadas por el anclaje de especies amino correspondientes a las funcionalizaciones mencionadas en la sección 4.2.

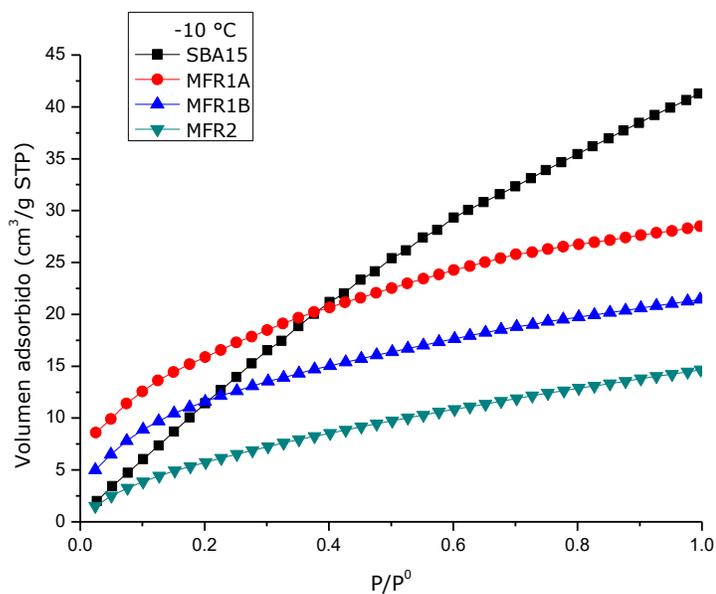


Figura 4.16: Isothermas de adsorción de CO₂ a -10 °C para la muestra de SBA-15 prístina y para las muestras de SBA-15 modificadas por el anclaje de especies aminos correspondientes a las funcionalizaciones mencionadas en la sección 4.2.

De la Figura 4.15 se pueden concluir varias cosas:

(i) La matriz de sílice funcionalizada con 4PyB por la Ruta 2 no presenta capacidad de adsorción de CO₂ significativa, si se compara con la adsorción sobre el sustrato de SBA-15 prístino. Por lo tanto, a pesar de lo anterior y de que se cuenta con un área BET apreciable, el anclar la molécula de 4PyB sobre SiO₂ resulta no ser un método adecuado para la adsorción selectiva de CO₂. La causa se podría deberse a efectos estéricos que impiden el acercamiento del CO₂ a los grupos amino anclados, vía la Ruta 2, a superficie de SBA-15 prístina. Al parecer el efecto es más bien tendiente a reducir la cantidad de sitios activos para la captura del adsorbible de interés.

(ii) La adsorción sobre los analitos MFR1A y MFR1B a 30 °C no muestra diferencia; sin embargo, para las isotermas a menores temperaturas, el sustrato MFR1A muestra una mayor capacidad de adsorción que la muestra procedente de la siguiente funcionalización (SBA15-APTES + 4PyB) MFR1B, ver Figura 4.16. Esto indica que, bajo estas condiciones, resulta más eficiente la adsorción de CO₂ para la muestra de SBA-15 que solamente fue funcionalizada con APTES.

(iii) A presiones bajas, las isotermas de adsorción sobre los sustratos funcionalizados MFR1A y MFR1B presentan un aumento en la capacidad de adsorción, respecto al sólido poroso SBA-15 prístino. Dicho comportamiento se vuelve más tenue a presiones relativas más altas, lo que podría indicar que se ha saturado a la superficie con CO₂. Por otra parte, para SBA-15 prístina no se presentan, en sus curvas de adsorción (Figuras 4.15 y 4.16), incrementos relevantes respecto a la capacidad de adsorción a bajas presiones de equilibrio. El incremento de volumen adsorbido aumenta linealmente, lo cual se atribuye a que esta superficie posee una alta área superficial específica.

Por otra parte, en la Figura 4.17 se muestran los calores isostéricos de adsorción (en función del volumen adsorbido) para las muestras MFR1A y MFR1B. Estas curvas, se comportan de manera diferente; por una parte, el sustrato *MFR1A* no muestra cambios significativos del calor isostérico, cuando aumenta la cantidad adsorbida. No obstante, se presenta un ligero cremento del calor isostérico a mayor cantidad de CO₂ adsorbida, lo que pone de manifiesto las fuertes interacciones que existen entre las moléculas adsorbidas (de CO₂). En cambio, para la matriz *MFR1B*, la curva respectiva presenta en general una disminución del calor isostérico conforme se incrementa la cantidad adsorbida. Esto podría implicar la presencia de interacciones, entre el adsorbente y el adsorbato, de carácter heterogéneo, tal como sugiere Aguilar-Armenta *et al.* [82]. Estos resultados parecen indicar que la adsorción de CO₂ sobre la superficie MFR1A genera un sólido energéticamente más homogéneo que lo que haría la SBA-15 prístina. Este efecto incrementa ligeramente la heterogeneidad al anclarse la molécula de 4PyB.

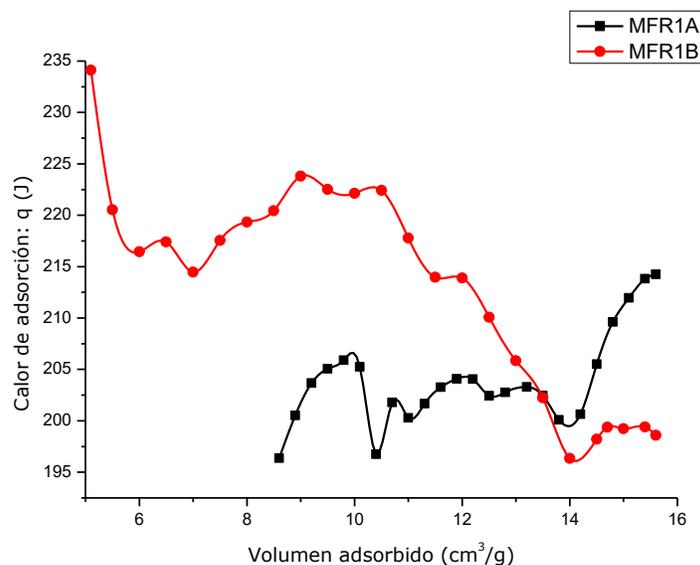


Figura 4.17: (i) *MFR1A* calores isotéricos de adsorción de CO_2 a partir de las diferentes isotermas de SBA-15 modificada por la Ruta 1 (primera etapa) mostradas en la Figura 4.15 con $R^2 = (0.9729 \pm 0.0244)$. (ii) Calores isotéricos de adsorción de CO_2 sobre *MFR1B* a partir de las diferentes isotermas de SBA-15 modificadas por la Ruta 1 (segunda etapa) mostradas en la Figura 4.16 con $R^2 = (0.9546 \pm 0.0670)$.

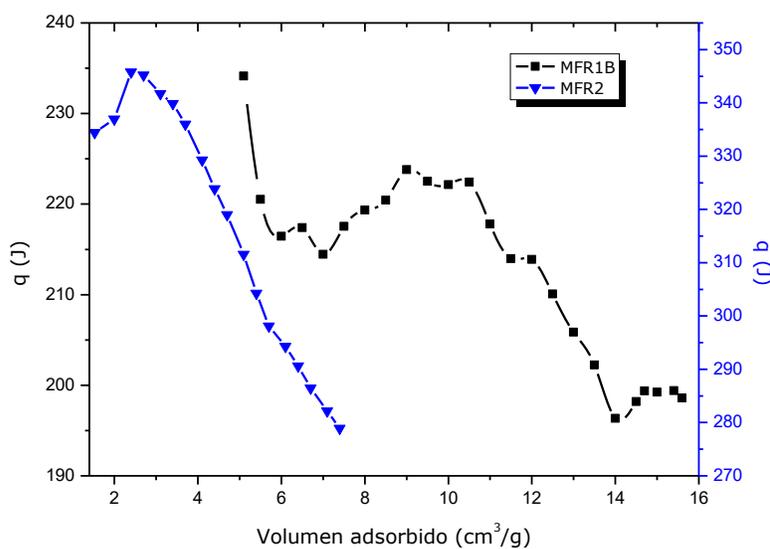


Figura 4.18: (i) calores isotéricos de adsorción de CO_2 sobre *MFR1B* a partir de las diferentes isotermas de SBA-15 modificada por la Ruta 1 (segunda etapa) con $R^2 = (0.9546 \pm 0.0670)$, (ii) calores isotéricos de adsorción de CO_2 sobre *MFR2* obtenidos a partir del análisis de las diferentes isotermas de SBA15 modificadas por la Ruta 2 con $R^2 = (0.9979 \pm 0.0039)$.

En tanto, para las curvas q vs *volumen adsorbido* mostradas en la Figura 4.18, se puede verificar que existe, en ambos casos, una tendencia hacia la disminución de q al incrementar la cantidad adsorbida. Sin embargo, la caída es más pronunciada para la curva asignada al sólido MFR2 que para el caso de la matriz MFR1B. Es posible que este fenómeno, como ya se ha comentado, sea gobernado por la cantidad de sitios activos de adsorción y, a pesar de que para ambas curvas se obtienen superficies heterogéneas, el grado de interacción adsorbente-adsorbato es $MFR2 < MFR1B$.

4.6. Conclusiones

Los resultados obtenidos en esta sección llevan a afirmar que el sólido que presenta una mayor capacidad adsorción de CO_2 es el obtenido por la Ruta 1 (MFR1B), a pesar de que para ambas Rutas de síntesis (Ruta 1 y Ruta 2) se presenta una heterogeneidad energética al adsorberse el fluido de interés. Sin embargo, el sólido MFR1B comparado con el substrato MFR1A (ambos provenientes de la Ruta 1) evidencia magnitudes mayores de calores isostéricos de adsorción, los cuales podrían ser atribuidos a fuertes interacciones adsorbato-adsorbato. Por lo tanto, los calores isostéricos de adsorción de CO_2 en orden decreciente son: $MFR1B > MFR1A > MFR2$.

Capítulo 5: Síntesis y Caracterización de Propiedades Texturales de SBA-16

Dadas sus propiedades ahormantes, cada tipo de tensocativo favorece una determinada estructura del medio poroso resultante, por ejemplo; bajo las condiciones de reacción utilizadas [63], los tensioactivos no iónicos de óxido de etileno oligoméricos a menudo resultan en la formación de fases cúbicas, mientras que los copolímeros hechos de tres bloques tienden a producir mesoestructuras hexagonales ($p6mm$) a temperatura ambiente. De esta forma, el sólido poroso modelo SBA-16 ha sido sintetizado mediante el uso de un poli (óxido de alquileno) copolímero en tribloques, $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$, el cual posee gran peso molecular, con largos bloques de EO. Estas cadenas, favorecen una estructura globular cúbica, observándose fases isotrópicas para el sólido, proveniente de una síntesis típica sol-gel, que emplea: agua, Pluronic F127 en medio ácido y temperaturas óptimas de síntesis [64]. Se han reportado otras variantes para obtener el sólido SBA-16, en las cuales se emplean mezclas de surfactantes Pluronic P123 y Pluronic F127 con la finalidad de incrementar el diámetro de poro [65]. Otra alternativa conocida, consiste en variar el medio de dispersión para lo cual se puede usar, por ejemplo, una mezcla de butanol-agua [66].

Para examinar las propiedades texturales relevantes de una estructura porosa resultante del ahormado sol-gel con surfactantes se realizan, entre otras alternativas de caracterización, isotermas de adsorción. Sabiéndose que para SBA-15 existe un ordenamiento $P6mm$ de dos dimensiones, con una disposición hexagonal y una estructura de canal unidimensional. Este tipo de sólidos presenta las siguientes características en su isoterma de adsorción: (i) formación de monocapa, (ii) condensación capilar y (iii) adsorción en multicapas sobre la superficie exterior. No obstante, los sólidos tipo SBA-16 poseen poros esféricos interconectados entre sí por cuellos estrechos que manifiestan tres mecanismos relevantes de evaporación [67]: (i) evaporación de las cavidades bloqueadas, en términos del tamaño de los poros que las conectan con los poros esféricos adyacentes; (ii) la evaporación espontánea causada por la cavitación del condensado capilar metaestable y (iii) evaporación cercana al equilibrio en la región de histéresis de las cavidades no bloqueadas que tengan acceso a la fase vapor.

Bajo los argumentos anteriores; la geometría del poro afecta significativamente las propiedades termodinámicas de los fluidos confinados y su comportamiento de adsorción [68]. Los poros esféricos de los mismos diámetros que poros cilíndricos, ejercen un confinamiento más fuerte de la fase adsorbida, lo que causa un desplazamiento en la transición de fase de la condensación capilar hacia menores presiones relativas. Al

respecto, Broekhoff y de Boer utilizaron la Ecuación de Kelvin corregida por potencial de adsorción para estudiar la condensación y evaporación en los poros en forma de tintero [69], considerándolos como cavidades esféricas conectadas entre sí por estrechos cuellos cilíndricos. Las distribuciones de tamaño de los poros esféricos se pueden calcular a partir del método NLDFT [70-71]. No obstante, existen importantes diferencias cuantitativas si se compara a los poros esféricos con los cilíndricos ya que existen diferentes interacciones entre las paredes sólidas y el fluido contenido en los poros esféricos. Por otra parte, Mason [72], Neimark [73] y Seaton [74] desarrollaron la teoría de la percolación de condensación capilar y desorción de la red para cavidades con múltiples cuellos. Estos autores, consideraron que la condensación en una cavidad es controlada por su tamaño, mientras que durante la evaporación desde una cavidad, ésta es controlada por el cuello más pequeño que la conecta con la fase de vapor.

Partiendo de las propuestas mencionadas arriba, para modelar las estructuras esféricas, Neimark y sus colaboradores [75] exploraron isothermas procedentes de sólidos SBA-16 (Figura 5.1) empleando el método NLDFT y desarrollando un mecanismo de condensación capilar en cavidades esféricas.

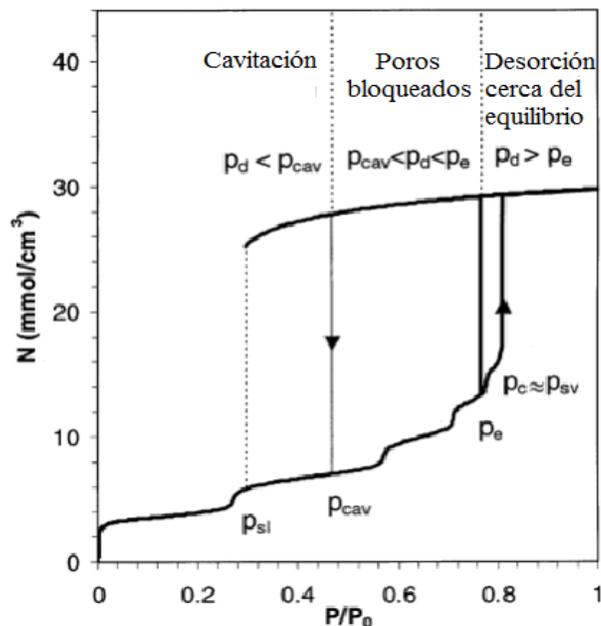


Figura 5.1. Isotherma de sorción de N_2 a 76 K para un sólido que presenta cavidades esféricas. La presión teórica de condensación espinoidal, la presión de equilibrio y la evaporación espinoidal se denotan por P_{sl} , P_e y P_{sv} , respectivamente. Experimentalmente, se observa que la presión de condensación capilar es espontánea y el fenómeno de cavitación referido como P_c y P_{cav} ($P_c \approx P_{sv}$ y $P_{sl} < P_{cav} < P_e$).

Entonces, para las isotermas de sorción de SBA-16 el inicio de la desorción de condensado capilar desde las cavidades llenas, se relaciona con la formación de una interfase líquido-vapor, la cual puede proceder a través de diferentes mecanismos: (i) desorción cerca del equilibrio, (ii) desbloqueo de la cavidad en la cual se forma una interfase en el cuello que está conectado a la cavidad, (iii) evaporación desde una cavidad bloqueada, la cual es controlada por una competición entre la formación de meniscos después del vaciado de los poros vecinos y (iv) la nucleación de burbujas (cavitación) en el líquido metaestable. De este modo, se consideran tres regiones que ligan a la evaporación capilar desde una cavidad esférica con la presión de desorción de los poros vecinos, el tamaño del cuello de la cavidad, como se observa en la Figura 5.1.

Bajo los principios mencionados previamente y realizando curvas de barrido experimental para comprender el llenado parcial en cavidades esféricas, Ravikovitch y Neikmark [75] propusieron que el estado (lleno o vacío) de la cavidad y de sus respectivos cuellos cilíndricos, pueden ser esquematizados por medio de la Figura 5.2.

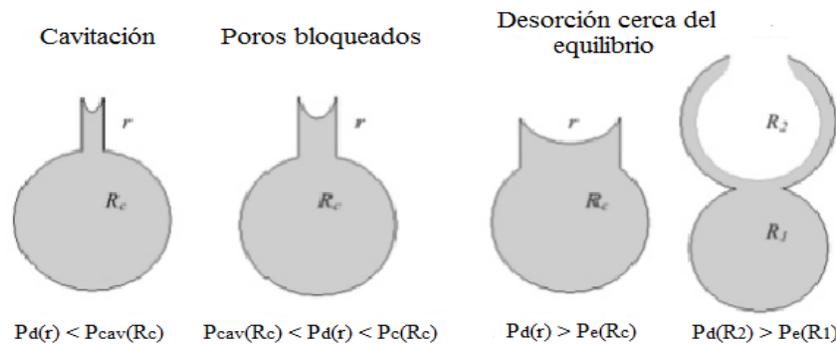


Figura 5.2: Mecanismos de desorción para diferentes tipos de poros esféricos. Donde $P_d(r)$ es la presión de desorción para el radio del cuello, $P_{cav}(R_c)$ es la presión de cavitación del radio esférico, $P_c(R_c)$ es la condensación capilar espontánea y $P_e(R_i)$ se refiere a la presión de equilibrio de la cavidad esférica i conteniendo el condensado capilar.

Los autores anteriores concluyeron que si el tamaño de la ventana es menor que un cierto tamaño crítico (i.e. 4 nm para N_2 a 77 K) o, de manera equivalente, la presión de evaporación de equilibrio de la ventana de poro es menor que una cierta presión relativa crítica, el fluido confinado alcanza su límite de la estabilidad, y la desorción espontánea se produce a través de la cavitación [76], partiendo de la idea original presentada por Schofield. Esto implica que el proceso de desorción es controlado exclusivamente por el diámetro del cuello de poro. Por otra parte, si el efecto de bloqueo de poros se lleva a cabo sólo cuando el diámetro del cuello es mayor que un cierto tamaño característico (4 nm para N_2 a 77 K) la desorción desde una cavidad con cuellos estrechos, se produce en

las condiciones de cavitación (evaporación espontánea del líquido metaestable) y no parece depender del diámetro del cuello.

5.1 Objetivo general:

En particular, en este capítulo se desea utilizar la estructura modelo SBA-16 como otra alternativa para realizar un soporte viable de otros grupos funcionales afines a otros trabajos próximos a realizar (e.g. adsorción de CO₂). Esto se puede realizar empleando la síntesis sol-gel bajo relaciones molares óptimas, para obtener un sólido con cavidades esféricas más homogéneas en tamaño, forma y con una estabilidad mecánica adecuada. Lo anterior ha sido establecido tentativamente por la Dra. María Luisa Ojeda Martínez en su tesis doctoral [77].

5.1.1. Objetivos particulares

- Síntesis del sólido poroso SBA-16 y caracterización del mismo por DRX, FTIR, TGA, Adsorción de N₂ a 76 K y TEM.
- Comparación de los parámetros texturales obtenidos por análisis de isothermas de adsorción de N₂ a 76 K, con los parámetros de la red porosa (diámetro de poro) calculados por medio del difractograma de rayos X.

5.2 Metodología experimental

Esta sección comprende la metodología de la síntesis de SBA-16 realizada: inicialmente, 12.7 mL de alcohol etílico CH₂CH₃OH se agregan a 1.65g de surfactante en tribloques Pluronic F127, bajo agitación moderada, durante 30 minutos. Posteriormente, se adicionan 2.7mL de HCl 0.037M, y el sistema de reacción permanece con agitación continua durante 4 h para asegurar la disolución completa del tensoactivo. En seguida, se adicionan lenta y continuamente 3.7mL de TEOS (alcóxido precursor de la sílice) con agitación vigorosa. Al término de la adición de TEOS, se modera la agitación y el sistema de reacción permanece así durante 4h. Finalmente, la solución resultante se deja gelificar a temperatura ambiente, lo que ocurre en 13 días, observándose al final la formación de un monolito transparente. Este substrato se secó a 100°C durante 2 días y finalmente se calcinó a 500°C, durante 6 h, vía una rampa de calentamiento de 1 °C/min, resultando así un sólido granular blanco. La secuencia de relaciones molares utilizada en la reacción de síntesis de SBA-16 fue: 1 TEOS: 9 H₂O: 0.006 HCl: 13.1 EtOH: 0.007 F127.

A continuación se realizaron las caracterizaciones propuestas al sólido de interés; sin embargo, previamente a la etapa de calcinación, se reservó una muestra del monolito para realizar TGA y FTIR. Las siguientes caracterizaciones mencionadas fueron empleadas para el análisis del sólido calcinado.

5.3 Caracterización de parámetros texturales y morfológicos de SBA-16

Para explorar la temperatura a la cual se elimina totalmente el tensocativo Pluronic F127, se emplea la muestra del monolito resultante sin calcinar.

Análisis termico: se realizó un análisis termogravimetrico (TGA) y un análisis termogravimetrico diferencial (DTG), para inferir de manera integral la evolución respecto a la perdida de peso de la muestra, inicialmente expuesta al tratamiento termico como se muestra en la Figura 5.3.

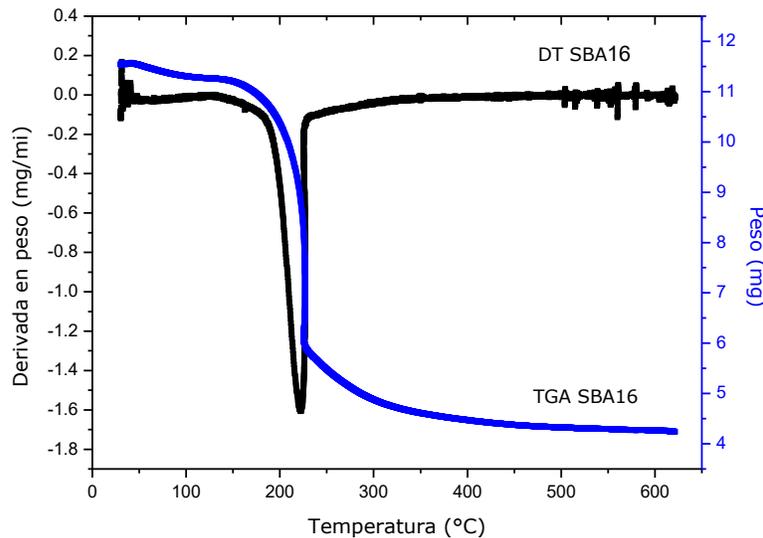


Figura 5.3. Análisis termico (TG y DTG) del monolito SBA16 sin calcinar.

Para ambos análisis termicos, se presentan los cambios criticos en perdida de masa, los cuales se obtuvieron en el intervalo de 180 a 230 °C. La prevalencia en peso es del 37%, lo que conduce a una perdida de peso del 63%, asignada esencialmente a la eliminación del tensoactivo, ya que la temperatura de evaporacion del etanol es cerca de 78 °C, y en la Figura 5.3 no se aprecia perdida significativa de masa a dicha temperatura, ya que el etanol fue evaporado durante el proceso de gelificación. Ahora bien, a partir de 450 °C no se observan cambios significativos en la perdida de peso, de tal forma que calcinar a 500 °C es adecuado, debido a que a dicha temperatura se ha obtenido el sólido poroso, susceptible a ser sinterizado, lo que a su vez, además de proporcionar estabilidad termica para futuras aplicaciones, promueve la estabilidad mecánica del mismo.

Las caracterizaciones que a continuación se mencionan se realizaron a la muestra resultante de la calcinación del monolito. Una vez que el sólido fue calcinado, se obtuvo

un espectro FTIR para observar, además de las señales características de SiO_2 , las bandas atribuidas al agua sorbida. Estas señales fueron comparadas con las correspondientes al espectro FTIR del momolito, previo a su calcinación.

FTIR: al comparar los espectros FTIR de las muestras SBA-16, sin calcinar (*SBA16sc*) y SBA16 calcinada, se ve de la Figura 5.4 que la señal que comprende el intervalo de 3012 a 2830 cm^{-1} , así como el par de señales adyacentes a 1468 y 1354 cm^{-1} , que se observan para la muestra *SBA16sc*, son propias de modos vibracionales y de flexión de enlaces C-H. Estos grupos son atribuidos a la presencia de tensoactivo; además desaparecen en el espectro de SBA-16 calcinado. Esto asegura que el tensoactivo ha sido eliminado totalmente, lo cual contribuye a generar un medio poroso más ordenado.

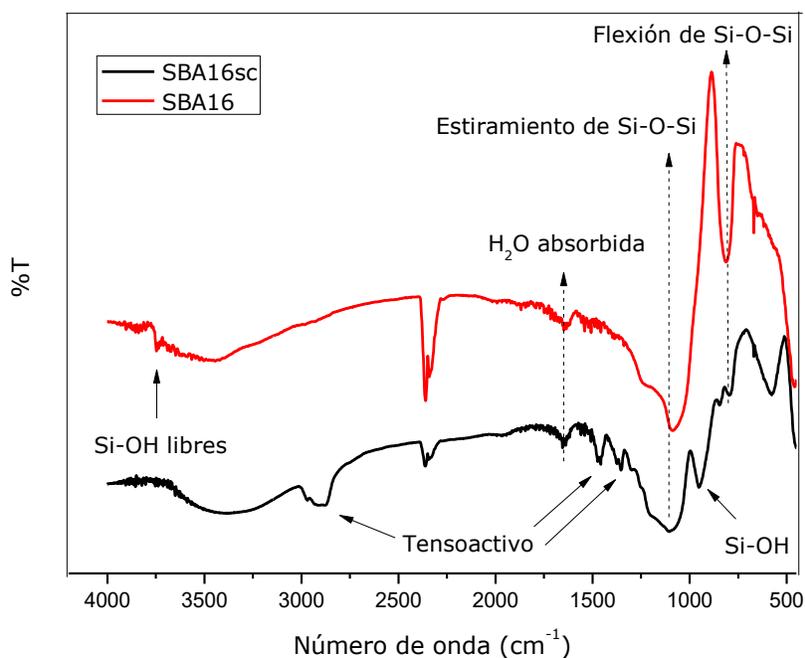


Figura 5.4. Espectros FTIR: para el monolito sin calcinar (*SBA16sc*) y SBA-16 para el sólido calcinado.

De manera global, se nota que al eliminar el tensoactivo, las señales propias para el sólido SBA-16 calcinado son perturbadas por las bandas atribuidas a estiramientos del siloxano (*Si-O-Si*). La señal a 945 cm^{-1} asignada a silanoles (*Si-OH*) desaparece para la matriz porosa en cuestión y sin embargo se aprecia con mayor intensidad la banda de flexiones de siloxano (810 cm^{-1}). Finalmente, se detecta una banda correspondiente a grupos silanol libres en 3745 cm^{-1} , enlaces susceptibles de futuras funcionalizaciones.

Estas caracterizaciones preliminares (TGA y FTIR), permiten constatar si el tensoactivo se ha eliminado totalmente ya que de esta forma la superficie porosa es propicia para ser funcionalizada. Esto también certifica que la temperatura de calcinación ha sido la adecuada para obtener un sólido poroso prístino y mecánicamente estable. En seguida se realizarán los siguientes análisis, exclusivamente para el sólido SBA-16 que ha sido calcinado, para determinar los parámetros texturales del medio poroso.

Adsorción de Nitrógeno a 76 K: como se puede verificar en la Figura 5.5, el sólido SBA-16 presenta una isoterma de sorción IUPAC Tipo IV y un ciclo de histéresis Tipo H2 propios de sólidos con poros esféricos. El relativamente amplio ciclo de histéresis, se debe a que las cavidades esféricas se encuentran intrínsecamente conectadas por cuellos estrechos donde los fenómenos de difusión no resultan ser muy viables; al mismo tiempo la desorción repentina a P/P^0 de 0.42 se atribuye a fenómenos de cavitación, en los cuales se observa que la fase condensada comienza a nuclear burbujas, las cuales eventualmente son desalojadas súbitamente de los poros.

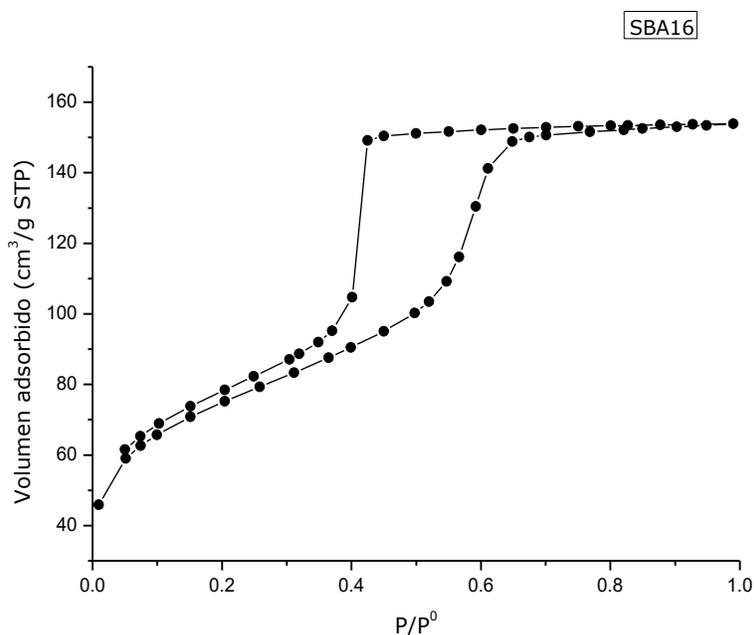


Figura 5.5: Isotherma de sorción de N₂ a 77 K para el sólido SBA-16.

Del análisis de sorción realizado para SBA-16, también se obtuvieron los parámetros texturales correspondientes, los cuales se pueden verificar en la Tabla 5.1. En esta tabla se encuentran: el área de microporo (A_{mi}), el área externa (A_{ex}) y el volumen de microporo (V_{mi}), los cuales son obtenidos por el método t, ya comentado en la sección 2.4.1.

Tabla 5.1: Parámetros texturales de SBA16 obtenidos a partir de la isoterma de sorción respectiva.

A_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	V_{mi} (cm ³ /g)	A_{mi} (m ² /g)	A_{ex} (m ² /g)	D_{poro} (nm)
253.4	0.238	0.003	61.2	192.2	6.32

Los acrónimos se refieren a: A_{BET} el área obtenida por el método BET, V_T volumen total de poro a $P/P^0=0.95$, V_{mi} volumen de microporos, A_{mi} área de microporos, A_{ex} área externa y D_{poro} diametro promedio de poro obtenido por el método NLDFT para sorción de N_2 a 77 K usando la curva de desorción y modelando poros cilindricos.

En particular, la distribución de tamaño de poro referida en la Figura 5.6 muestra, predominantemente, una cierta simetría de los tamaños de poros para el sólido SBA-16. No obstante, también revelan la presencia de poros de menor tamaño, en el límite superior de microporos, lo cual es coherente con la isoterma respectiva (Figura 5.5), ya que en ella se aprecia un ciclo de histéresis aún a bajas presiones relativas. Por otra parte, para calcular esta distribución se asumió la presencia de poros esféricos, lo que no es una mala aproximación ya que los resultados obtenidos sugieren dicha conformación geométrica de los poros, por lo cual se puede utilizar la curva límite de desorción para realizar este cálculo.

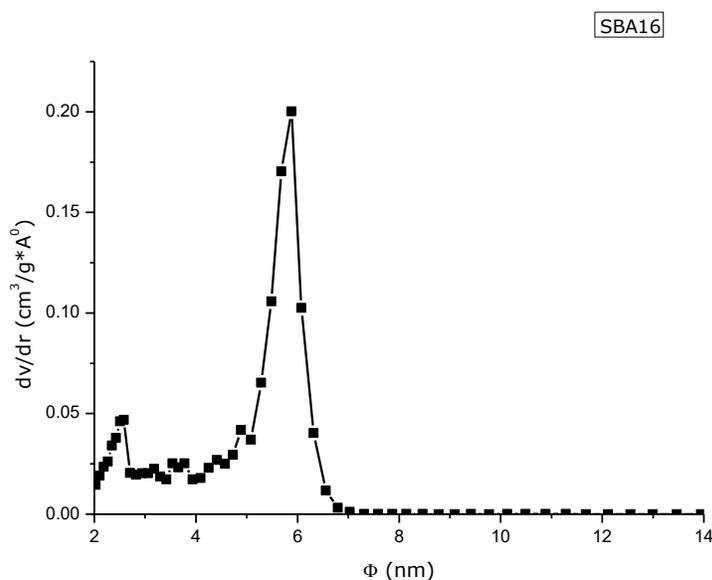


Figura 5.6. Distribución de tamaños de poros para SBA-16 empleando el método NLDFT modelado para sorción de N_2 a 77 K en poros cilindricos empleando la curva de equilibrio.

Otra alternativa recurrente para estimar el tamaño de poro es DRX. Mediante esta técnica de análisis se pueden obtener parámetros como el tamaño de poro y el espesor de la pared del poro.

DRX: la Figura 5.7 muestra el difractograma obtenido para el sólido SBA-16. En este patrón de difracción se aprecian ligeras trazas (no etiquetadas) que se atribuyen a posibles estructuras no ordenadas. Sin embargo, primordialmente se observan los parámetros característicos de una estructura cubica $Im\bar{3}m$, atribuida al pico de mayor intensidad, de acuerdo a los índices de Miller (110), requiriéndose, además, la presencia de la señal (200) para respaldar lo anterior [3] y [78]. Como podemos observar, en el difractograma en cuestión, ambos índices de Miller fueron evidentes y por medio de sus respectivos ángulos de las señales características de difracción, se obtuvieron las distancias interplanares respectivas, empleando la ley de Bragg reportada aquí como Ecuación 2.6.1.

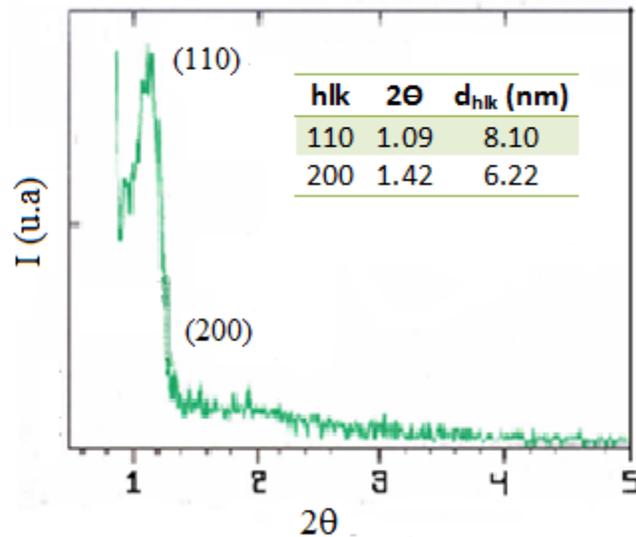


Figura 5.7: Patrón de difracción de rayos X para sílice SBA-16 y determinación de los parámetros de la red.

Ahora bien, el parámetro de red (a) correspondiente a una fase cubica, como la reportada en este caso para SBA16, es estimado por la Ecuación 5.1.

$$a = \sqrt{2} \cdot d_{110} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Donde d_{110} es la distancia interplanar reportada en la figura 5.7. Por otra parte, el diámetro del poro (w) se calcula a partir de la Ecuación 5.2.

$$w = \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \cdot a \cdot \left(\frac{V_p}{(1/\rho) + V_{mi} + V_p} \right)^{1/3} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

Dónde V_p es el volumen de mesoporos, ρ el la densidad de la sílice amorfa (2.2 g/cm^3). Finalmente, el volumen de poro correspondiente a la celda unitaria (V) se calcula mediante la Ecuación 5.3.

$$V = \frac{\pi(w^3)}{3a^3} \quad \text{Ecuación 5.3}$$

Las propiedades texturales obtenidas de las Ecuaciones anteriores, las cuales por cierto fueron propuestas por Jaroniec *et al* [79], para modelar poros en un arreglo espacial tipo $Im3m$ (fase cubica centrada en el cuerpo), se encuentran reportadas en la Tabla 5.2, en la que además se incluye el espeso del las paredes de los poros (h) obtenido por la Ecuación 5.4 la cual fue emplada por Van Der Voort *et al* [81].

$$h = \frac{\sqrt{3} \cdot a}{2} - w \quad \text{Ecuación 5.4}$$

Tabla 5.2: Parámetros de red y propiedades texturales relevantes para SBA-16

a (nm)	w (nm)	V (cm^3/g)	h (nm)
11.46	7.87	0.340	0.72

a es el parámetro de celda unitaria, w refiere al diametro del poro, h es el espesor de las paredes de los poros y V es el volumen correspondiente al mismo.

La importancia de calcular los parámetros anteriores, radica en el interes de comparar éstos con los reportados en la Tabla 5.1 que fueron calculados de la curva de sorción de nitrógeno. No obstante, w y V fueron calculados empleando algunos resultados reportados en la Tabla 5.1 y procedentes del análisis de las curvas de sorción (*e.g.* V_{mi} , considerando $V_p = V_T - V_{mi}$). Ahora bien, al realizar esta comparación se advierte que existe una cierta diferencia; como Zhao *at el* [80] asumen, la celda unitaria de SBA-16 es concordante con la estructura de un cuerpo cubico centrado en el cuerpo ($Im3m$), reportando parámetros de red del intervalo de 11.0 a 12.7 nm. Como podemos apreciar en la Tabla anterior, el intervalo obtenido es coherente con lo reportado en la referencia citada para SBA-16. Por otra parte, también, los citados autores, obtuvieron una discrepancia similar para D_{poro} , la cual es razonable debido a que se el diámetro de poro obtenido por sorción de N_2 es a menudo menor en una cantidad entre 1.5 a 2.5 nm que el obtenido por DRX. Esto es coherente con lo que aquí se reporta para SBA16 a través de las Tablas 5.1 y 5.2.

TEM: para respaldar los resultados previos se obtuvieron imágenes de TEM para el substrato SBA-16 (Imágenes 5.1 a y 5.1 b), en base a las cuales se puede inferir que existe

concordancia entre los parámetros de caracterización por DRX y TEM, ya que ambos resultados confirman que se trata de un sólido poroso con arreglo espacial $Im3m$.

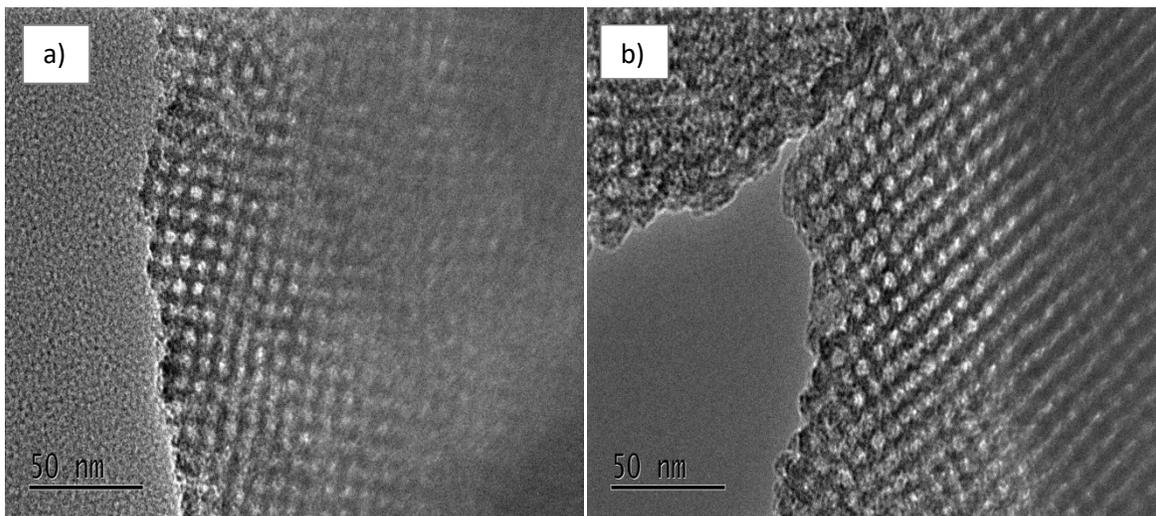


Imagen 5.1: a) Fotografía TEM para SBA-16 para la proyección [100] y b) Fotografía TEM para SBA-16 para el plano [111].

Las imágenes de TEM para SBA-16, mostradas arriba, permiten confirmar cualitativamente que se trata de un arreglo esférico con ordenamiento aceptable y con un aparente diámetro de poro homogéneo de aproximadamente 7.5 nm, lo cual no es alejado del valor obtenido por DRX de 7.87 nm.

5.4 Conclusiones

La estructura porosa SBA-16 obtenida en este trabajo de tesis reporta un área BET apreciable ($253.4 \text{ m}^2/\text{g}$) y diámetro de poro de 6.3 nm obtenidos por sorción de N_2 a 76 K. También, esta estructura concuerda con un sólido poroso modelo a base de huecos esféricos nanométricos, tal como el establecido por la IUPAC. Este tipo de estructura porosa se caracteriza por poseer una isoterma de sorción Tipo IV y un ciclo de histéresis Tipo H2. Así mismo, a través de la caracterización por rayos X, el sólido posee índices de reflexión (110) y (200) propios de la estructura con arreglo espacial $Im3m$.

Por otra parte, cabe mencionar que la síntesis aquí seguida genera sólidos porosos con una buena estabilidad mecánica, ya que las imágenes de TEM fueron realizadas 7 meses después de la calcinación del sustrato. Estas microscopías, aún siguen conservando la estructura deseada como se puede observar en la Imagen 5.1. Por lo tanto, a diferencia de otras alternativas de síntesis, el obtener SBA-16 mediante el método sugerido por Dra M. Ojeda [77] para crear un monolito SBA-16 es una alternativa adecuada para lograr sólidos

porosos con una estructura a base de esferas huecas bien ordenada y con una aceptable estabilidad mecánica.

Las caracterizaciones realizadas previamente permiten afirmar que se ha reproducido exitosamente la estructura porosa SBA-16 y el análisis de las propiedades texturales concuerda con lo mencionado previamente por diversos autores. Por lo tanto, en principio, este substrato prodria ser empleado para ser funcionalizado (a pesar de los cuellos estrechos que interconectan las cavidades) y así poder explorar la inmovilización de moléculas de interes (*e.g.* para adsorción de CO₂).

Conclusiones generales y perspectivas

Este estudio comprendió abordar tres diferentes tipos de medios porosos relevantes los cuales en principio, pueden servir para diversas aplicaciones (e.g. adsorción de CO₂ sobre el sólido SBA-15):

(i) vidrios amorfos de SiO₂: las síntesis sol-gel asignada a este apartado genero xerogeles porosos amorfos, cuya área BET resulta ser relevante (815.3 m²/g); no obstante, cerca del 30% de ella es asignada a microporos y dado que en procesos de adsorción se requieren medios porosos que comprendan el intervalo de los mesoporos es que se empleó como alternativa incrementar el tamaño de los poros empleando tratamientos ácido-base, efecto de lixiviación alcalina y tratamientos térmicos. Lo anterior permitió comprender los cambios en las propiedad texturales y morfológicas del vidrio precursor de SiO₂ en función de los tratamientos posteriores a la síntesis del mismo. Esto a su vez, genera superficies con alta estabilidad mecánica y con tamaños de poros menos heterogéneos, los cuales a su vez se pueden manipular, según sea el adsorbible de interés. Esto sugiere que esta metodología propuesta permite obtener medios porosos selectivos, empleados como tamices moleculares.

(ii) SBA-15: el sólido prístino SBA-15 obtenido fue caracterizado por algunas técnicas experimentales, las cuales confirmaron la presencia del arreglo cilíndrico e independiente de los poros. También se determinó con una buena concordancia, los diámetros de poro obtenidos por la técnica de DRX, y los determinados mediante análisis de adsorción de N₂, ya que los valores respectivos son de 7.18 nm y 7.3 nm los cuales presentan una muy aceptable semejanza. Por otra parte, la isoterma de adsorción (Figura 4.6) nos confirma a simple vista que se trata efectivamente de una isoterma tipo IV con ciclo de histeresis H1, característico de poros cilíndricos independientes y con área BET de 762.5 m²/g.

Posteriormente SBA-15 prístina fue funcionalizada con APTES y 4PyB por dos Rutas (apartado 4.2) de las cuales, por análisis de sorción de N₂ a 76 K se determino una disminución significativa en área superficial respecto al sólido prístino de SBA-15 cuya área supercificial en terminos de la funcionalizacion dada fue disminuyendo en orden descendente: *MFR1B* (73.6 m²/g) > *MFR1A* (226.2 m²/g) > *MFR2* (293.3 m²/g). Este comportamiento fue atribuido a una alta eficiencia en formación del enlace covalente entre las moléculas de interes con los silanoles libres del medio poroso empleando la Ruta 1. No obstante, se tenía la premisa de que en esta última Ruta de síntesis podría existir menos área de exposición para la captura de CO₂. Sin embargo, a pesar de que las caracterizaciones para la Ruta 2 también confirmaron la formación del enlace covalente

entre las especies involucradas y con mayor área superficial para ser expuesta al enriquecimiento de CO₂ se concluyó mediante los análisis de calores isotéricos que: el mecanismo más eficiente de síntesis para anclar a las moléculas de APTES y 4PyB es la Ruta 1 ya que es el que proporciona mayores sitios activos para la captura de CO₂ pese a que presenta menor área superficial para este fin respecto a el sólido obtenido por la Ruta 2. Este fenómeno se podría deber a efectos estéricos que impiden que, mediante esta Ruta, ambas moléculas enlazadas previamente al anclaje de la superficie de SBA15 prístina sean acomodadas adecuadamente, esto conduce a menos sitios activos a la captura del adsorbato de interés.

Por otra parte, mediante los estudios de calores isostéricos de adsorción en el intervalo de temperaturas de 30° C a -10 °C para los sustratos obtenidos por la Ruta 1 de síntesis (*MFR1A* y *MFR1B*), los resultados parecen indicar que la adsorción de CO₂ sobre la superficie *MFR1A* genera un sólido energéticamente más homogéneo que lo que haría la SBA15 prístina pero que al anclarse la molécula de 4PyB (*MFR1B*) se incrementa ligeramente la heterogeneidad. Así, pese a que para ambas curvas se obtienen superficies heterogéneas, el grado de interacción adsorbente-adsorbato es $MFR1A < MFR1B$.

Ahora bien, como ya se ha mencionado, una apropiada captura de CO₂ debe satisfacer las siguientes características: bajo costo, alta capacidad selectiva hacia la adsorción en cuestión, un soporte térmicamente estable, así como también químicamente estable y soportar numerosos ciclos de regeneración. Sin embargo, en este estudio preliminar no se hicieron estudios de regeneración del sólido para verificar los ciclos de eficiencia de captura de CO₂ para los sólidos funcionalizados. No obstante, en este sentido las expectativas son; someter los sólidos, que han sido empleados a la captura de CO₂, a temperaturas moderadas (50-100 °C) para desalojar el adsorbato del medio poroso, ya que este enlace es reversible, así realizar curvas de adsorción, repitiendo cada vez el ciclo de regeneración del sustrato en cuestión y cuantificar dichos ciclos de efectividad.

Otra cuestión que resulta muy interesante es realizar los estudios de calores isostéricos de adsorción, evaluados a mayores temperaturas de análisis ya que el sólido *MFR1B* no parece aportar mayor eficiencia de captura de CO₂ en los intervalos de temperatura trabajados. Sin embargo, eventualmente a mayores temperaturas podría o no resultar más eficiente a esta captura, en todo caso sería importante realizar dicho estudio. Finalmente, para simular la aplicación real de estos adsorbentes en la industria aportaría bastante realizar curvas de adsorción de CO₂ con equipos de adsorción capaces de trabajar a presiones mayores a 1 atm, como en el caso de los artículos citados aquí de Calleja et al (ref. 19-6 y ref. 17).

(iii) Sólido poroso modelo SBA-16: para este sustrato en cuestión, se obtuvo una estructura cubica $1m3m$ con diámetro de poro de 7.87 nm por DRX, empleando como agente ahormante el tensoactivo el copolímero Pluronic F127. Este sólido posee área BET de 253.4 m²/g determinada por análisis de sorción de N₂ a 76 K. El cuál se caracteriza por poseer estructura porosa propia de una isoterma de sorción Tipo IV y un ciclo de histéresis Tipo H2. Así mismo, a través de la caracterización por TEM se aprecia, cualitativamente, dicha estructura porosa en arreglos esféricos. Un dato relevante consiste en aseverar que la síntesis propuesta por Dra M. L. Ojeda en su tesis doctoral (ref. 77) es una alternativa adecuada para obtener sustratos de SBA-16 con alta estabilidad mecánica ya que los sólidos siguen conservando la estructura inicial. Por lo tanto, lo que es seguida motiva es explorar el anclaje de especies amino para estos fines a la adsorción de CO₂ a sabiendas de que es un tema poco explorado; debido a que los poros que interconectan a las cavidades esféricas podrían ser ocluidos durante este procedimiento, impidiendo así sitios activos dentro de las cavidades capaces de enriquecerse al ser expuestos con el fluido de interés. Por lo tanto, otra alternativa sugerida sería explorar el anclaje *insitum* a la síntesis del medio poroso.

Apéndice

Reactivos e instrumentación empleados para vidrios precursores de SiO₂

- Precursor de sílice, TEOS tetraetoxisilano 98% de pureza. Aldrich Chemical, lote No 04814EX.
- Perlas de NaOH (98% de pureza). Reactivo Sigma S8045-500G, lote: 075K00321.
- HCl de 36.5-38% de pureza Golden Bell reactivos, lote: 0811232.
- Mufla Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400.

Reactivos e instrumentación empleados (SBA-15 y SBA-16)

- Precursor de sílice, TEOS tetraetoxisilano 98% de pureza. Aldrich Chemical, lote No 04814EX.
- Tribloques de copolimero Pluronic P-123; tribloques de poli(etilen oxido)-poli(propilen oxido)-poli(etilen oxido), PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀. Aldrich Chemistry, lote 04612CJ.
- Tribloques de copolímeros, poli(etilen oxido)-poli(propilen oxido)-poli(etilen oxido), (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆) Pluronic F-127 Sigma-Aldrich lote: 038K0113.
- APTES 3-aminopropiltrióxido Sigma Aldrich lote 63696HMV.
- 4-(Piridin-3-il)benzaldehído Aldrich Lot # MKBG1351V.
- Alcohol etílico grado técnico.
- Alcohol etílico anhidro Sigma Aldrich lote: 003550TH.
- HCl de 36.5-38% de pureza Golden Bell reactivos, lote: 0811232.
- Sistema de vacío y sistema de flujo de nitrógeno.
- Horno de calentamiento Terlab
- Mufla de calcinación thermoscientific termolyne.
- Espectrómetro FT-IR Varian 660-IR.
- Parrilla eléctrica Thermoscientific.
- Mantilla de calentamiento.
- Reóstato.

Bibliografía

1. J. M. Esparza; M. L. Ojeda; A. Campero; G. Hernández; C. Felipe; M. Asomoza; S. Cordero; I. Kornhauser; F. Rojas. *Jour. Molec. Catal.* 2005, 228, 97-110.
2. D. Zhao; J. Sun; Q. Li; G. D. Stucky. *Chem. Mater.* 2000, 12, 275-279.
3. P. Van Der; M. Benjelloun; E. F. Vansant. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 9027-9032.
4. S. A. bagshaw; E. Prouzet; T. J. Pinnavaia. *Science*. Vol 269, 1995.
5. J. Pérez-Ramírez; S. Abelló; A. Bonilla; J. C. Groen. *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 164–172.
6. Cross and Haynes. *Pore structure and properties of Materials*.1 ed. Vol. I. Part I. 1973, 61-79.
7. M. Grün; K. K. Unger; A. Matsumoto; K. Tsutsumi. *Micro and Mesop Mater.* 1999,27, 207–216.
8. K. Schumacher; M. Grün; K.K. Unger. *Micr and Mes Mat.* 1999, 27, 201–206.
9. H. Li; S. W. Lim; J. Kim; G. Seo. *J. Catal Chem.* 2013 380, 144-151.
10. C. Perego; R. Millini. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 3956—3976.
11. Y. Wang; M. Noguchi; Y. Takahashi; Y. Ohtsuka. *Catalysis Today* 68 (2001) 3–9.
12. M. Vallet-Regi; A. Rámila; R. P. del Real; J. Pérez-Pariente. *Chem. Mater.* 2001, 13, 308-311.
13. L. Giraldo; J. C. Moreno-Piraján. *Materials Research*. 2013; 16(4): 745-754
14. B. Schwenzer; L. Wang; J. S. Swensen; A. B. Padmaperuma; G. Silverman; R. Korotkov; D. J. Gaspar. *Langmuir* 2012, 28, 10072–10081.
15. D. Zhu; H. Zhang; Q. Tao; Z. Xu; S. Zheng. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 28, No. 7, pp. 1400–1408, 2009.
16. R. Sanz; G. Calleja; A. Arencibia; E. S. Sanz-Pérez. *Microp. and Mesop. Mater.* 158 (2012) 309–317.
17. R. Sanz; G. Calleja; A. Arencibia; E. S. Sanz-Pérez. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 1956–1962.
18. L. L. Hensch; J. K. West. *Chem. Rev.* 1990, 90, 33-72.
19. Ebelmen; M. *Ann. Chimie Phys.* 1846, 16, 129.
20. Graham, T. J. *Chem. Soc.* 1864, 17, 318.
21. Roy. D. M.; Roy, R. *Am. Mineral.* 1954, 39, 957.
22. Iler, R. K. *The Chem of Silica*; Wiley: New York, 1955.
23. C. T. Kresge; M. E. Leonowicz; W. J. Roth; J. C. Vartuli; J. S. Beck. *Nature*. 1992,359-710.
24. P. T. Tanev; T. J. Pinnavaia. *Science* 267, 865 (1995).
25. J.M. Seddon and R.H. Templer. *Polymorphism of Lipid-Water Systems*. In R. Lipowsky and E. Sackmann, editors, *Handbook of Biological Physics*, pages 97–160. Elsevier Science B.V., 1995.
26. D. Zhao; Q. Huo; J. Feng; B. F. Chmelka; G. D. Stucky. *J. Am. Chem.* 1998, 120, 6024-6036.
27. A. Dazzazi; Y. Coppel; M. In; C. Chassenieux; P. Mascalchi; L. Salomé; A. Bouhaouss; M. L. Kahn; F. Gauffre. *Journal of Materials Chemistry* 1, 11 (2013) 2158.
28. S. A. Bagshaw; E. Prouzet; T. J. Pinnavaia. *Scien*. Vol. 269 (1995).
29. M. E. Davis; C. Y. Chen; S. L. Burkett; R. F. Lobo. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1994, 346-831.
30. Kresge, C. T; Leonowicz, M. E; Roth, W. J.; Vartuli, J. C. *Nature* 1992, 356, 710-12.
31. Ryoo, R; Jun. S. J. *J. Phys. Chem B.* 1997, 101, 317.

32. D. Zhao; J. Feng; Q. Huo; N. Melosh; G. H. Fredrickson; B. F. Chmelka; G. D. Stucky. *Science*. 1998 vol 279.
33. M. Kruk; M. Jaroniec. *Chem. Mater.* 2000, 12, 1961-1968.
34. T. Kim; R. Ryoo; M. Kruk; K. P. Gierszal; M. Jaroniec; S. Kamiya; O. Terasaki. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 11480-11489.
35. O. C. Gobin; Y. Wan; D. Zhao; F. Kleitz; S. Kaliaguine. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 3053-3058.
36. Haller, W. *Nature* 1965, 206, 693.
37. Elmer, T. H. in *ASM Engineered Materials Handbook*; Schnieder, S. J., Jr., Ed.; ASM: Materials Park, OH, 1991; Vol. 4, p 427.
38. S. Lowell; J. E. Shields; M. A. Thomas; M. Thommes. *Characterización of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Ed Kluwer Academic Publishers. Prt. Netherlands. 2004. Pag 217.
39. K. S. W. Sing; D. H. Everett; R. A. W. Haul; L. Moscou; R. A. Pierotti; J. Rouquérol; T. Siemieniewska. *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 57, No. 4, pp. 603—619, 1985.
40. Brunauer S.; Deming L. S.; Deming W. S.; Teller E. J. *Am. Soc* 1940, 62, 1723.
41. Cohan. L. H. J. *Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 433.
42. Broekhoff J. C. P.; De Boer J. H. J. *Catal.* 1967, 9, 8-14.
43. Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 73, 373.
44. E. A. Ustinov; D. D. Do; M. Jaroniec. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 1947-1958.
45. Neimark, A. V.; Ravikovitch, P. I.; Vishnyakov, A. *phys. Rev.* 2000, 62, 1493.
46. Coasne, B.; Pellenq, R. J-M. *J. Chem. Phys.* 2004, 120, 2913.
47. McGreevy, R. L.; Pusztai, L. *Mol. Simul.* 1988, 1, 359.
48. Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications*, 2nd ed.; Academic Press: London, 2002.
49. K.S.W. Sing en "Surface Area Determination" D.H. Everett y R.H. Ottewill, Eds, Butterworths, Londres 1969, p. 25.
50. Rodríguez Gallego Manuel. *La Difracción de los Rayos X*. Mexico: Ed. Albambra mexicana S. A. 1962, pp 80-93.
51. Ross; Oliver. J. P. *On physical adsorption*. Edit. Interscience Publishers. New York. 1964, pag 78.
52. D.A. Skoog et al. *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill. Madrid (2002).
53. J. Pérez-Ramírez; C. H. Christensen; K. Egeblad; C. H. Christensen; J. C. Groen, *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 2530.
54. J. R. Martínez. *Rev. Mex. Fis* (2002), 48(2), pp 142-149.12. J. Gallardo, P. Gallindo, A. Durán. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 40 [1] 31-35 (2001).
55. J. Gallardo, P. Gallindo, A. Durán. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 40 [1] 31-35 (2001).
56. Z Xu et al. *Applied Surface Science* 120 (1997) 269-278.
57. Investigation of the Formation and Structure of APTES Films on Silicon Substrates. www.piketech.com.
58. Rochelle. G.T. *Science*. 2009, 325, 1652-1654.
59. M. Caplow. *J. Am. Chem. Soc.* 24 (1968) 6795-6803.
60. Kim, S.N.; Son, W.J.; Choi, J.S; Ahn, W.S.; *Microporous Mesoporous Mater.* 115(2008): 497–503.
61. G. Calleja; R. Van Grieken; R. García; J.A. Melero; J. Iglesias. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 182–183 (2002) 215–225.
62. R. Sanz, G. Calleja, E. S. Sanz-Pérez. *Appli Surfa.* 256 (2010) 5323-5328.

63. D. Zhao; Q. Huo; J. Feng; B. F. Chmelka; G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 120, No. 24, 1998.
64. Wanka, G.; Hoffmann, H.; Ulbricht, W. *Macromolecules* 1994, 27, 4145.
65. T. W. Kim; R. Ryoo; M. Kruk; K. P. Gierszal; M. Jaroniec; S. Kamiya; O. Terasaki. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 11480-11489.
66. O. C. Gobin; Y. Wan; D. Zhao; F. Kleitz; S. Kaliaguine. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 3053-3058.
67. P. I. Ravikovitch; A. V. Neimark. *Langmuir* 2002, 18, 1550-1560.
68. Balbuena, P. B.; Gubbins, K. E. *Character. Porous Solids* 1994, 87, 41.
69. Broekhoff, J. C. P.; de Boer, J. H. J. *Catal.* 1968, 10, 153.
70. Ravikovitch, P. I.; Vishnyakov, A.; Neimark, A. V. *Phys. Rev. E* 2001, 64, 011602.
71. Ravikovitch, P. I.; O'Domhnaill, S. C.; Neimark, A. V.; Schuth, F.; Unger, K. K. *Langmuir* 1995, 11, 4765.
72. Mason, G. J. *Colloid Interface Sci.* 1982, 88, 36.
73. Neimark, A. V. *Russian J. Phys. Chem. (Z. Fiz. Khim.)* 1986, 60, 1745. (c) *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991, 62, 67.
74. Seaton, N. A. *Chem. Eng. Sci.* 1991, 46, 1895.
75. P. I. Ravikovitch; A. V. Neimark. *Langmuir* 2002, 18, 9830-9837
76. Schofield, R. K. *Discuss. Faraday Soc.* 1948, 3, 105.
77. M. L. Ojeda. *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.* Tesis doctoral, UAM, departamento de química inorgánica. Abril 2005. Pags 38-39.
78. T. Kim; R. Ryoo; M. Kruk; K. P. Gierszal; M. Jaroniec; S. Kamiya; O. Terasaki. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 11480-11489.
79. J. R. Matos; L. P. Mercuri; M. Kruk; M. Jaroniec. *Langmuir* 2002, 18, 884-890.
80. C. Yu; Y. Yu; L. Miao; D. Zhao. *Microporous mesoporous Mater.* 2001, 44-45, 65.
81. P. Van Der Voort; M. Benjelloun; E. Vansant. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 9027-9032.
82. R. Hernández-Huesca; G. Aguilar-Armenta. *Rev. Soc. Química de México*, Vol. 46, Núm. 2 (2002) 109-114
83. Y. Cheng-Hsiu; H. Chih-Hung; T. Chung-Sung. *Aerosol and Air Quality Research*, 12: 745-769, 2012



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00050
Matricula: 2121800497

SINTESIS Y PROPIEDADES
TEXTURALES DE ALGUNOS
MATERIALES MESOPOROSOS MODELO

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 17 del mes de julio del año 2014 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ
DRA. MARIA LUISA OJEDA MARTINEZ
DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: OBDULIA MEDINA JUAREZ

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

APROBAR

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



OBDULIA MEDINA JUAREZ
ALUMNA

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ

VOCAL

DRA. MARIA LUISA OJEDA MARTINEZ

SECRETARIO

DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ