

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TAMICES MOLECULARES
ORGANICAMENTE MODIFICADOS.

Tutores:

Dra. Virginia Sazo.

Dra. Carmen Milena López.

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br
Elizabeth Susana Araujo
Lancz, para optar al título
de Licenciado en Química.

Caracas, Enero del 2012.

Nosotras, Profesora Virginia Sazo y Profesora Carmen Milena López, Investigadoras del Laboratorio de Tamices Moleculares de la Facultad de Ciencias de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado (TEG), Titulado:

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TAMICES MOLECULARES
ORGÁNICAMENTE MODIFICADOS”**

Que presenta el Br. Elizabeth Susana Araujo Lancz, para aspirar al título de Licenciado en Química, se realizó en el Laboratorio de Tamices Moleculares de la Facultad de Ciencias en la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante el año 2011, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Virginia Sazo
(Tutora)

Carmen Milena López
(Tutora)

Caracas, Enero del 2012.

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TAMICES MOLECULARES ORGANICAMENTE MODIFICADOS”**. Presentado por la **Br. Elizabeth Susana Araujo Lancz.**, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Carmen Milena López
(Tutora)

Dra. Virginia Sazo
(Tutora)

Dra. Mireya Goldwasser
(Jurado Principal)

Dra. Gema Gonzalez.
(Jurado Principal)

Caracas, Enero del 2012

AGRADECIMIENTOS

Primeramente GRACIAS A DIOSITO!!! Gracias Dios gracias!!!.... Sin ti nada de esto fuera posible!!!... gracias por darme la salud, la fuerza, el entusiasmo, a mi familia, a mi novio y amigos, en fin por todo lo que me has dado, porque todos ellos son tus intermediarios para hacerme llegar todo lo que me quieres decir... GRACIAS DIOSITO...

A mi virgencita del Carmen Gracias!!!... por ayudarme siempre en los momentos precisos para que todo saliera bien, sin importar lo difícil o imposible que fuera, gracias por ayudarme a resolver todo tipo de problemas que se me presentó durante el transcurso de esta maravillosa experiencia en mi vida...Gracias...

A mis padres, Cesar Araujo y Verónica De Araujo, porque gracias a ellos soy lo que soy, porque sin su dedicación, apoyo y sabios consejos no lo hubiese logrado.... Son mi inspiración y la luz de mis ojos... los quiero muchooooo... estoy muy orgullosa de tener los mejores padres del mundo. A mis hermanos, Andrés Araujo y Verónica Araujo, gracias por su apoyo incondicional y por siempre estar hay apoyando a su hermana favorita.... Jejeje los quiero mucho...

A mi mejor amigo, novio, compañero y futuro esposo, Ramón Gómez, por siempre estar cuando más te necesito, por estar hay siempre dándome tu incondicional apoyo y darme el aliento cuando me siento decaída, por su buena voluntad y tus energías positivas, gracias mi vida...Te amo y siempre te amaré.

A mi querida tutora de tesis: Dra. Virginia Sazo... gracias por su incondicional apoyo... son tantas las cosas que aprendí a su lado, ya que la considero una persona con mucha experiencia en este campo de la catálisis... les debo muchas cosas...gracias de todo corazón...

Gracias a la Dra. Carmen Milena López (Por segunda vez mi tutora), por brindarme todo ese asesoramiento científico, confianza, apoyo y estímulo para poder lograr esta meta tan bonita!!!.... Gracias por enseñarme un poquito de ese amplio conocimiento de usted tiene!!! Gracias por corregirme y siempre calmarme cuando estaba apurada para que todo saliera bien!!!... gracias....

A mi pequeña Yisleidys Barboza, por darme ese gran apoyo cuando más lo necesito, contigo me aprendí a que siempre hay algo por qué reír en lugar de llorar...gracias...

A mi mejor amiga, compañera, hermana y compinche desde pequeña y si dios me lo permite mi comadre, Yeannaly Fermín, por estar allí siempreeee, apoyándome, dándome un consejo y una palabra de aliento cuando más la necesito, por estar en las buenas y en las malas... Te quiero mucho amiga nunca cambies....

A los verdaderos amigos, esos que siempre estuvieron allí y que compartieron tantas experiencias algunas muy gratas y otras no tanto, porque es así como se construye una amistad, estando en las buenas y malas, compartiendo mis alegrías y derrotas... gracias a todos....A los que me quisieron y a los que no también, porque de todos aprendí....

Finalmente termino mis agradecimientos dándole las gracias a la mejor casa de estudio del país, la Universidad Central de Venezuela... que viva la UCV... que siga formando seres tan íntegros como lo ha hecho hasta hora....Por siempre será la casa que vence las sombras!!! UUUUCV!!!!...Viva la U... Viva la U....Viva la uuuuniversidad!!!!....

Al CDCH de la UCV por el financiamiento a través de los Proyectos: PG: 03-7760-2009/1 y AIA: 03-7588-2009.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron sílices tipo MCM-41 y SBA-15, para ser utilizados como soportes en la funcionalización orgánica con 30 a 50 % en peso de 3-aminopropiltietoxisilano (APTES) empleando el método post-síntesis y el método de co-condensación. Los soportes tipo SBA-15 fueron sintetizados a diferentes temperaturas (40 y 90°C). Los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante, Difracción de rayos X (DRX), Fisisorción de nitrógeno, Espectroscopia Infrarroja (IR), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con Análisis EDX y Análisis Termogravimétrico (TGA-DTA). Se realizó una prueba como adsorbente de iones cromo (VI) del sólido MCM-41 modificado orgánicamente con 30% de funcionalizante.

Al aumentar la temperatura de síntesis se incrementó el diámetro de poro promedio del soporte SBA-15. Los análisis por DRX indicaron que la funcionalización de las sílices SBA-15 no afectó el ordenamiento hexagonal de los poros, no así para MCM-41. Todos los sólidos presentaron isothermas de adsorción-desorción de N₂ tipo IV, características de sólidos mesoporosos. Sin embargo, el área específica y el volumen porosos disminuyeron apreciablemente para altos contenidos de agente orgánico (funcionalizante). La presencia del funcionalizante fue confirmada mediante espectroscopia de infrarrojo y TGA en los sólidos funcionalizados.

El método de incorporación por co-condensación del MCM-41 condujo a mejoras en la porosidad y estructura para bajos contenidos de modificador orgánico. Mientras que, para igual contenido de funcionalizante incorporado por el método post-síntesis, el material obtenido es de bajo orden espacial y características texturales disminuidas respecto al soporte silícico. El sólido MCM30C, resultó ser un adsorbente efectivo de iones Cr (IV); logrando adsorber 78% de este ión en solución acuosa.

INDICE GENERAL		
	Contenido	Pág.
I.	Introducción.	1
II.	Objetivos.	3
II.1.	Objetivo General.	3
II.2.	Objetivos Específicos.	3
III.	Revisión Bibliográfica.	4
III.1.	Tamices moleculares.	4
III.2.	Tamices moleculares mesoporosos.	5
III.3.	El fenómeno de adsorción.	12
III.4.	Funcionalización de los materiales mesoporosos.	13
III.5.	Aplicaciones de los tamices moleculares mesoporosos funcionalizados.	17
IV.	Técnicas de caracterización de los tamices moleculares.	19
IV.1.	Fisisorción de nitrógeno.	19
IV.2.	Difracción de rayos X (DRX).	22
IV.3.	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	24
IV.4.	Espectroscopia Infrarrojo (IR).	25
IV.5.	Análisis Termogravimétrico (TGA).	26
IV.	Metodología experimental.	27
IV.1.	Síntesis del sólido MCM-41.	28
IV.2.	Síntesis del sólido SBA-15.	29
IV.3.	Funcionalización orgánica de los sólidos MCM-41 y SBA-15 por el método post-síntesis.	30
IV.4.	Funcionalización orgánica de los sólidos SBA-15 (40 y 90°C) por el método de co-condensación.	31
IV.5.	Funcionalización orgánica del sólido MCM-41 por el método de co-condensación.	32
IV.6.	Caracterización de los sólidos MCM-41 y SBA-15.	33

IV.7.	Prueba como adsorbente del sólido funcionalizado y sin funcionalizar.	38
IV.8.	Resumen de todos los sólidos sintetizados.	40
V.	Presentación y discusión de Resultados.	42
V.1.	Caracterización del sólido tipo SBA-15 (40°C).	42
V.2.	Caracterización de los sólidos tipo SBA-15 (40°C) funcionalizados por el método post-síntesis.	46
V.3.	Sólidos tipo SBA-15 a 40°C sintetizados por el método de co-condensación.	60
V.4.	Caracterización del sólido tipo SBA-15 (90°C).	62
V.5.	Caracterización de los sólidos tipo SBA-15 (90°C) funcionalizados por el método post-síntesis.	65
V.6.	Caracterización del sólido tipo MCM-41.	76
V.7.	Caracterización de los sólidos tipo MCM-41 funcionalizados por el método post-síntesis.	80
V.8.	Caracterización de los sólidos tipo MCM-41 funcionalizados por el método de co-condensación.	91
V.9.	Prueba como adsorbente del sólido MCM-41 y MCM30C.	103
VI.	Conclusiones.	104
VI.	Referencias Bibliográficas.	106
VII.	Apéndice.	111

INDICE DE FIGURAS		
	Contenido	Pág.
Figura 1	Difractogramas de rayos X y estructuras propuestas para MCM-41, MCM-48 y MCM-50.	6
Figura 2	Estructura de un poro del MCM-41.	7
Figura 3	Mecanismos de formación del material MCM-41.	8
Figura 4	Esquema del sistema poroso SBA-15.	9
Figura 5	Mecanismo de síntesis de la SBA-15.	10
Figura 6	Grupos silanoles, defecto de la conectividad.	11
Figura 7	Representación esquemática de las especies moleculares (A) y la funcionalización en la superficie de una sílice mesoporosa, (B) con grupos aminopropil.	13
Figura 8	Esquema de anclaje de algunas fases activas en las paredes de los poros de los sólidos mesoporosos.	14
Figura 9	Esquema de funcionalización vía anclaje post-síntesis.	15
Figura 10	Esquema de funcionalización vía co-condensación.	15
Figura 11	Tipos básicos de isotermas de adsorción.	21
Figura 12	Representación esquemática de una celda hexagonal.	24
Figura 13	Equipo de adsorción y desorción de N ₂ Micromeritics Tristar 3000.	33
Figura 14	Difractómetro de rayos X marca Bruker axs modelo D-8. Advance.	34
Figura 15	Espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier Marca Perkin-Elmer.	35
Figura 16	Microscopio Electrónico de Barrido Modelo S-2400.	36
Figura 17	Analizador térmico simultáneo TGA-DTA, modelo 2960.	37
Figura 18	Espectrofotómetro de absorción UV-Visible, Marca Perkin Elmer Lambda.	39
Figura 19	Difractograma de rayos X de la sílice SBA _{40°} .	43
Figura 20	A) Isotherma de Adsorción-Desorción de Nitrógeno de la sílice SBA _{40°} , B) Distribución del tamaño de poros de la sílice SBA _{40°} .	44
Figura 21	Espectro de absorción IR de la sílice (SBA _{40°}).	45
Figura 22	Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA _{40°} .	45
Figura 23	Difractogramas de rayos X de las sílices A) SBA _{40°} B) SBA _{40°} 30PS C) SBA _{40°} 40PS y D) SBA _{40°} 50PS.	47
Figura 24	Isotermas de Adsorción-Desorción de Nitrógeno de las sílices tipo SBA-15 (40°C) funcionalizadas, con su respectiva distribución de tamaño de poro A) SBA _{40°} B) SBA _{40°} 30PS C) SBA _{40°} 40PS D) SBA _{40°} 50PS.	48
Figura 25	Espectro de infrarrojo del funcionalizante 3-aminopropiltrietoxisilano.	50

Figura 26	Espectros de absorción IR de un conjunto de sílices tipo SBA-15 sintetizadas a 40°C funcionalizadas por el método post-síntesis.	52
Figura 27	Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA _{40°} 30PS.	54
Figura 28	Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice SBA _{40°} 30PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.	54
Figura 29	Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA _{40°} 40PS.	55
Figura 30	Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice SBA _{40°} 40PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.	55
Figura 31	Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA _{40°} 50PS.	56
Figura 32	Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice SBA _{40°} 50PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.	56
Figura 33	A) Distribución del elemento carbono sobre la muestra SBA _{40°} 30PS. Mapeo de los elementos B) Carbono, C) Oxígeno y D) Silicio.	57
Figura 34	A) Análisis termogravimétrico para la sílice SBA _{40°} y B) Análisis termogravimétrico para la sílice SBA _{40°} 30PS.	59
Figura 35	Beacker que contenían los geles SBA-15 (a 40°C funcionalizados por el método de Co-Condensación) con 3-aminopropiltrietoxisilano.	60
Figura 36	Difractograma de rayos X de la sílice SBA _{90°} .	62
Figura 37	A) Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ de la sílice SBA _{90°} B) Distribución de tamaños de poros para la sílice SBA _{90°} .	63
Figura 38	Espectro de Infrarrojo para la sílice SBA _{90°} .	64
Figura 39	Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA _{90°} .	65
Figura 40	Difractograma de rayos X de las sílices A) SBA _{90°} B) SBA _{90°} 30PS C) SBA _{90°} 40PS D) SBA _{90°} 50PS.	66
Figura 41	Isotermas de Adsorción-Desorción de Nitrógeno de las sílices funcionalizadas, con su respectiva distribución de tamaños de poro A) SBA _{90°} B) SBA _{90°} 30PS C) SBA _{90°} 40PS D) SBA _{90°} 50PS.	68
Figura 42	Espectros de absorción IR de un conjunto de sílices tipo SBA-15 sintetizadas a 90°C funcionalizado por el método post-síntesis.	70

Figura 43	Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA ₉₀ 30PS.	72
Figura 44	Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice SBA ₉₀ 30PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.	72
Figura 45	Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA ₉₀ 40PS.	73
Figura 46	Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice SBA ₉₀ 40PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.	73
Figura 47	Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA ₉₀ 50PS.	74
Figura 48	Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice SBA ₉₀ 50PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.	74
Figura 49	Análisis termogravimétrico para la sílice SBA ₉₀ 30PS.	75
Figura 50	Difractograma de rayos X para el sólido MCM-41.	76
Figura 51	A) Isotherma de Adsorción –Desorción de Nitrógeno de la sílice MCM-41, B) Distribución del tamaño de poros de la sílice MCM-41.	77
Figura 52	Espectros de absorción IR de la sílice MCM-41.	78
Figura 53	Imágenes obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice MCM-41.	79
Figura 54	Difractograma de rayos X de las sílices A) MCM-41, B) MCM30PS, C) MCM40PS y D) MCM50PS.	80
Figura 55	Esquema de acoplamiento silanol (Si-OH) – funcionalizante.	81
Figura 56	Isotermas de Adsorción – Desorción de Nitrógeno para las sílices funcionalizadas, con su respectiva distribución de tamaño de poros A) MCM-41, B) MCM30PS, C) MCM40PS, D) MCM50PS.	82
Figura 57	Forma de la distribución de tamaño de poros representativo de los sólidos tipo MCM-41 funcionalizados por el método post-síntesis.	83
Figura 58	Espectros de absorción IR de un conjunto de sílices tipo MCM-41 funcionalizadas por el método post-síntesis.	85
Figura 59	Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice MCM30PS.	87
Figura 60	Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice MCM30PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.	87
Figura 61	Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice MCM40PS.	88
Figura 62	Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice	88

	MCM40PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.	
Figura 63	Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice MCM50PS.	88
Figura 64	Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice MCM50PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.	89
Figura 65	Análisis termogravimétrico para la sílice MCM30PS.	90
Figura 66	Difractograma de rayos X de las sílices A) MCM-41, B) MCM30C, C) MCM40C y D) MCM50C.	92
Figura 67	Isotermas de Adsorción – Desorción de Nitrógeno para las sílices tipo MCM-41 funcionalizadas, con su respectiva distribución de tamaños de poros A) MCM-41, B) MCM30C, C) MCM40C y D) MCM50C.	94
Figura 68	Espectros de absorción IR de un conjunto de sílices tipo MCM-41 funcionalizadas por el método de co-condensación.	96
Figura 69	Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice MCM30C.	98
Figura 70	Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice MCM30C obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.	98
Figura 71	Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice MCM40C.	99
Figura 72	Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice MCM40C obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.	99
Figura 73	Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice MCM50C.	100
Figura 74	Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice MCM50C obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.	100
Figura 75	Análisis termogravimétrico para la sílice MCM-41 (extraído)	102
Figura 76	Análisis termogravimétrico para la sílice MCM30C.	102
Figura 77	Curva de adsorción específica del sólido MCM30C comparado con el sólido MCM-41.	103

INDICE DE TABLAS

	Contenido	Pág.
Tabla 1	Reactivos empleados en la síntesis de los sólidos.	27
Tabla 2	Resumen de las condiciones de síntesis de los sólidos sintetizados.	40
Tabla 3	Resumen de las propiedades texturales de la serie de sólidos tipo SBA-15 (40°C) funcionalizados por el método post-síntesis.	49
Tabla 4	Bandas características del funcionalizante 3-aminopropiltrietoxisilano.	50
Tabla 5	Relación de las bandas en los espectros de las sílices tipo SBA-15 (40°C) funcionalizadas por el método post-síntesis.	53
Tabla 6	Resumen de las propiedades texturales de la serie de sólidos tipo SBA-15 (90°C) funcionalizados por el método post-síntesis.	69
Tabla 7	Relación de las bandas en los espectros de las sílices tipo SBA-15 (90°C) funcionalizadas por el método post-síntesis.	71
Tabla 8	Resumen de las propiedades texturales de la serie de sólidos tipo MCM-41 funcionalizados por el método post-síntesis.	83
Tabla 9	Relación de las bandas en los espectros de las sílices tipo MCM-41 funcionalizadas por el método post-síntesis.	86
Tabla 10	Resumen de las propiedades texturales de la serie de sólidos tipo MCM-41 funcionalizados por el método de co-condensación.	95
Tabla 11	Relación de las bandas en los espectros de las sílices tipo MCM-41 funcionalizadas por el método de co-condensación.	97

I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos métodos para eliminar metales pesados en cuerpos de agua residuales ha sido una actividad de gran interés para la comunidad científica, ya que la contaminación de aguas por la presencia de metales pesados altamente tóxicos como cromo, mercurio y plomo, entre otros, tiene cada día un mayor impacto en la vida de los seres vivos. La preparación de nuevos y mejores materiales adsorbentes de metales pesados, se presenta como alternativa a la solución de este problema ambiental. Las industrias Venezolanas de curtido de pieles generan muchos desechos de iones cromo y se encuentran en las aguas residuales, lo que acarrea muchos problemas ecológicos y es por ello que se ha dedicado una especial atención y esfuerzo en los últimos años.

Los adsorbentes orgánicamente funcionalizados se basan en la modificación química de soportes con alta área superficial y diámetros de poro adecuados. Adsorbentes tales como arcillas, zeolitas, polímeros, minerales similares al carbón activado, y las sílices amorfas o mesoporosas (MCM-41 y SBA-15) previamente funcionalizadas con ligandos orgánicos, que contienen átomos de nitrógeno y/o azufre, (como por ejemplo el 3-aminopropiltietoxisilano), pueden formar complejos con metales pesados presentes en el medio y retener por adsorción selectiva los iones a depurar.

La preparación de adsorbentes sólidos como MCM-41 y SBA-15 funcionalizados con grupos orgánicos como 3-aminopropiltietoxisilano (APTES), debido a sus altas áreas superficiales y buenas propiedades de textura, representa una opción prometedora para la inmovilización de estos iones contaminantes. La funcionalización superficial de estas sílices, se lleva a cabo por medio de diversos métodos. Para esta investigación se emplearon dos métodos diferentes: el método post-síntesis (grafting) y el método de co-condensación, con

el propósito de determinar las diferencias en porosidad y estructura que ambos métodos pudieran introducir en los sólidos funcionalizados respecto a los soportes. El método post-síntesis consiste en funcionalizar el sólido mesoporoso luego de la síntesis de la mesoestructura y en el método de co-condensación el funcionalizante se incorpora el gel de síntesis en conjunto con la fuente de silicio.

Con esta investigación, nuestro laboratorio dará los primeros pasos dirigidos a lograr la obtención de un adsorbente de iones contaminantes de bajo costo. La síntesis de los sólidos se hará considerando la economía de reactivos y de energía.

II. OBJETIVOS

II.1. Objetivo General

Estudiar el efecto de la modificación orgánica sobre la porosidad y estructura de sílices mesoporosas.

II.2. Objetivos Específicos

- ✓ Síntesis de los sólidos mesoporosos SBA-15 y MCM-41. La sílice SBA-15 se sintetizará con diferentes tamaños de poro.
- ✓ Modificación de las sílices mesoporosas empleando 3-Aminopropiltrietoxisilano, mediante métodos de incorporación en síntesis y post-síntesis.
- ✓ Caracterización de los sólidos sintetizados mediante técnicas de: Fisisorción de Nitrógeno, Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido con Análisis Químico Elemental por EDX, Espectroscopía Infrarrojo y Termogravimetría.
- ✓ Explorar el potencial de una sílice mesoporosa modificada orgánicamente, como adsorbente de iones cromo (VI) en solución acuosa.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

III.1. TAMICES MOLECULARES.

Los materiales porosos han sido objeto de estudio en numerosas áreas de investigación debido a sus potenciales aplicaciones, siendo empleados como catalizadores o soportes catalíticos, en sistemas de intercambio iónico, como adsorbentes y como tamices moleculares para la separación de mezclas. Según la IUPAC los sólidos porosos se dividen en tres clases según el tamaño del poro: Microporoso < 2 nm, Mesoporoso 2-50 nm y Macroporoso > 50 nm.

El término tamiz molecular fue acuñado por primera vez por James W. McBain en 1932, para describir sólidos microporosos capaces de separar sustancias químicas de acuerdo a su forma y tamaño. Entre la familia de los tamices moleculares microporosos, se encuentran las zeolitas, las cuales tienen un tamaño uniforme de poro y un sistema de poros cristalográficamente ordenados; sin embargo, las zeolitas presentan serias limitaciones difusionales cuando las moléculas de reactantes son de dimensiones similares o superiores al tamaño de los poros. Este problema se hace más importante en sistemas de fase líquida como ocurre en síntesis de química fina. Comparado con las dimensiones de los microporos de las zeolitas, los mesoporos (2-50 nm) permiten una migración más rápida de las moléculas ^[1].

La necesidad de disponer de nuevos materiales, de mayor tamaño de poro, con mejor accesibilidad hacia sus centros activos, por parte de moléculas más grandes, ha promovido una intensa labor de investigación, la cual se inició en los años 80, cuando se sintetizaron materiales de poros grandes pero térmicamente inestables, ya que perdían su estructura cristalina a bajas temperaturas (200 °C).

En la década de los noventa surgió una serie de materiales mesoporosos, entre ellos las familias M41S y SBA. Los tamices moleculares mesoporosos desarrollados en la década de los 90, mediante el empleo de plantillas orgánicas, causaron un gran impacto e interés debido a sus potenciales usos como adsorbentes y catalizadores, o soportes de catalizadores ya que es posible variar ampliamente su composición [2].

En la actualidad, gran parte de la investigación del campo de la química está encaminada a la producción de materiales sólidos porosos de distinta naturaleza y aplicación, los cuales pueden ser utilizados como adsorbentes. Estos materiales se basan en la modificación química de soportes, como la sílice amorfa o mesoporosa con ligandos orgánicos, de manera que éstos puedan formar complejos con metales pesados presentes en el medio. La tecnología puede ser empleada con cualquier tipo de adsorbentes que tengan una red porosa lo suficientemente amplia y reactiva como para retener por adsorción los iones a depurar.

III.2. TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS.

En el año 1992 se dio a conocer la síntesis de una nueva familia de materiales mesoporosos ordenados denominada M41S por los investigadores de “Mobil Research and Development Corporation”. Estos sólidos se caracterizan por poseer un sistema periódico mesoporoso entre (2-10 nm) comprendido dentro del rango de sólidos mesoporosos, por lo que no presentan limitaciones espaciales para procesar moléculas voluminosas. Poseen una distribución de poro estrecha y volúmenes porosos del orden de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$, su formación se basa en el empleo de surfactantes como agentes directores de la estructura logrando superficies específicas comprendidas entre 500 y $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Los miembros de esta familia presentan diferentes ordenamientos espaciales (MCM-41, MCM-48 y MCM-50) [3],

ilustrados en la Figura 1. Se obtienen en medio básico a temperaturas del orden de 100 °C, presión autógena y tiempos de síntesis superiores a 24 horas.

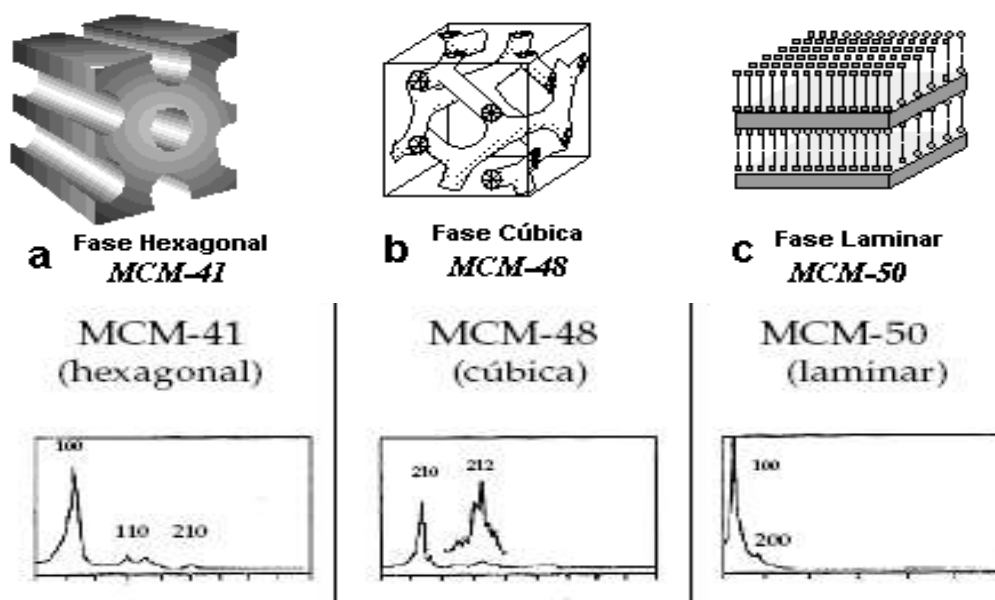


Figura 1. Difractogramas de rayos X y estructuras propuestas para MCM-41, MCM-48 y MCM-50.

Los sólidos MCM-41 o **Mobile Crystalline Material** N° 41 presentan una estructura altamente ordenada, de arreglo hexagonal de poros unidimensionales, (Figura 2) no interconectados y distribución uniforme de los mismos, cuyos diámetros pueden variarse sistemáticamente entre 15 y 100 Å dependiendo del surfactante usado como agente plantilla, las condiciones de reacción y los materiales de partida empleados para la síntesis.

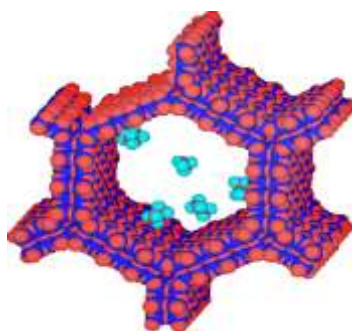


Figura 2. Estructura de un poro de MCM-41.

En la Figura 2, los átomos en rojo representan átomos de oxígeno, los átomos en azul sílice y las moléculas dentro de la estructura son de etano y metano. Esta es una simulación computacional de un poro de MCM-41^[4], en la misma se puede notar la estructura de la pared compuesta por tetraedros de silicio en un arreglo desordenado. Dentro del poro, se encuentran representadas un grupo de moléculas de hidrocarburos de cadena corta que permiten apreciar la diferencia entre las dimensiones del poro aproximadamente de 30 Å respecto a las dimensiones de los hidrocarburos.

Se han propuesto varios mecanismos que tratan de explicar la formación de este tipo de estructura hexagonal. Uno de ellos describe la síntesis de este material a través de un mecanismo conocido como Cristal Líquido Templante (CTL) (RUTA 1), y se origina por la presencia de un surfactante en solución acuosa y la adición de una fuente inorgánica de silicio en un medio básico. También se plantea la RUTA 2 donde el silicato induce la formación de cilindros micelares y posteriormente la polimerización de estas especies aniónicas superficiales. Este mecanismo llamado nucleación cooperativa, plantea una nucleación entre las especies inorgánicas con las moléculas de surfactantes y luego la unión de las partes en un montaje de arreglos similares a los del mecanismo cristal líquido. En la Figura 3 se observan los dos mecanismos antes expuestos^[5].

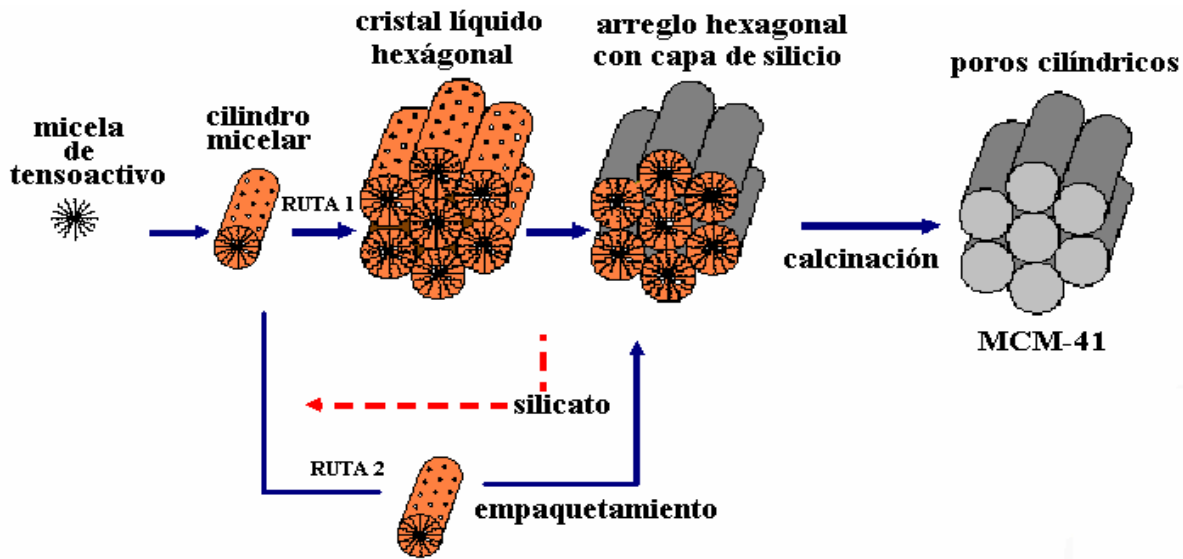


Figura 3. Mecanismos de formación de la estructura MCM-41.

Las paredes del MCM-41 presentan una alta proporción de defectos estructurales originados por la hidrólisis de la sílice en medio básico y su posterior condensación, lo cual ocasiona la presencia de átomos de silicio unidos a grupos OH (Si-OH) en las paredes. Esto trae como ventaja que se puedan funcionalizar para luego ser utilizados como adsorbentes de iones contaminantes.

Otra sílice mesoestructurada interesante es la SBA-15, que fue sintetizada en 1998 en la Universidad de California (USA), en Santa Bárbara por D.Zhao y G.Stucky^[6]. Estos materiales son de pared gruesa ($\geq 3\text{nm}$), por tanto tienen mayor estabilidad térmica e hidrotérmica que los MCM-41. También se caracterizan por poseer poros de gran tamaño de aproximadamente entre 50-70 Å, permitiendo que moléculas voluminosas entren al interior de los poros. Además poseen una estrecha distribución de tamaño de poro en la región mesoporosa, fruto de su estructura altamente ordenada, estos materiales presenta una elevada superficie y

una gran actividad química superficial que permite la fácil modificación de sus propiedades catalíticas y de adsorción.

La SBA-15 presenta una estructura periódica en arreglo hexagonal bidimensional, de poros cilíndricos rectos y de tamaño uniforme, que se encuentra interconectados con un sistema secundario de microporos (poros cuyo diámetro es menor a 2 nm), que conecta entre si los canales grandes, y cuya presencia depende en gran medida de la temperatura de síntesis del material, ver Figura 4.

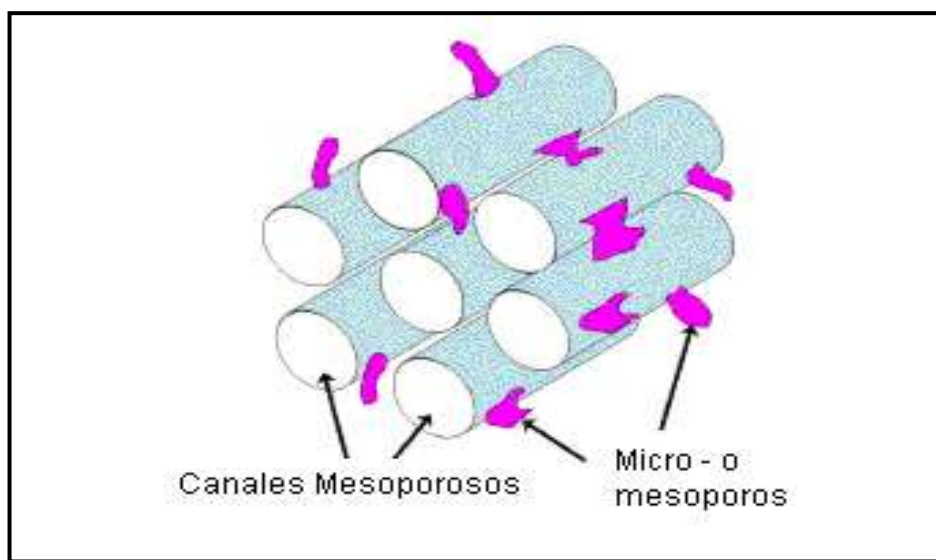


Figura 4. Esquema del sistema poroso SBA-15.

La estructura hexagonal del SBA-15, cuenta con la combinación de microporosidad y mesoporosidad. Los microporos son creados por la penetración de la cadena hidrofílica en las paredes de sílice. Se conoce, que el copolímero tribloque Pluronic es una mezcla poli dispersa de varios copolímeros tribloque con un amplio rango de peso molecular y que contiene apreciables cantidades de copolímero dibloque, e incluso cadenas libres. Parte de los copolímeros de peso

molecular más bajo, pueden actuar como templante para crear los microporos, produciendo una porosidad complementaria.

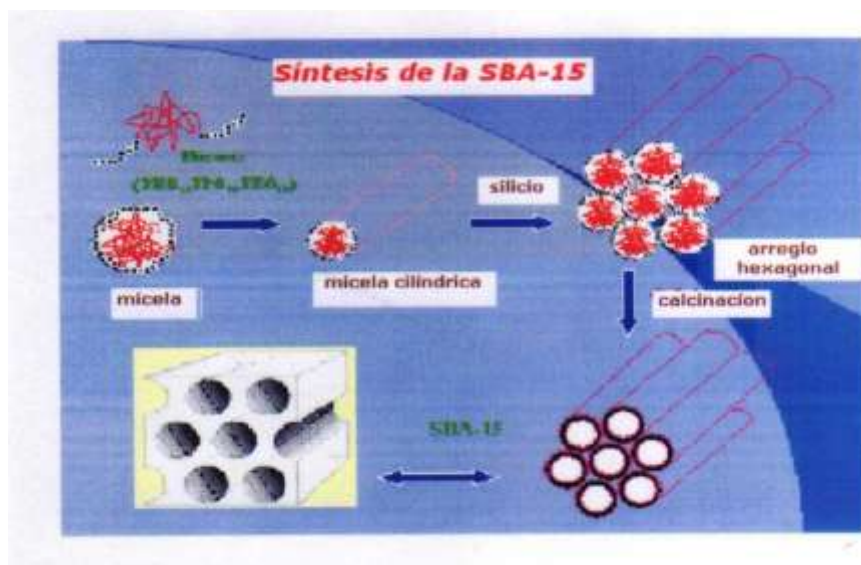


Figura 5. Mecanismo de síntesis de la SBA-15.

El esqueleto de los materiales mesoporosos, basados en silicio (SBA-15 y MCM-41), está formado por una pared de tetraedros SiO_4 conectados entre sí, mediante átomos de oxígeno de los vértices. En los materiales mesoporosos no existe un ordenamiento a larga distancia de los tetraedros SiO_4 que conforman el esqueleto, es decir, no tienen estructura cristalina. Además de la ausencia de orden en la configuración espacial de la red tetraédrica, ésta se caracteriza también, por contener un número muy elevado de defectos de conectividad, es decir, no todos los tetraedros están conectados a otros cuatro, compartiendo átomos de oxígeno. En el caso, en que un átomo de oxígeno de un vértice de un tetraedro no esté compartido con otro vecino, se forma un grupo silanol (Si-OH), como se observa en la Figura 6^[7].

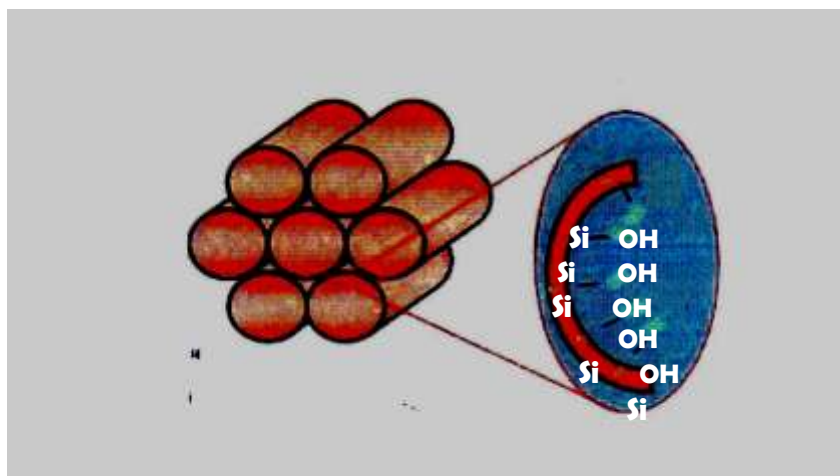


Figura 6. Grupos silanoles, defecto de la conectividad.

La presencia de una elevada concentración de defectos de conectividad en los materiales mesoporosos, es una consecuencia directa de su mecanismo de formación. Los grupos Si-OH influyen marcadamente en las propiedades del material. En general, su afinidad, por las moléculas polares, aumenta con la concentración de grupos silanoles, y por su parte, estos grupos son capaces de reaccionar con una gran variedad de compuestos químicos, formando enlaces covalentes del tipo Si-O-R permitiendo fijar o anclar en la superficie del material diferentes especies químicas ^[7].

En forma general las sílices mesoporosas se sintetizan organizando tetraedros de sílice amorfa en torno a una plantilla que moldea la estructura final del sólido. Estas plantillas son surfactantes y dependiendo de la naturaleza del surfactante y las condiciones de síntesis, las características estructurales y porosas del sólido obtenido pueden variar. Cabe destacar que para los fines de esta investigación se usa como surfactante el CTMBr (Bromuro de Cetiltrimetilamonio) para la síntesis del sólido MCM-41 y para la síntesis del sólido mesoporoso SBA-15 se usa el surfactante Pluronic P-123.

La aplicación como adsorbentes de estos sólidos como ya se mencionó, tiene la ventaja con respecto a los sólidos microporosos como las zeolitas, que sus canales permiten atrapar especies como: Plomo (Pb^{2+}), Mercurio (Hg^{2+}), Cromo (Cr^{6+}), entre otros, las cuales quedan adsorbidas selectivamente en la superficie de los sólidos mesoporosos funcionalizados. Estos materiales presentan alto potencial para la remoción de materiales contaminantes orgánicos e inorgánicos en aguas de desecho. En el año 1998 se demostró la extraordinaria capacidad de adsorción de los materiales M41S para moléculas de hidrocarburos en un proceso de fabricación de un componente con mayor índice de octanos para mezclar con la gasolina ^[8].

III.3. EL FENÓMENO DE ADSORCIÓN

Los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor. Se llama adsorción al fenómeno de acumulación de partículas sobre una superficie; la sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente o el sustrato ^[9].

Entre las características principales de la adsorción tenemos que la adsorción química es altamente selectiva, la cantidad adsorbida depende en gran medida de la naturaleza y del tratamiento previo al que se haya sometido la superficie del adsorbente, así como de la naturaleza de la sustancia adsorbida; es un proceso espontáneo, es decir, que ΔG es negativo y, en general, está asociado con un aumento en el orden del adsorbato ^[10-11].

La presencia de metales pesados altamente tóxicos y contaminantes de aguas como: cromo, mercurio, plomo, etc, tiene cada día un mayor impacto en la

vida del ser humano. Una de las maneras de resolver este mal, es a través de la preparación de adsorbentes sólidos como MCM-41 y SBA-15 funcionalizados con grupos orgánicos como 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), debido a sus altas áreas superficiales y buenas propiedades de textura, la cual representa una opción prometedora para la inmovilización de estos iones contaminantes.

III.4. FUNCIONALIZACIÓN DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS.

Los materiales mesoporosos orgánicamente funcionalizados han generado un considerable interés en el campo de la catálisis, de adsorción y de procesos de separación, debido a que ellos combinan en un solo sólido, tanto la reactividad química específica del grupo funcional orgánico, como las propiedades de adsorción, incluyendo una estructura mecánicamente estable, alta área superficial, poros grandes ordenados y con una distribución de tamaño muy estrecha. En la Figura 7 se observa un esquema del anclaje de un grupo amino funcionalizante sobre la superficie de una sílice mesoporosa^[12].

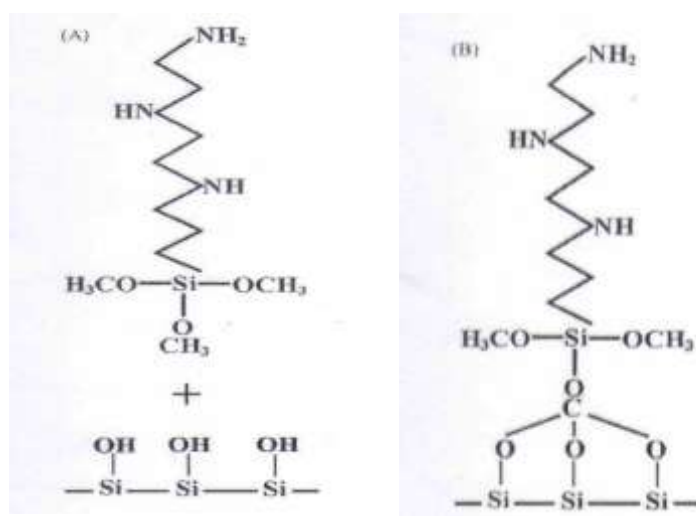


Figura 7. Representación esquemática de las especies moleculares (A) y la funcionalización en la superficie de una sílice mesoporosa, (B) Con grupos aminopropil.

Si se reemplaza el hidrógeno H del silanol, por una especie química R susceptible de unirse mediante un enlace covalente al átomo de oxígeno, se puede formar una amplia serie de materiales híbridos (Orgánico-inorgánico). Comunmente R es un grupo funcional orgánico o un silano Si-Q donde Q es un radical orgánico. Además ese grupo orgánico puede contener uno o más átomos reactivos, que a su vez pudieran ser modificados químicamente. En la Figura 8 se muestra el anclaje de algunos grupos activos en las paredes de los poros de los sólidos mesoporosos ^[13].



R= silano

Y= OH, SH, NH₂, SO₃H, Cl, F, CH₃, fenilo, carboxílicos.

X= Representa un átomo de halógeno generalmente Cl o un grupo alcoxi, metoxi o etoxi.

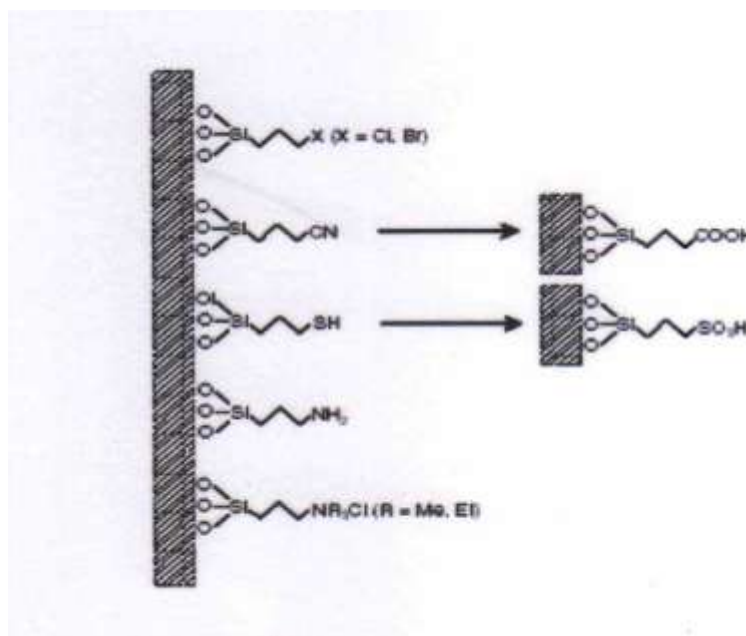


Figura 8. Esquema de anclaje de algunas fases activas en las paredes de los poros de los sólidos mesoporosos.

La funcionalización de los materiales mesoporosos con el grupo funcional amino, puede llevarse a cabo, post síntesis, mediante la introducción del grupo amino sobre la superficie de la pared del poro ó “in situ” (“grafting” o anclaje) (Ver Figura 9) o por incorporación directa del grupo aminopropil durante la preparación del material por la vía de co-condensación, donde el precursor del grupo funcional, en general un silano que contiene uno o más grupos reactivos tales como cloro, metoxi o etoxi, se incorpora al gel de síntesis desde el inicio de la misma. En medio acuoso, los grupos alcoxi se hidrolizan y reaccionan, con los precursores del esqueleto de sílice, generalmente, también alcóxidos de silicio, para formar el armazón de la estructura, en la que, los grupos orgánicos R están unidos a átomos de silicio de la pared y pueden, por lo tanto, reaccionar con especies químicas presentes eventualmente en el interior de los canales y cavidades, esto se observa en la Figura 10.

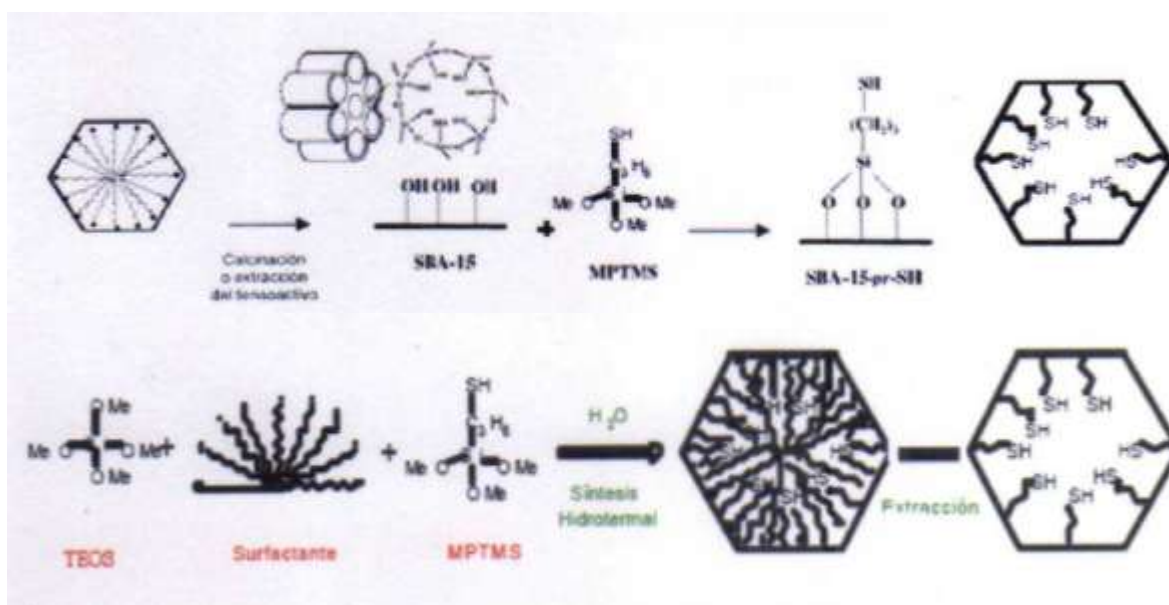


Figura 10. Esquema de funcionalización vía co-condensación.

Los mesoporosos funcionalizados con tioles, después de la oxidación de los grupos tiol a ácido sulfónico, han llamado especialmente la atención, ya que son buenos adsorbentes de metales pesados como el mercurio.

Aguado J. y colaboradores ^[14] trabajaron con la sílice mesoporosa SBA-15 funcionalizada con el grupo amino, por dos métodos de síntesis: co-condensación y el de post síntesis, usando una relación organosilano/TEOS de 0.1 en el medio de síntesis. Encontraron que todos los materiales preservan su mesoporosidad y exhiben unas adecuadas propiedades texturales para actuar como adsorbentes potenciales. Examinaron la eliminación de metales en soluciones acuosas de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} y compararon la adsorción de los materiales preparados por los dos métodos de funcionalización, obteniendo que los materiales preparados por el método de co-condensación mostraron una insignificante capacidad de adsorción de metales, porque los sitios activos del grupo amino no estaban accesibles a las especies del metal. Por el contrario, los materiales sintetizados por el método de grafting, exhibían altos contenido de grupo amino, la cual adsorbían cantidades significativas de las soluciones acuosas de los iones Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} .

Li- Hsiu Hsiao y colaboradores ^[15], trabajaron con el sólido mesoporoso SBA-15 funcionalizado con 3-cloropropiltrimetoxisilano y con (S)-(-)- α,α -difenilpirrolidinametanol por el método de co-condensación y post síntesis (grafting), usando tetraetilortosilicato (TEOS) y el copolímero tribloque (P123) como agente director de la estructura. Para el método de post síntesis usaron una sílice SBA-15 suspendida en tolueno en relación molar CPTMS/ SiO_2 de 30%. La síntesis se realizó en reflujo por 24h a 110°C, después de filtrar removieron el exceso de surfactante con etanol y secaron el sólido a 100°C durante toda la noche. En el método de co-condensación introducen el TEOS mezclado con el funcionalizante (metiltrietoxisilano (MTES) o feniltrietoxisilano (PTES)) en relación molar en el gel de: 0.0168P123:0.75TEOS:0.15CPTMS:0.10MTES (o PTES):7.6HCl:185H₂O en

medio ácido fuerte. El sólido obtenido fue tratado en reflujo con una solución de tolueno a 80°C por 14 horas para remover el surfactante (P123). Estos autores reportaron que los centros quirales del funcionalizante orgánico quedan más homogéneamente distribuidos en los mesoporos por el método de co-condensación que en los sólidos preparados por el método post-síntesis.

A.Z. Addullah y colaboradores ^[16] trabajaron con una sílice mesoporosa SBA-15 funcionalizado con 3-aminopropiltreioxisilano (APTES) mediante el método de grafting (Post-Síntesis). Para la funcionalización del sólido SBA-15 usaron 2 mmol del funcionalizante por cada 2 g de sólido suspendido en tolueno bajo un reflujo por 2 horas, para los lavados usaron tolueno y secaron al vacío. El sólido funcionalizado fue utilizado como soporte para la inmovilización de la enzima que posteriormente fue utilizada en la reacción de esterificación del ácido laurico y la citronela. También estudiaron la lixiviación del funcionalizante y realizaron pruebas para la reutilización en la inmovilización de enzimas, encontrando que la fase inmovilizada mantiene el 90% de su actividad de esterificación en el sistema no acuoso, incluso después de 4 ciclos de uso.

III.5. APLICACIONES DE LOS TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS.

Entre los trabajos realizados en esta área se tienen los realizados en la adsorción de metales como Na^+ , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y otros, en aguas de río a diferentes pH con materiales funcionalizados con 3-metoxi-mercaptopropilsilano en síntesis a porcentajes de 10 y 25%, observando una disminución considerable en la concentración de los metales en estudio ^[17]. En trabajos posteriores, también se estudió la adsorción de metales como Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Hg^{2+} y se propuso que existe una proporción entre el grupo incorporado y la cantidad de metal adsorbido. Además éstos materiales mesoporosos

funcionalizados son, en particular, muy eficaces para adsorber iones de metales pesados, lo que implica una aplicación prometedora en el saneamiento ambiental para la descontaminación y regeneración de aguas ^[18-20].

Bolívar y colaboradores ^[21] trabajaron con el sólido mesoporoso ordenado MCM-41 (antes de la etapa de calcinación y después de la etapa de calcinación), evaluando su capacidad de adsorción de metales pesados como el cromo tri y hexavalente disuelto en soluciones acuosas, bajo distintas condiciones de pH y concentraciones de cromo. Adicionalmente estudiaron la factibilidad de regeneración de ambos sólidos después de la adsorción de iones cromo hexavalente. Estos investigadores encontraron que para el sólido MCM-41 en lo que respecta a la adsorción de iones cromo (III) en medio acuoso, el intervalo de pH más apropiado estaba comprendido entre 2,40 y 3,10. Por otro lado, encontraron que este sólido muestra buena potencialidad para la adsorción de iones cromo hexavalente en medio acuoso y además son potencialmente regenerables utilizando como agente reductor el metabisulfito de sodio y el ácido ascórbico.

IV. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS TAMICES MOLECULARES.

La caracterización de materiales se basa en el establecimiento de las características de un material determinado a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc. Existen para ello distintas técnicas de acuerdo al material y una vez conocidas las características del mismo, puede establecerse su naturaleza y sus posibles aplicaciones.

IV.1. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

En la caracterización de la textura porosa de un sólido, la técnica de fisisorción de gases es la técnica más empleada, ya que los principales parámetros a determinar son: el área superficial, distribución de tamaños de poros, volumen de poros y calores de adsorción. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van Der Waals que pueden ser del tipo dipolo-dipolo, con energías de Van Der Waals de 1 a 5 kJ/ mol.

La adsorción física de gases sobre sólidos aumenta con la disminución de la temperatura y con el aumento de la presión. En función de esto, la técnica se basa en la medición de la cantidad molar de gas n adsorbido o desorbido a una temperatura constante T por una superficie sólida inicialmente limpia, en función de la presión del gas P , estableciendo así lo que es conocido como una isoterma de adsorción (o de desorción).

La adsorción se lleva a cabo dosificando una cantidad conocida de gas (adsorbente) generalmente nitrógeno a una presión relativa determinada, hacia el lecho donde se encuentra el sólido a ser estudiado. El porta muestra que contiene el sólido se sumerge en un recipiente criogénico (nitrógeno líquido a su punto de ebullición (-195,8 °C y 1 atm de presión) para que el gas dosificado entre en

contacto con el sólido y pueda condensar en la superficie de este. La cantidad adsorbida se cuantifica siguiendo la caída en la presión original del gas para distintas dosificaciones.

Se pueden distinguir 6 tipos de isothermas, como las que se observan en la Figura 11, de acuerdo con la IUPAC, estas se corresponden a diferentes sólidos y se basan en las diferentes interacciones que puedan tener el material con el adsorbato y, por lo tanto, está relacionado con la porosidad del mismo. La gráfica de la cantidad absorbida es una función de la presión relativa ($\text{moles/g} = f(P/P_0)$), manteniendo el sólido a temperatura y presión constante. revela mucho sobre la estructura del material adsorbente simplemente con su forma. Los distintos tipos de isothermas de adsorción dependen de la textura de cada sólido.

- **Isothermas tipo 1:** características de adsorbentes con poros extremadamente pequeños (aberturas de poro menores a 20 Å).
- **Isothermas tipo 2:** son indicativas de materiales no porosos.
- **Isothermas tipo 3 y 5:** se obtienen bajo condiciones donde las moléculas de adsorbato tienen gran afinidad entre si y por el sólido.
- **Isothermas tipo 4:** son típicas de adsorbentes con aberturas de poro entre 20-500Å (consideradas mesoporos).
- **Isothermas tipo 6:** indicativas de materiales no porosos con superficie uniforme^[22].

La Figura 11 muestra las distintas formas adoptadas por las isothermas descritas previamente.

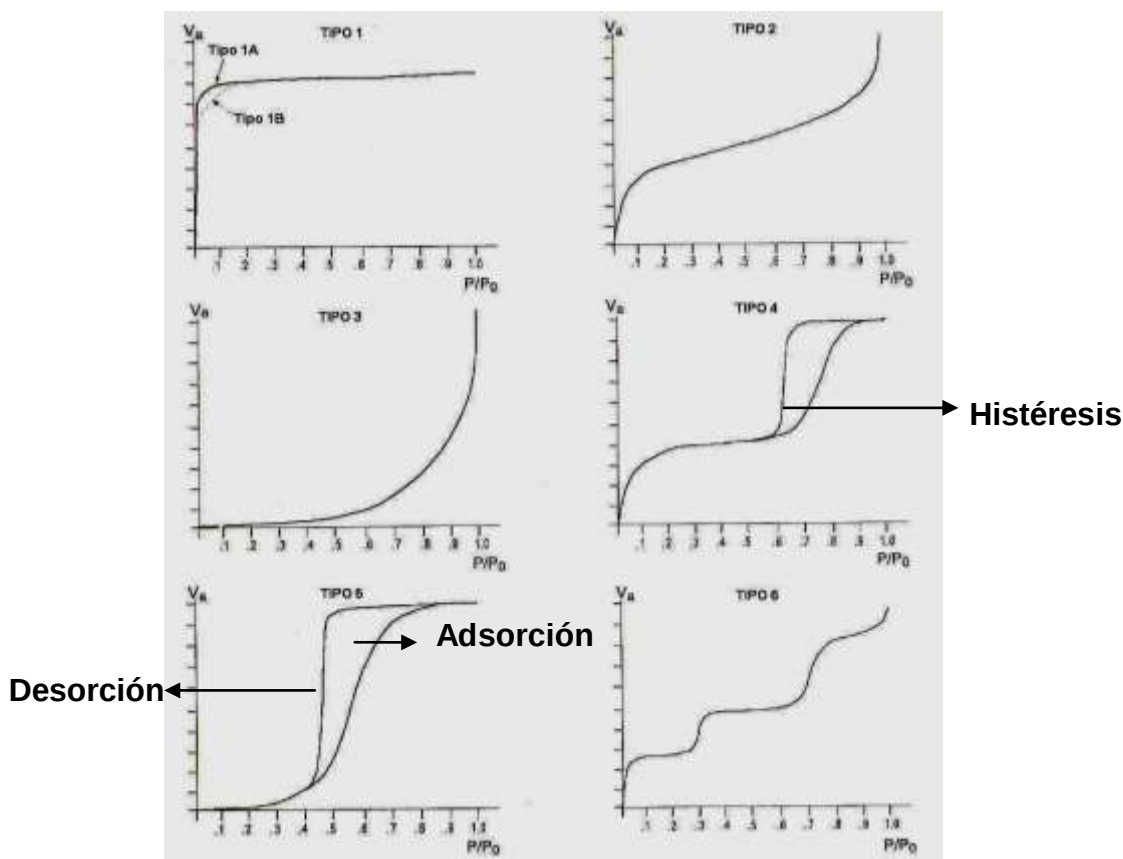


Figura 11. Tipos básicos de isothermas de adsorción.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el de Brunauer, Emmett y Teller (BET). La teoría de BET está basada en la desarrollada por Langmuir, la cual tiene como objetivo explicar la adsorción física de las moléculas de gas sobre una superficie sólida y sirve como base para la técnica de análisis de la medición de la superficie específica de un material. Es una teoría de adsorción de monocapa molecular extendida a la adsorción de múltiples capas con las siguientes hipótesis: (a) las moléculas de gas físicamente adsorbidas sobre una superficie sólida en capas infinitamente; (b) no hay

interacción entre cada capa de adsorción, y (c) la teoría de Langmuir se puede aplicar a cada capa ^[23].

IV.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La cristalografía de rayos X es una técnica que se basa en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se divide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la Ley de Bragg. Esta ley permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

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

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{Ec. [1]}$$

donde:

- n es un número entero del número de líneas de difracción consideradas,
- λ es la longitud de onda de los rayos X,
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

El primer paso para el análisis por rayos X es pulverizar la muestra a analizar, esto hace que haya pequeñísimos cristales del mismo mineral pero

diferentemente orientados. El haz de rayos X incide en la muestra y únicamente en los cristales con los que forma un ángulo concreto sale difractado un haz. El detector de rayos X (basado en la capacidad de ionización de los rayos) va formando un arco sobre la muestra para detectar las diferentes intensidades difractadas ^[24].

Para una simetría hexagonal es posible determinar el parámetro de celda a través de la siguiente expresión:

$$a_0 = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \quad \text{E.C [2]}$$

Donde d es la distancia interplanar del primer pico de difracción correspondiente al plano indexado como (100). La medida del parámetro de celda se usa para estimar el espesor de pared (t) de un material mesoestructurado ordenado hexagonalmente de acuerdo a la expresión:

$$a_0 = t + d_p \quad \text{EC. [3]}$$

Donde d_p es el diámetro de poro determinado a partir de las isothermas de adsorción como puede apreciarse en la Figura 12. En general, la ecuación [3] es utilizada para la identificación cualitativa de compuestos así como la determinación de los parámetros de celda unitaria. La misma se basa en las medidas de los ángulos de DRX al pasar por los planos cristalinos, sin embargo, su uso se extiende a tamices moleculares mesoporosos ordenados no cristalinos.

En la Figura 12 se muestra una representación esquemática de la geometría hexagonal de un tamiz molecular mesoporoso ordenado, donde se indican gráficamente la distancia interplanar " d ", un parámetro " a " equivalente al parámetro de celda en cristales y el espesor de pared " t " ^[24].

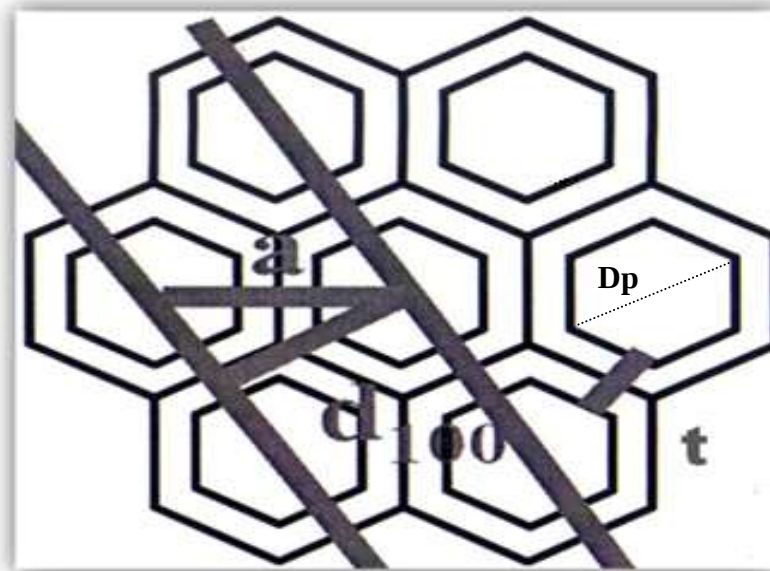


Figura 12. Representación esquemática de una celda hexagonal.

IV.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Un microscopio electrónico de barrido (MEB), posee un sistema de bobinas deflectoras que permite barrer el haz sobre la muestra, a la vez este barrido está sincronizado con el barrido de un tubo de Rayos Catódicos (TRC), de tal manera que existe una correspondencia uno a uno en el área irradiada en la muestra y la imagen del tubo de rayos catódicos. La imagen se forma con los electrones secundarios de energía menor a 50 eV que salen de la muestra, los cuales se recogen en el detector tipo centelleo fotomultiplicador y con esta señal se modula la intensidad en función de la cantidad de electrones que lleguen al detector. De esta manera se forma la imagen topográfica de la muestra por lo tanto puede observarse forma y tamaño de la misma. Para que una muestra pueda ser observada mediante un microscopio electrónico de barrido debe ser estable a la irradiación además de ser conductora. En el caso de las muestras no conductoras como lo son los catalizadores tipo tamices moleculares, se efectúa un

recubrimiento con un material conductor el cual debe poseer ciertas características: fácil evaporación, inerte y un tamaño de grano adecuado para no interferir con el análisis ^[25].

Utilizando un detector de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) acoplado al microscopio electrónico de barrido, es posible determinar la composición química del sólido. La técnica EDX detecta rayos-X característicos emitidos desde la muestra durante el bombardeo con el haz de electrones lo que permite caracterizar la composición elemental del volumen analizado. Mediante ésta técnica se pueden analizar partículas tan pequeñas como un $1\ \mu\text{m}$. El detector de rayos-X mide la abundancia relativa de la variación de la energía de los rayos-X emitidos por la muestra. El espectro de la energía de rayos-X versus el conteo es evaluado para determinar la composición elemental del volumen de la muestra ^[26].

IV.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJO (IR)

Como ya se sabe, las moléculas no poseen estructuras rígidas y los átomos que las conforman oscilan o vibran constantemente alrededor de sus posiciones de equilibrio. La amplitud de las oscilaciones es muy pequeña (entre 0,001-0,01 nm) y su frecuencia de vibración es relativamente elevada (entre $10^{12} - 10^{14}$ Hz). Esta frecuencia es de la misma magnitud de la radiación infrarroja, por eso debe esperarse que durante la interacción de dicha radiación con las vibraciones atómicas de una molécula con radiación infrarroja de frecuencia apropiada, ocurre por parte de las moléculas una absorción de la energía de radiación.

El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida (o Transmitida) por una muestra de sustancia en función de la longitud de onda o del número de ondas, se llama espectro infrarrojo, el cual está íntimamente relacionado con las

vibraciones moleculares. La espectroscopía infrarroja ha llegado a ser una de las técnicas más importantes para la determinación de estructuras moleculares. Su aplicación más resaltante es la posibilidad de identificar los grupos funcionales de un compuesto ^[27]. Esta técnica permite obtener información sobre los enlaces más importantes en estructura de los sólidos, específicamente de los grupos funcionales presentes en la estructura de las muestras en estudio.

IV.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

La termogravimetría (TG) es una técnica en la cual la masa de una muestra se monitorea en función del tiempo o a la temperatura bajo una atmósfera específica (N_2 , H_2 , O_2 , aire). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica y se utiliza en el estudio de descomposición o calcinación de materiales. Los equipos comerciales constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas y un computador para el control del instrumento y adquisición de datos, durante la descomposición de la muestra ^[24]. Esta técnica permite obtener información acerca del porcentaje de grupo funcional que quedó anclado dentro de la estructura de las sílices estudiadas luego de la funcionalización orgánica por el método post-síntesis y por el método de co-condensación.

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la Tabla 1 se listan los reactivos empleados para las síntesis de los sólidos (MCM-41 y SBA-15) y la funcionalización orgánica.

Tabla 1. Reactivos empleados en la síntesis de los sólidos.

Reactivo (Nombre/Fórmula)	Concentración	Casa Comercial
Tetraetilortosilicato (TEOS)	98 % p/p	Sigma – Aldrich
Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	95 % p/p	Sigma - Aldrich
Hidróxido de sodio (NaOH)	99 % p/p	Sigma – Aldrich
Acido Clorhídrico (HCl)	12 M	Riedel de Haen
3-Aminopropiltrietoxisilano ($\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$)	99 %	Acros Organics
Polímero PLURONIC P-123 (PM 5800) ($\text{C}_3\text{H}_{60}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)	-----	Sigma – Aldrich
Tolueno (C_7H_8)	99.7 %	Riedel de Haen
Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	99.8%	Sigma – Aldrich

IV.1. SÍNTESIS DEL SÓLIDO MCM-41.

La preparación de este sólido se realizó siguiendo la metodología propuesta por Machado F. y colaboradores^[28], el procedimiento se describe a continuación:

Se mezcló el surfactante (CTMABr (Bromuro de Cetiltrimetilamonio)) con H₂O (Agua destilada), se le añadió NaOH (Hidróxido de sodio) 2M. Esta solución se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. Seguidamente se añadió la fuente de silicio TEOS (Tetraetilortosilicato) y se dejó en agitación por 3 horas más. Luego el gel de síntesis se transfirió a un reactor Parr por 48 h a 90 °C y a presión autógena (autoclave). El sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con abundante agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado se mantuvo neutro y luego se llevó a una estufa para secarlo por 24 horas a 60°C.

La descomposición del surfactante se realizó en dos pasos: Primero en un reactor tubular con un flujo de N₂ de 40 mL/min a una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta llegar a 250 °C por 3 horas y luego, se llevó a una mufla con flujo de aire con una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta llegar a 510 °C por 8 h. Las relaciones molares del gel utilizadas fueron: SiO₂: 0,25 ; Na₂O:0,12 ; CTMABr: 132 H₂O.

IV.2. SÍNTESIS DEL SÓLIDO SBA-15.

La preparación de este sólido se realizó siguiendo la metodología propuesta por Sazo, V. y colaboradores ^[29], el procedimiento se describe a continuación:

Se pesó el surfactante (polímero PLURONIC P-123 (PM 5800)) y se mezcló con H₂O (Agua destilada), bajo agitación magnética. Posteriormente se ajustó el pH a 1,5 con HCl (Ácido Clorhídrico) 3M. Luego se incrementó la temperatura a 40 °C y se añadió la fuente de silicio TEOS (Tetraetilortosilicato) y se continuó agitando por 48 horas más. Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y el sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con abundante agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado se mantuvo neutro (pH=7) y luego se llevó a una estufa para secarlo por 12 horas a 60°C. Finalmente se llevó a calcinar en una mufla con flujo de aire con una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta llegar a 510 °C por 8 h. Las relaciones molares del gel utilizadas fueron: SiO₂: 0,017; P-123:0,06 ; H⁺:74 H₂O.

Se sintetizó un soporte a 90°C, incrementando la temperatura desde 40°C (24h) hasta 90°C (24 horas más) basándonos en estudios previos ^[30], para investigar como cambiaba el diámetro de poro de la sílice con la temperatura.

IV.3. FUNCIONALIZACIÓN ORGÁNICA DE LOS SÓLIDOS MCM-41 y SBA-15 POR EL MÉTODO POST-SÍNTESIS.

La funcionalización por el método post-síntesis de los sólidos MCM-41 y SBA-15 se realizó siguiendo la metodología propuesta por Aguado J. y colaboradores ^[14], el procedimiento se describe a continuación:

Se pesó aproximadamente 2 g, 1,5 g y 1 g de sólido (MCM, SBA_{40°} y SBA_{90°}) ya calcinado y se mezcló con C₇H₈ (Tolueno seco) y el funcionalizante (Aminopropiltriethoxisilano (APTES), en reflujo, con agitación magnética, en flujo de nitrógeno (N₂) entre 10-15 ml/min, durante 4 horas, a una temperatura de 75°C. Posteriormente se detuvo el reflujo y se dejó enfriar por aproximadamente 30 minutos. El sólido funcionalizado se separó por filtración por succión y se realizaron lavados con etanol. Finalmente el sólido recuperado se dejó secar por 24 horas a temperatura ambiente, así se obtuvieron los sólidos SBA-15 (40°C y 90°C) y MCM-41 funcionalizados con 3-Aminopropiltriethoxisilano (APTES) por el método de Post-síntesis. Los porcentajes en peso utilizados para la funcionalización fueron: 30, 40 y 50 p/p de 3-aminopropiltriethoxisilano.

IV.4. FUNCIONALIZACIÓN ORGÁNICA DE LOS SÓLIDOS SBA-15 (40 y 90°C) POR EL MÉTODO DE CO-CONDENSACIÓN.

La funcionalización por el método de co-condensación de estos sólidos (SBA_{40°} y SBA_{90°}) se realizó siguiendo la metodología propuesta por Li-Hsiu Hsiao y colaboradores y Abdullah A.Z. y colaboradores ^[15-16]; El procedimiento se describe a continuación:

Se comenzó preparando del gel de síntesis (Como se describe en la sección IV.2). La fuente de silicio TEOS (Tetraetilortosilicato) fué mezclada previamente con el funcionalizante 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) *. Esta mezcla se agregó al gel de síntesis, y se continuó agitando por 48 horas. El sólido funcionalizado se separó por filtración por succión y se realizaron lavados con agua para ambas series de sílices (SBA-15 (40 y 90°C)). Luego a estos sólidos (ya secos) se le realizaron 3 lavados con etanol, colocándolo en reflujo por 2 horas a 60°C y centrifugando para eliminar el etanol usado y añadiendo más etanol limpio en cada lavado. Finalmente estos sólidos se secaron por 24 horas a temperatura ambiente, obteniéndose así los sólidos SBA-15 (40 y 90°C) funcionalizados con 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES) por el método de Co-Condensación. Los porcentajes en peso utilizados para la funcionalización fueron: 30, 40 y 50 p/p de 3-aminopropiltrietoxisilano.

* Para determinar la relación TEOS/Funcionalizante se mantuvieron los porcentajes en peso utilizados en el método de post síntesis, y se realizó una síntesis de los silicatos puros tipo SBA_{40°} y SBA_{90°} para determinar el rendimiento promedio experimental y a partir de allí se estimó las cantidades de funcionalizante necesarias para obtener las composiciones deseadas.

IV.5. FUNCIONALIZACIÓN ORGÁNICA DEL SÓLIDO MCM-41 POR EL MÉTODO DE CO-CONDENSACIÓN.

La funcionalización por el método de co-condensación del sólido MCM-41 se realizó siguiendo la metodología propuesta por Li-Hsiu Hsiao y colaboradores y Abdullah A.Z. y colaboradores ^[15-16]; El procedimiento se describe a continuación:

Se comenzó preparando del gel de síntesis (Como se describe en la sección IV.1). La fuente de silicio TEOS (Tetraetilortosilicato), estaba mezclada previamente con el funcionalizante 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) *. Esta mezcla se agregó al gel de síntesis, y se continuó agitando por 48 horas. El sólido funcionalizado se separó por filtración por succión y se realizaron lavados con agua. Luego a estos sólidos (ya secos) se le realizaron 3 lavados con una mezcla etanol-HCl (0,1 M), colocándolo en reflujo por 2 horas a 60°C y centrifugando para eliminar la mezcla etanol-HCl (0,1 M) usado y añadiendo más mezcla etanol-HCl (0,1 M) limpia en cada lavado. Finalmente al haber obtenido la serie de sólidos tipo MCM-41 funcionalizados con 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES) por el método de Co-Condensación, se secaron por 24 horas a temperatura ambiente. Los porcentajes en peso utilizados para la funcionalización fueron: 30, 40 y 50 p/p de 3-aminopropiltrietoxisilano.

* Para determinar la relación TEOS/Funcionalizante se mantuvieron los porcentajes en peso utilizados en el método de post síntesis, y se realizó una síntesis del silicato puro MCM-41, para determinar el rendimiento promedio experimental y a partir de allí se estimó las cantidades de funcionalizante necesarias para obtener las composiciones deseadas.

IV.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS MCM-41 Y SBA-15.

Los sólidos obtenidos se caracterizaron por medio de las siguientes técnicas:

FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Esta técnica se utilizó para la determinación de las propiedades texturales de los sólidos sintetizados, a partir de las isothermas de adsorción de N_2 y fué aplicada a todas las muestras en estudio. Este estudio se realizó en el Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica ubicado en la Facultad de Ciencias UCV. El equipo que se empleó es marca Micromeritics Tristar 3000. (Ver Figura 13).



Figura 13. Equipo de adsorción y desorción de N_2 Micromeritics Tristar 3000.

Las condiciones de trabajo del equipo fueron las siguientes: Se pesó aproximadamente 0,20 g de cada muestra. Las muestras recibieron un pre-tratamiento con flujo de nitrógeno gaseoso (N_2) con el fin de eliminar la humedad

del sólido. Este pre-tratamiento duró 12 h a una temperatura de 250 °C para los sólidos MCM, SBA_{40°} y SBA_{90°}. Los sólidos funcionalizados fueron pre-tratados a una temperatura de 150°C. Luego las muestras fueron sometidas al análisis de adsorción – desorción de N₂. Con ésta técnica se determinó: Área total por el método BET (S_{BET}), Área externa (S_{EXT}), Volumen Total Single Point (V_{total}), Volumen mesoporoso por el método BJH adsorción ($V_{\text{BJH Meso}}$), Volumen microporoso (V_{micro}) por la diferencia del $V_{\text{Total}} - V_{\text{BJH meso}}$ y la Distribución de poros promedio obtenido de la distribución de mesoporos (Dp_{promedio}).

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La Difracción de Rayos X (**DRX**), se realizó a todas las muestras, en el Instituto de Ciencias de la Tierra ubicado en la Facultad de Ciencias UCV. El equipo que se empleó en esta técnica tiene las siguientes características: es un Difractómetro de polvo marca Bruker axs (modelo D8 Advance) con un tubo de Cu, contiene juegos de rendijas Soller, monocromador en el haz difractado, detector de centelleo, con opción de giro sobre la muestra durante el análisis e intercambiador de muestras automático de nueve posiciones. (Ver Figura 14).



Figura 14. Difractómetro de rayos X marca Bruker axs modelo D-8 Advance.

Las condiciones de trabajo del equipo fueron las siguientes: Todas las muestras fueron corridas desde $1 - 10^\circ 2\theta$ con una velocidad de barrido de $0,1^\circ 2\theta/\text{min}$.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJO (IR)

Para este análisis las muestras fueron finalmente pulverizadas y dispersadas. Luego se preparó una pastilla con una relación bromuro de potasio (KBr /muestra) de 99:1, que fue colocada en un portamuestra para hacerle incidir la radiación. Se emplea un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Marca Perkin-Elmer (Ver Figura 15). Los espectros de infrarrojo fueron registrados a 40 scan a 25°C de temperatura. La resolución del espectro fue de 4 cm^{-1} .



Figura 15. Espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Marca Perkin-Elmer.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL POR EDX.

La Microscopía Electrónica de Barrido (**MEB**), fue aplicada a todas las muestras. Este estudio se realizó en el Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ingeniería, Laboratorio Nacional de Microscopía y Microanálisis, UCV. El equipo que se empleó en ésta técnica fué un Microscopio Electrónico de Barrido marca Hitachi (modelo S-2400) voltaje de aceleración de 20 kV y tiene acoplado un analizador de RX (EDX) marca Thermo (modelo 4431B-1NUS-SN). El analizador de imágenes y microanálisis utiliza el Software capturador NORAN SYSTEM. (Ver Figura 16).



Figura 16. Microscopio Electrónico de Barrido modelo S-2400.

Las condiciones de trabajo del equipo fueron las siguientes: Las muestras para MEB fueron sometidas a una preparación previa a su estudio, en el cual una pequeña cantidad de muestra fue dispersada sobre una placa circular de metal con la superficie cubierta por un adhesivo con el fin de que el haz que incide sobre

la muestra no movilice el sólido de su lugar y luego fue cubierta con Au para hacerlas conductoras.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Los análisis termogravimétricos para las sílices se realizaron en un analizador térmico simultáneo TGA-DTA modelo 2960 ubicado en el Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias (Ver Figura 17). Como parámetros de análisis se utilizó un flujo de nitrógeno de 100 ml/min, masa de muestra de 5-10 mg y se sometió a una rampa de calentamiento de 10°C/min a un rango de temperaturas entre 25-1000°C.



Figura 17. Analizador térmico simultáneo TGA-DTA, modelo SDT 2960.

IV.7. PRUEBA COMO ADSORBENTE DEL SÓLIDO FUNCIONALIZADO Y SIN FUNCIONALIZAR.

Las muestras MCM-41 y MCM30C fueron sometidas a una prueba de adsorción de iones cromo (VI) donde se siguieron los siguientes pasos:

1- Se preparó una solución patrón de 1 litro de 200 ppm cromo (VI) a partir de una sal de Dicromato de potasio.

2- Se prepararon patrones de concentración conocida (entre 4 - 20 ppm) de cromo con el fin de realizar una curva de calibración, haciendo uso de un espectrofotómetro de absorción Marca Perkin Elmer Lambda (Ver Figura 18).

3- Se seleccionó la longitud de onda óptima, realizando un barrido de longitudes de onda con el patrón de cromo en ácido fosfórico para garantizar que todo el cromo presente estuviera como cromo (VI).

4- Se realizó una curva de calibración (absorbancia vs concentración) a la longitud de onda determinada en el paso 3.

5- Luego se realizó la prueba de adsorción con el sólido, la cual constó de los siguientes pasos:

- ✓ Se pesaron aproximadamente 0,4 gramos de cada uno de los sólidos a estudiar y se agregaron en un balón de 3 bocas.

- ✓ Luego se le agregó 10 ml de la solución de 200ppm de cromo y se dejó bajo agitación suave por 30 min.

- ✓ Se detuvo la agitación y se dejó reposar por 30 min más para que el sólido se asiente y evitar las pérdidas de sólido al tomar las alícuotas.
- ✓ Se tomaron alícuotas de 2 ml de solución cada hora y se colocaron en un balón de 25 ml, se le añadieron 3 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4) y se enrasó con agua.
- ✓ Finalmente a estas soluciones preparadas se les midió la absorbancia.

Las condiciones de trabajo del equipo fueron las siguientes: Longitud de onda de 348 nm y un blanco de agua con ácido fosfórico (H_3PO_4).



Figura 18. Espectrofotómetro de absorción UV-Visible, Marca Perkin Elmer Lambda.

IV.8. RESUMEN DE TODOS LOS SÓLIDOS SINTETIZADOS.

En la Tabla 2 se listan los sólidos sintetizados a partir de los procedimientos descritos.

Tabla 2. Resumen de las condiciones de síntesis de los sólidos sintetizados.

TIPO DE SÓLIDO	TIEMPO DE SÍNTESIS	MÉTODO DE SÍNTESIS	MUESTRA	% p/p de Funcionalizante
SBA-15 (40°C)	48 h	Síntesis	SBA_{40°}	---
SBA-15 (40°C)	48 h	Post-Síntesis	SBA _{40°} 30PS	30
			SBA _{40°} 40PS	40
			SBA _{40°} 50PS	50
SBA-15 (40°C)	48 h	Co-Condensación	SBA _{40°} 30C	30
			SBA _{40°} 40C	40
			SBA _{40°} 50C	50
SBA-15 (90°C)	24 h (40°C) 24 h (90°C)	Síntesis	SBA_{90°}	---
SBA-15 (90°C)	24 h (40°C) 24 h (90°C)	Post-síntesis	SBA _{90°} 30PS	30
			SBA _{90°} 40PS	40
			SBA _{90°} 50PS	50
MCM-41	48 h	Síntesis	MCM-41	----
MCM-41	48 h	Post-Síntesis	MCM30PS	30
			MCM40PS	40
			MCM50PS	50
MCM-41	48 h	Co-Condensación	MCM30C	30
			MCM40C	40
			MCM50C	50

NOMENCLATURA USADA PARA LOS SÓLIDOS SINTETIZADOS

- ✓ **MCM** = Sólido tipo MCM-41.
- ✓ **SBA** = Sólido tipo SBA-15 **SBA_{40°}**= Sintetizado a 40°C y **SBA_{90°}**=sintetizado a 90°C.
- ✓ **30** = Funcionalizado con 3-Aminopropiltriethoxisilano con 30% p/p.

- ✓ **40** = Funcionalizado con 3-Aminopropiltrietoxisilano con 40% p/p.
- ✓ **50** = Funcionalizado con 3-Aminopropiltrietoxisilano con 50% p/p.
- ✓ **C** = Método de Co-Condensación.
- ✓ **PS** = Método de Post-Síntesis.

V. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las sílices mesoporosas tipo SBA-15 y MCM-41 fueron funcionalizadas con 3-Aminopropiltietoxisilano para obtener sólidos de composición entre el 30-50% en peso de funcionalizante. Los mismos fueron caracterizados por las técnicas de: Difracción de Rayos X (DRX), Fisisorción de Nitrógeno, Espectroscopia Infrarrojo (IR), Microscopia electrónica de Barrido (MEB) con análisis Químico Elemental por EDX y Análisis Termogravimétrico (TGA), con el objetivo de conocer la estructura, morfología, tamaño de partícula y composición química de los sólidos preparados. Los resultados de estas pruebas son mostrados a continuación.

V.1. CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO TIPO SBA-15 (40°C).

La síntesis el sólido mesoporoso SBA_{40°} se realizó siguiendo la metodología experimental propuesta por Virginia Sazo y colaboradores ^[29]. En la Figura 19 se presenta el patrón de difracción de rayos X obtenido para el sólido este sólido. Se puede observar que el difractograma de rayos X en ángulos menores a 10 °2θ posee un máximo principal en 1,1 °2θ, correspondiente al plano de difracción (1 0 0), y unos picos secundarios de baja intensidad en 2,1 y 2,8 °2θ, correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0) de la estructura 2D-hexagonal de la sílice SBA-15, tal como lo reporta Zhao y colaboradores ^[6].

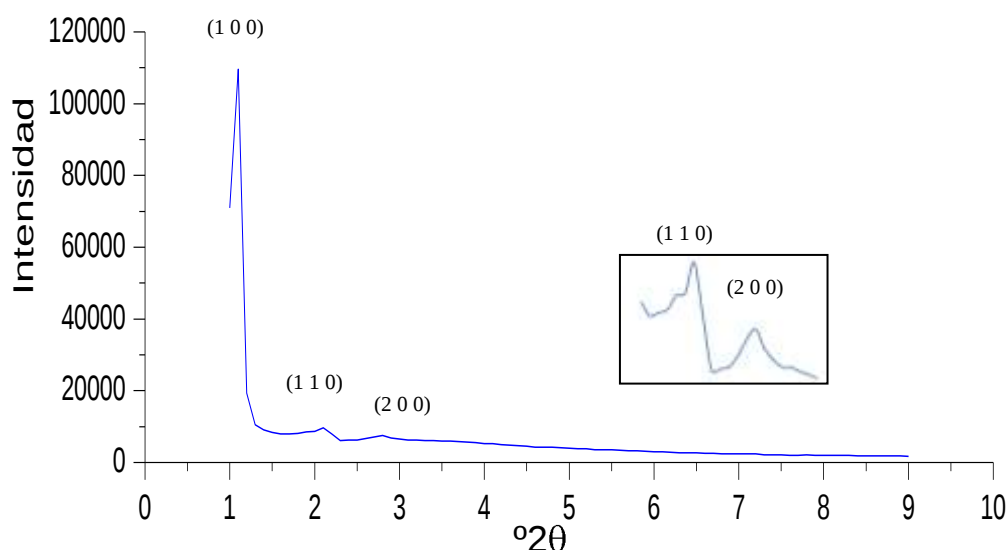


Figura 19. Difractograma de rayos X de la sílice SBA_{40°}.

En la Figura 20A y 20B se presentan la isoterma de Adsorción-Desorción de N₂ y la distribución de tamaños de mesoporos para la sílice SBA_{40°}, respectivamente. El sólido SBA_{40°} posee una isoterma tipo IV (según la IUPAC), característica de sólidos mesoporosos, presentando un ciclo de histéresis tipo H2, atribuido a sólidos con poros de forma no uniforme donde la boca del poro tiene un tamaño distinto al cuerpo (tipo botella de tinta) con la boca del poro más estrecha [31]. También se puede notar que esta sílice presenta un máximo volumen total de gas adsorbido de aproximadamente 400 cm³/g STP. La distribución de tamaños de poros para la sílice SBA_{40°} (Ver Figura 20B) muestra un pico estrecho con un máximo centrado en 5,3 nm, indicando una distribución de poros relativamente uniforme.

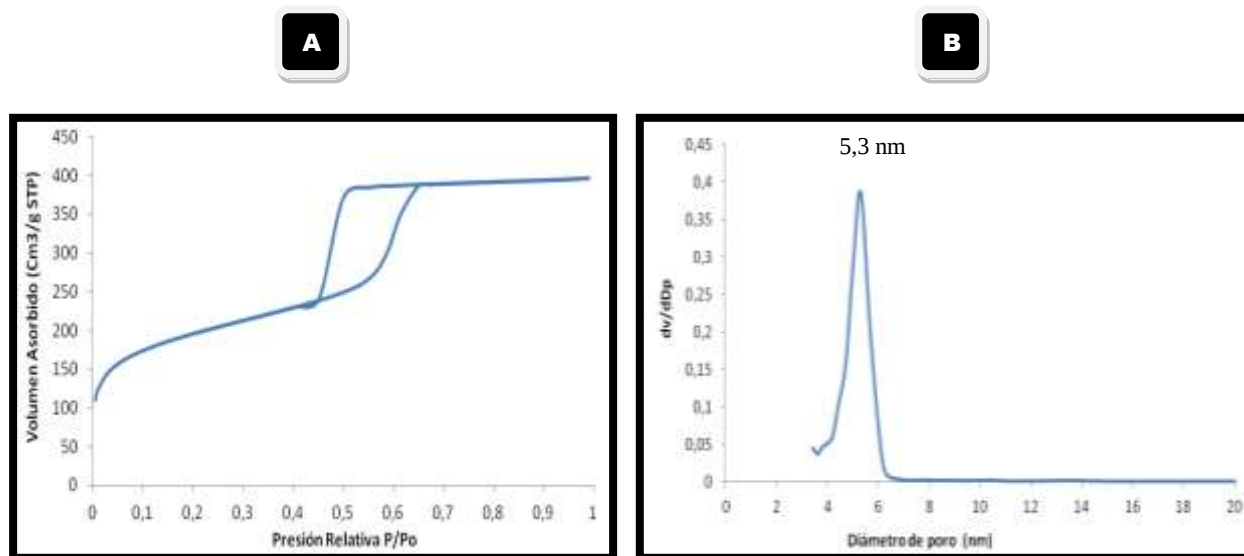


Figura 20. A) Isotherma de Adsorción-Desorción de Nitrógeno de la sílice SBA₄₀₀,
B) Distribución del tamaño de poros de la sílice SBA₄₀₀.

En la Figura 21 se presenta el espectro de infrarrojo de la sílice mesoporosa SBA₄₀₀. Se observa una banda ancha de absorción situada a 3460 y 1636 cm^{-1} , la cual se atribuye a las vibraciones de flexión y estiramiento del agua físicamente adsorbida sobre estos sólidos. Asimismo, los picos característicos de los enlace Si-O-Si: las bandas alrededor de 1229, 1082 cm^{-1} son atribuidos a los modos de estiramientos asimétricos y 797 cm^{-1} asignadas a los modos de estiramientos simétricos y 456 cm^{-1} debido al balanceo de los enlaces Si-O-Si de la red de sílice condensada y un pico alrededor 966 cm^{-1} que se asigna a los grupos silanol (Si-OH).

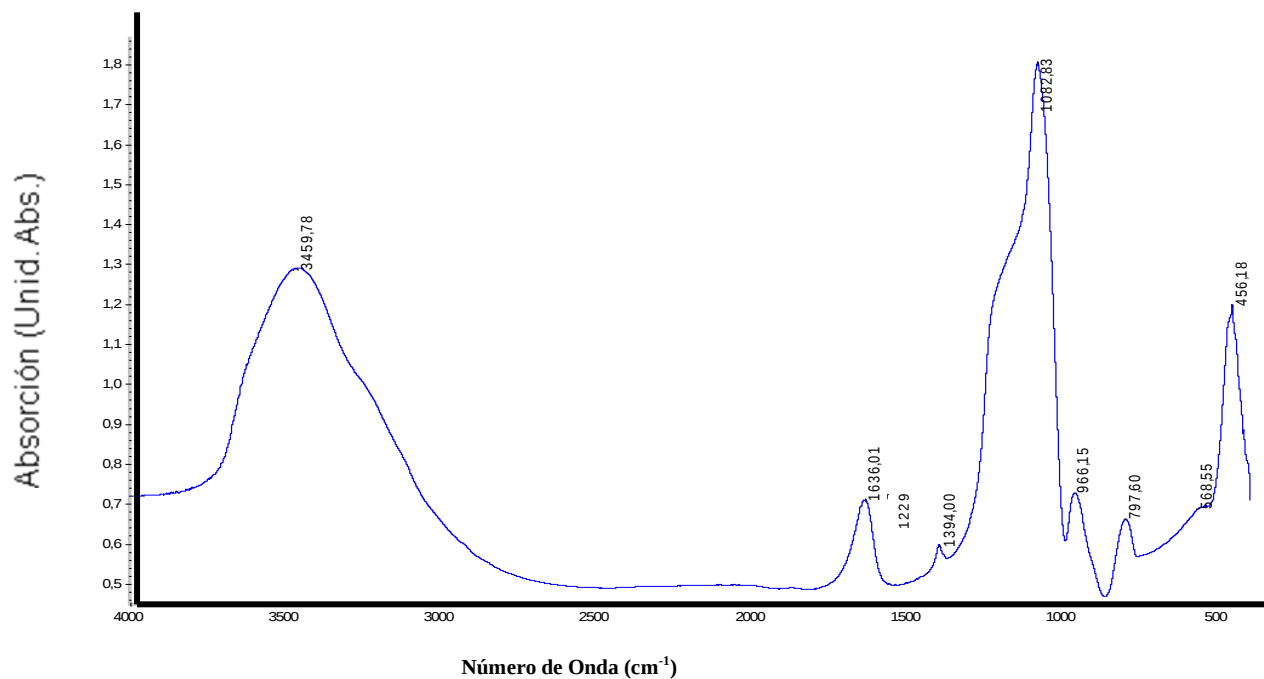


Figura 21. Espectro de absorción IR de la sílice SBA₄₀.

En la Figura 22A se muestra la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) para el sólido SBA₄₀ con un aumento de 1000x; el sólido está formado por grandes partículas en forma de bastones. Un mayor aumento (Ver Figura 22B) muestra con mayor claridad la forma de estas estructuras.

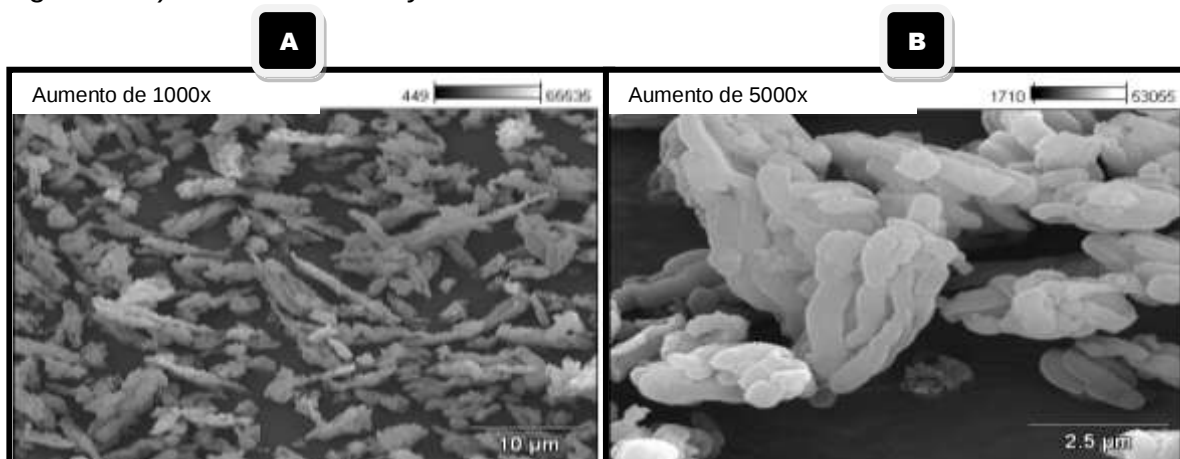


Figura 22. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA₄₀.

El análisis EDX mostró solo la presencia de silicio en la muestra estudiada, como era de esperarse para el sólido SBA_{40°} sin funcionalizar.

V.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS TIPO SBA-15 (40°C) FUNCIONALIZADOS POR EL MÉTODO DE POST-SÍNTESIS.

Posteriormente a la síntesis de la sílice SBA-15 a 40°C (SBA_{40°}), se procedió a funcionalizarla con 3-aminopropiltrietoxisilano, empleando 3 porcentajes en peso diferentes: (31,73; 38,26 y 48,18 %p/p) por el método post-síntesis, como se presentó en la metodología experimental.

En la Figura 23 se pueden observar los difractogramas de rayos X de la serie de sólidos mesoporosos SBA-15 sintetizados a 40°C funcionalizados por el método de Post-Síntesis. En la Figura 23B, 23C y 23D se puede notar que existe una reproducibilidad en la posición de todos los picos principales para la estructura sin funcionalizar y la funcionalizada, es decir, a $1,1^\circ 2\theta$. Se observa el plano de difracción (1 0 0) en todos los casos, con lo que puede inferirse que la estructura hexagonal de mesoporos no se ve afectada con la funcionalización, es decir, el parámetro “d” (distancia interplanar de la ley Bragg) no se modificó por el tratamiento con el funcionalizante.

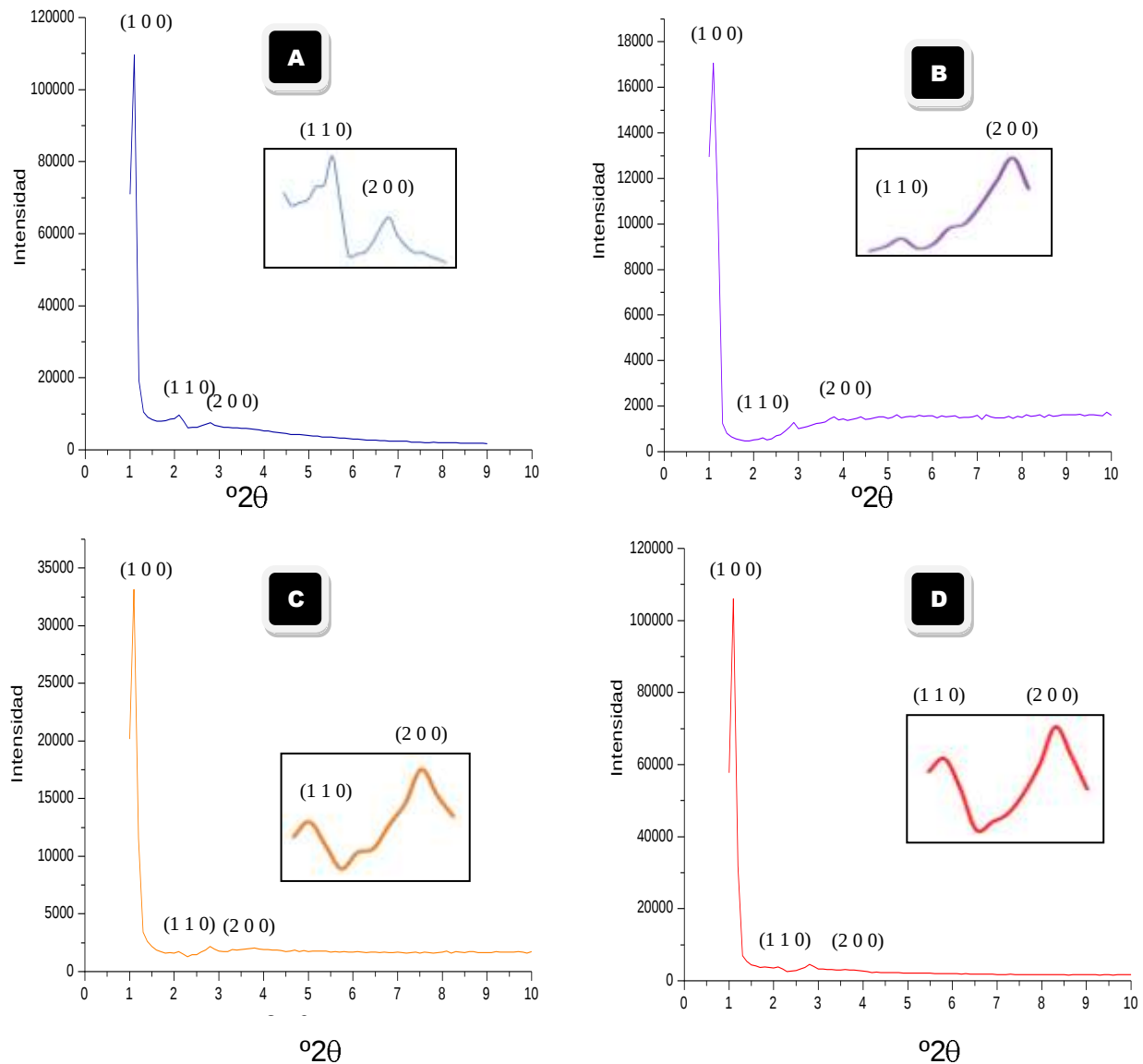


Figura 23. Difractogramas de rayos X de las sílices **A)** SBA₄₀ **B)** SBA₄₀-30PS **C)** SBA₄₀-40PS y **D)** SBA₄₀-50PS.

En la Figura 24, se puede observar que la serie funcionalizada SBA-15 (40°C) por el método de post-síntesis, posee una isoterma de adsorción tipo IV (Según la IUPAC), característica de sólidos mesoporosos, similar a la obtenida con el sólido no funcionalizado, con histéresis tipo H2. La distribución de mesoporos de los sólidos funcionalizados también resultó similar a la del sólido original.

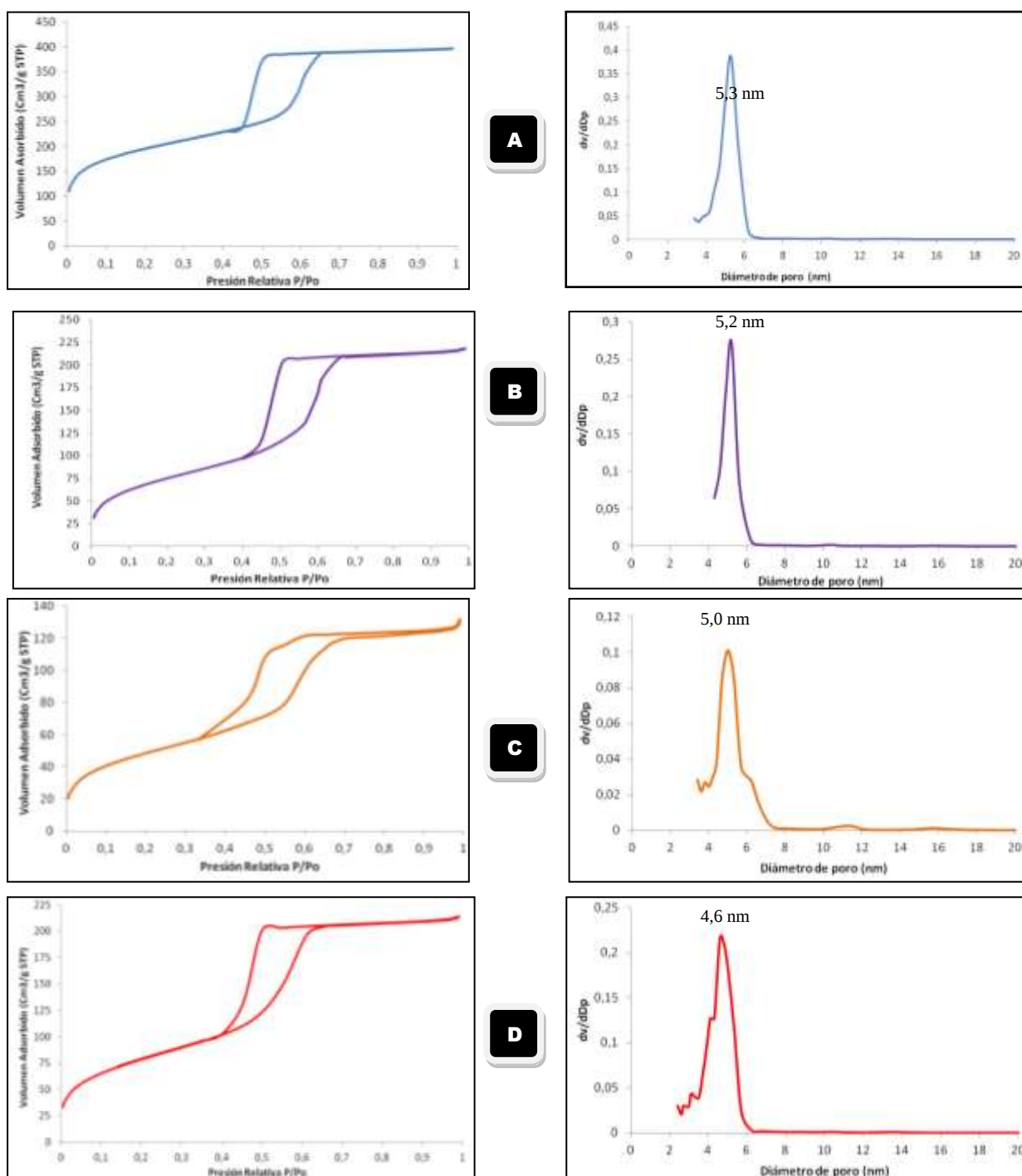


Figura 24. Isotermas de Adsorción-Desorción de Nitrógeno de las sílices tipo SBA-15 (40°C) funcionalizadas por el método de post-síntesis con su respectiva distribución de tamaño de poro promedio

A) SBA_{40°} **B)** SBA_{40°}30PS **C)** SBA_{40°}40PS **D)** SBA_{40°}50PS.

En la Tabla 3 se presenta un resumen de las propiedades texturales obtenidas a partir de las isothermas de Adsorción-Desorción de Nitrógeno para las sílices mesoporosas tipo SBA-15 (40°C) funcionalizadas por el método de Post-Síntesis. En primer lugar se puede observar una disminución apreciable del área específica en los sólidos funcionalizados, comparados con el sólido original, obteniendo el menor valor de área para la sílice SBA_{40°}40PS. Los valores de área externa obtenidos por el método T-Plot, resultaron iguales para todos los sólidos. Se observa además una clara disminución del volumen total de mesoporos al igual que el volumen total de microporos a medida que aumenta la cantidad de funcionalizante, pudiéndose inferir a partir de esto, que el funcionalizante permanece anclado dentro de la estructura de esta sílice.

Tabla 3. Resumen de las propiedades texturales de la serie de sólidos tipo SBA-15 (40°C) funcionalizados por el método post-síntesis.

Sólido	S BET (m ² /g)	S Ext (m ² /g)	V BJH meso (cm ³ /g)	V total (cm ³ /g)	V micro (cm ³ /g)	Dp Promedio (nm)
SBA _{40°}	688	9	0,512	0,614	0,102	5,3
SBA _{40°} 30PS	271	9	0,320	0,338	0,018	5,2
SBA _{40°} 40PS	174	9	0,196	0,204	0,008	5,0
SBA _{40°} 50PS	283	9	0,328	0,331	0,003	4,6

S_{BET} = Área BET.

S_{EXT} = Área Externa.

V_{micro} = Volumen microporoso Total, Calculado como: V_{Total} - V_{meso}.

V_{BJH meso} = Volumen Mesoporoso BJH Adsorción.

Dp_{PROMEDIO} = Distribución de mesoporos promedio.

V_{TOTAL} = Volumen Total Single point.

Es importante decir que, a esta serie de sólidos se le realizó la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno en Febrero del 2011 y luego para ver la estabilidad del sólido se volvieron a correr las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno en junio 2011 (4 meses después) encontrando que mantuvieron sus propiedades texturales.

En la Figura 25 se muestra el espectro de absorción de infrarrojo del funcionalizante (3-Aminopropiltrietoxisilano) usado para la modificación orgánica de todos los sólidos sintetizados en esta investigación ^[33].

Tabla 4. Bandas características del funcionalizante 3-aminopropiltrietoxisilano.

Banda	Posición (cm ⁻¹)	En el espectro de las sílices funcionalizadas
Flexión C-N.	1325	No aparece (Está Solapada)
Si-O-C del etoxi	1085	No aparece (Está Solapada)
Tensión del grupo amino primario.	3400	No aparece (Está Solapada)
Deformación fuera del plano del N-H	1550	Aparece claramente
Vibraciones de tensión de los enlaces C-H.	2930	Aparece claramente

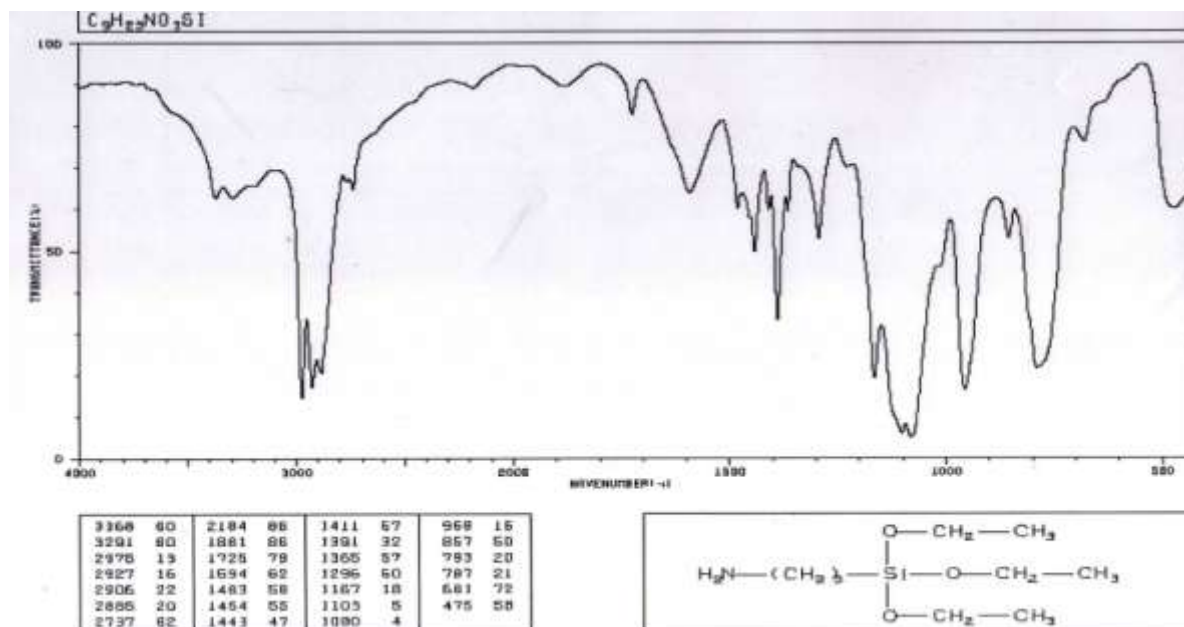


Figura 25. Espectro de infrarrojo del funcionalizante 3-aminopropiltrietoxisilano.

En la Figura 26 se presentan los espectros de absorción de infrarrojo de las sílices mesoporosas tipo SBA_{40°} funcionalizadas con diferentes porcentajes en peso por el método de Post-Síntesis. Se puede notar que exhiben bandas de absorción situadas a 3460 y 1636 cm^{-1} , atribuidas a las vibraciones de flexión y estiramiento del agua físicamente adsorbida a estos sólidos. Se observan también los picos característicos de los enlace Si-O-Si: las bandas alrededor de 1227, 1065-1082 cm^{-1} atribuidas a los modos de estiramientos asimétricos y 793-797 cm^{-1} asignadas a los modos de estiramientos simétricos y 460 cm^{-1} debido al balanceo de los enlaces Si-O-Si de la red de sílice condensada y un pico alrededor 950-960 cm^{-1} que se asigna a los grupos silanol (Si-OH). Asimismo, aparece la banda a 1090 cm^{-1} correspondientes a la vibración de tensión de los grupos Si-O-C del grupo etoxi, solapada con la banda de los enlaces correspondientes a las vibraciones asimétricas del Si-O-Si situada a 1070 cm^{-1} . Se observa además la aparición de una nueva banda para los sólidos funcionalizados en aproximadamente entre 1533-1549 cm^{-1} correspondientes a la banda del grupo 3-aminopropiltriethoxisilano, por la deformación fuera del plano del enlace N-H, corroborando esto que en las estructuras de la SBA-15 (a 40°C) está presente el grupo amino proveniente del funcionalizante.

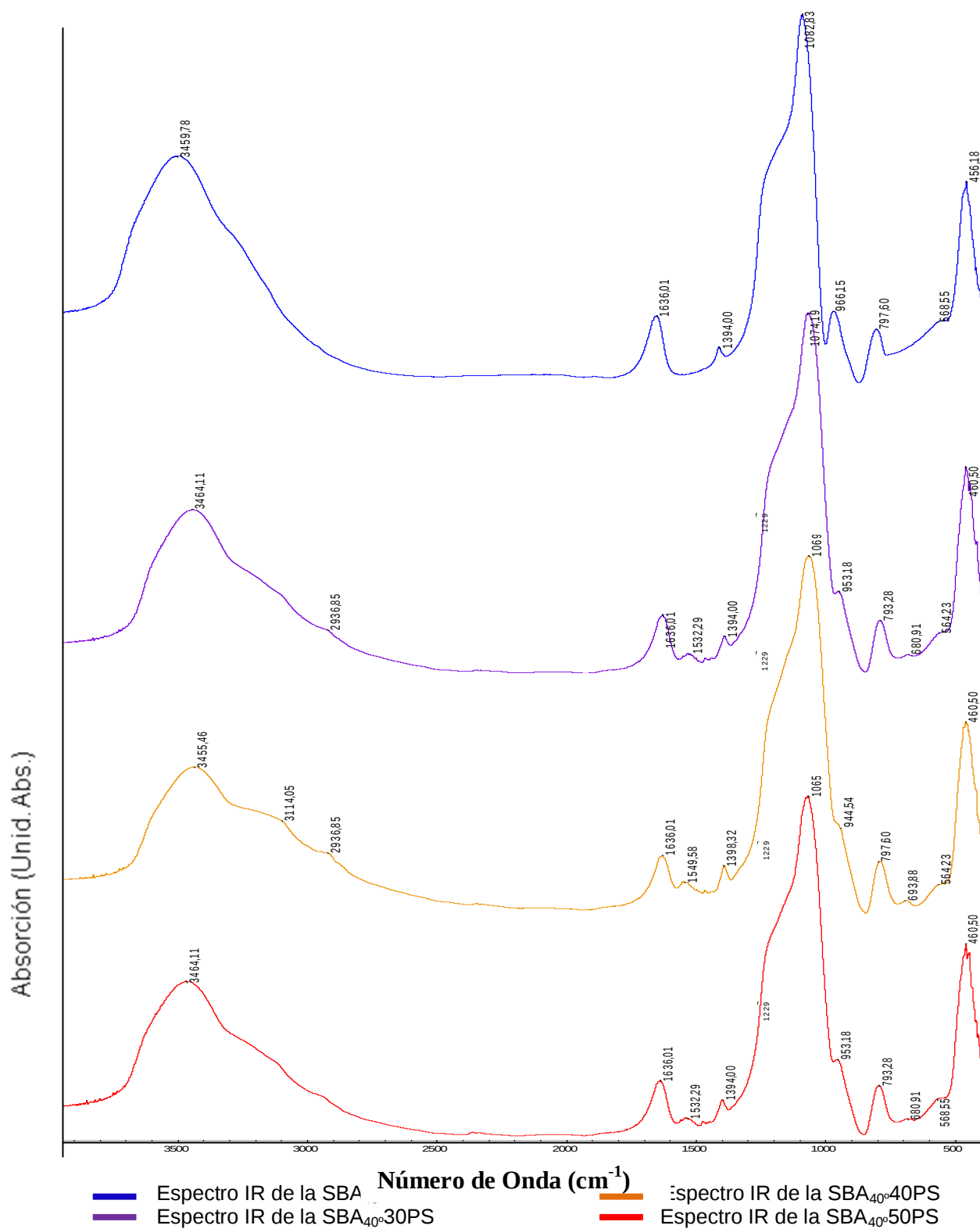


Figura 26. Espectros de absorcion IR de un conjunto de sílices tipo SBA-15 sintetizadas a 40°C funcionalizadas por el método post-síntesis.

En la Tabla 5 se muestran los valores de la relación de intensidades entre las bandas Si-OH (950 cm^{-1}) y Si-O-Si (800 cm^{-1}). Se observa que la banda Si-OH se incrementa en relación a la Si-O-Si, probablemente por el aumento de la concentración de funcionalizante en el sólido. Por este método de síntesis el funcionalizante modifica la intensidad de la banda atribuida a los grupos silanoles (Si-OH) de manera más importante que la banda atribuida a la sílice de red (Si-O-Si). Por otro lado es importante decir que se estudiaron los espectros sustraídos de la sílice tipo SBA-15 (40°C) funcionalizada con el espectro de la muestra sin funcionalizar y se verificó que hay bandas del funcionalizante que aparecen en la misma región de bandas importantes de la sílice que se muestran solapadas en el espectro del sólido funcionalizado, por esta razón no se puede tomar la relación de las bandas Si-OH (950 cm^{-1})/ Si-O-Si (800 cm^{-1}) como indicativo de anclaje efectivo del funcionalizante sobre la superficie del silicato.

Tabla 5. Relación de las bandas de los espectros de las sílices tipo SBA-15 (40°C) funcionalizadas por el método de Post-Síntesis.

% P/P de Funcionalizante en la sílice SBA-15(40°C)	Relación de las bandas <u>Si-OH (950 cm^{-1})</u> Si-O-Si (800 cm^{-1})
Sin funcionalizante	1,3036
30	1,5450
40	1,7109
50	1,4670

En la Figura 27A se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) para el sólido SBA₄₀30PS con un aumento de 2000x. Se puede notar que se sigue manteniendo la morfología del sólido original SBA₄₀, es decir, el sólido está formado por aglomerados de partículas muy largas en forma de bastones. Un mayor aumento, (Ver Figura 27B) muestra con mayor claridad la forma de bastones que unidos van haciendo crecer la estructura.

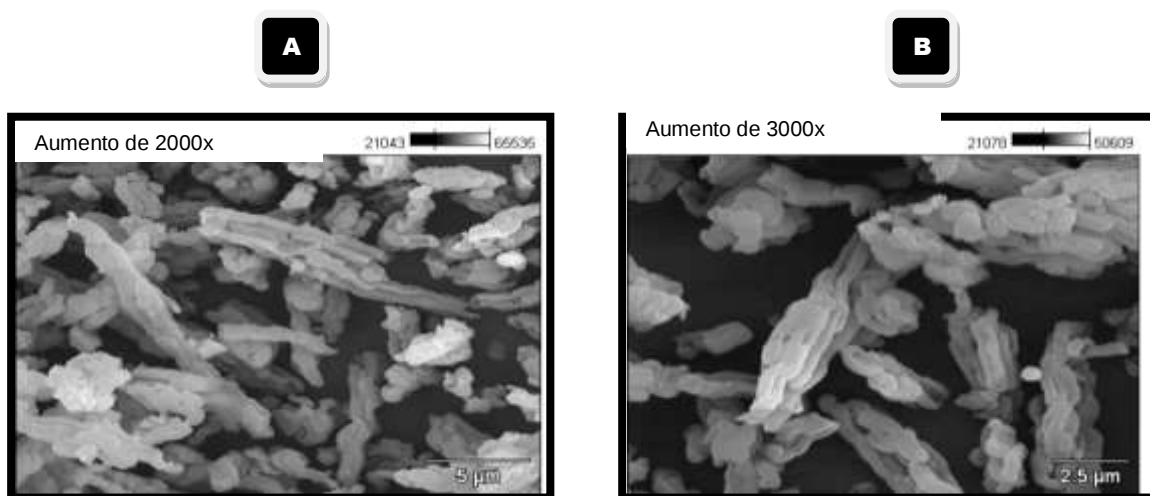


Figura 27. Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA₄₀-30PS.

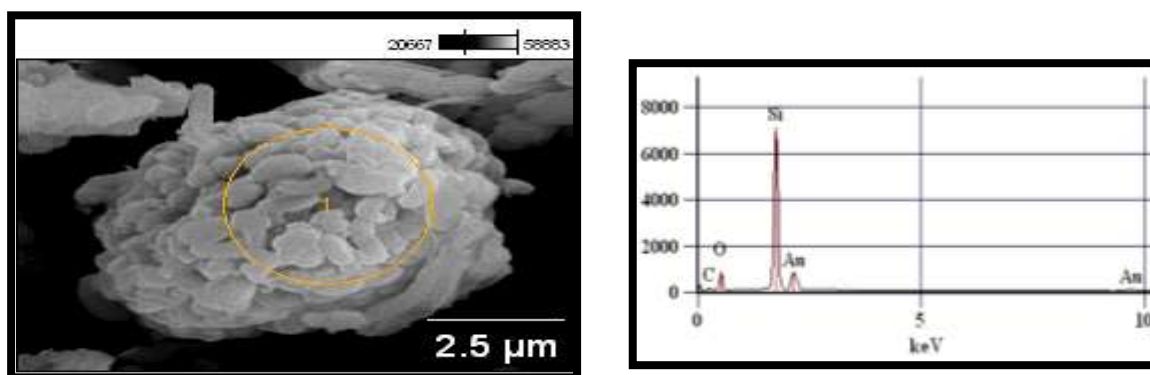


Figura 28. Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice SBA₄₀-30PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.

El análisis químico elemental se realizó para conocer la composición de Silicio, Carbono y Nitrógeno en las muestras funcionalizadas. En la Figura 28 se observa que el Análisis Químico Elemental obtenido para la sílice SBA₄₀-30PS, solo presenta silicio y carbono.

En la Figura 29A se muestra la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) para el sólido SBA₄₀40PS con un aumento de 2000x, también con una morfología similar al sólido SBA-15 de partida. Luego al realizar un aumento a 5000x (Ver Figura 29B) se notan más claramente la estructura definida en forma de bastones. Las partículas de esta muestra son más pequeñas en comparación con las partículas obtenidas para la sílice SBA₄₀30PS.

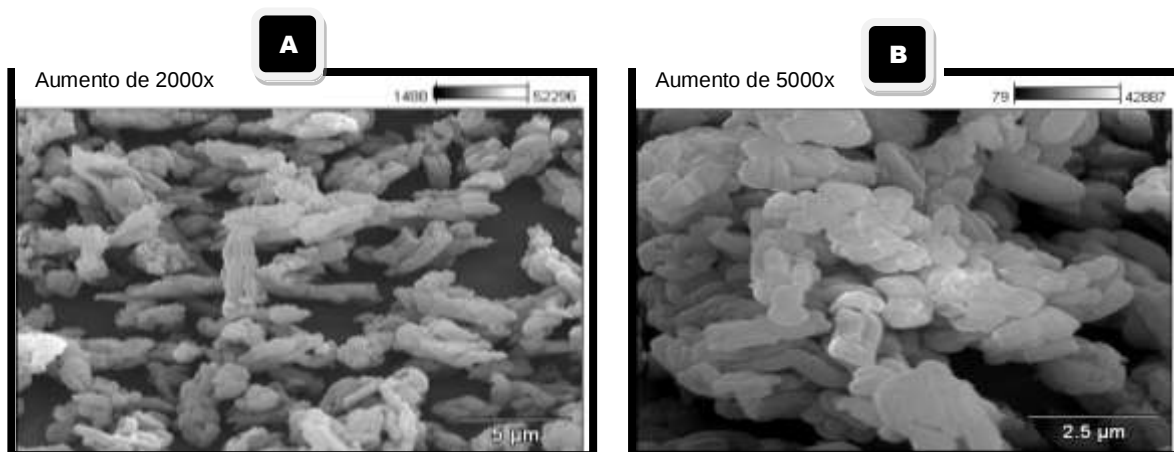


Figura 29. Imagen obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA₄₀40PS.

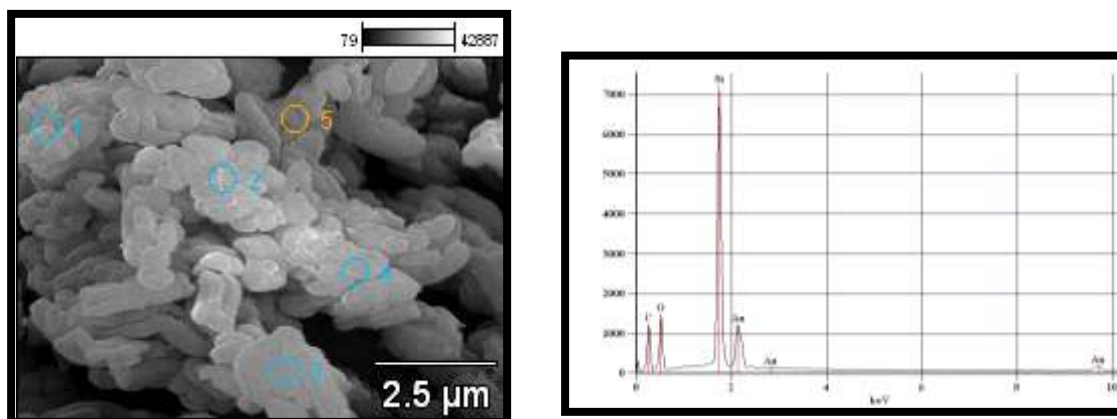


Figura 30. Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice SBA₄₀40PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.

En la Figura 30 se muestra el Análisis Químico Elemental obtenido para la sílice SBA₄₀40PS, donde se aprecia la presencia de silicio, carbono y nada de nitrógeno.

En la Figura 31A se muestra la imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido (MEB) para el sólido SBA₄₀50PS con un aumento de 2000x, con morfología similar a la de los sólidos anteriores y las partículas más pequeñas en comparación a las observadas para las sílice SBA₄₀40PS. Se observa entonces una tendencia de disminución del tamaño de la partícula pero sin modificación de la estructura, con el siguiente orden creciente de tamaño de partícula:

$$\text{SBA}_{40}50\text{ps} < \text{SBA}_{40}40\text{PS} < \text{SBA}_{40}^{\circ} < \text{SBA}_{40}30\text{ps}$$

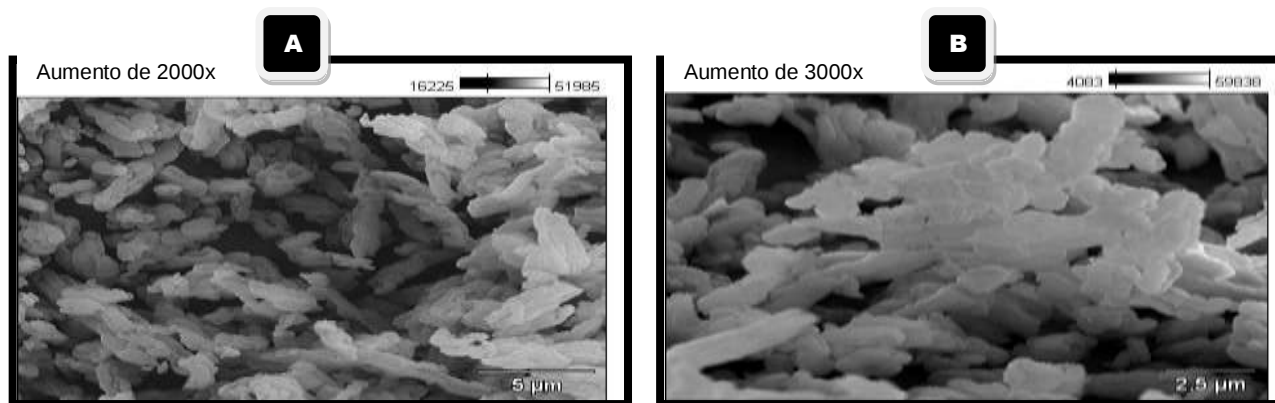


Figura 31. Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA₄₀50PS.

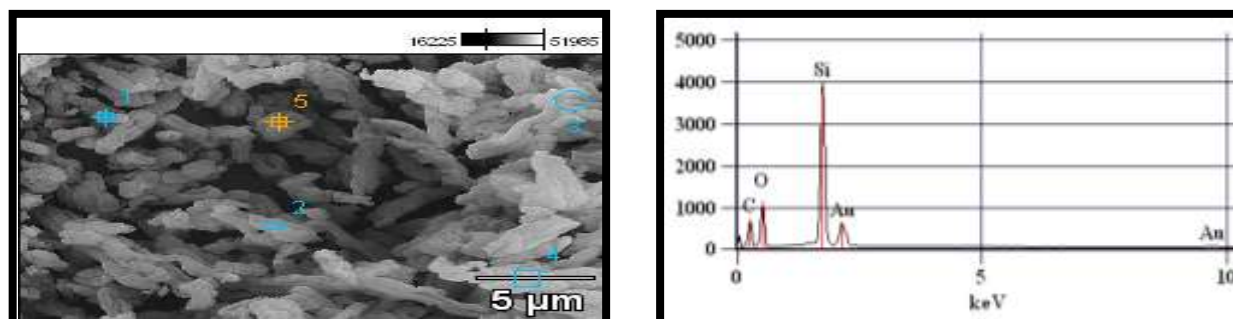


Figura 32. Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice SBA₄₀50PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.

En la Figura 32 se muestra el Análisis Químico Elemental obtenido para la sílice SBA₄₀50PS. En esta muestra tampoco pudo detectarse nitrógeno.

En la Figura 33 se muestra un mapeo de los elementos Oxígeno, Carbono y Silicio en la muestra SBA₄₀30PS, donde es importante resaltar que el silicio está distribuido por toda la estructura. El nitrógeno (elemento liviano) en las sílices funcionalizadas no se logró observar probablemente porque las muestras fueron recubiertas con un metal pesado como lo es el oro (para hacerlas conductoras). No se pudo cuantificar el funcionalizante por medio de la cantidad de carbono obtenido en el análisis químico elemental, ya que para el pre-tratamiento de las muestras se utilizó grafito el cual es cuantificado en el análisis, además el carbono se encuentra distribuido en algunas piezas del equipo y siempre es cuantificado, al igual que el oxígeno.

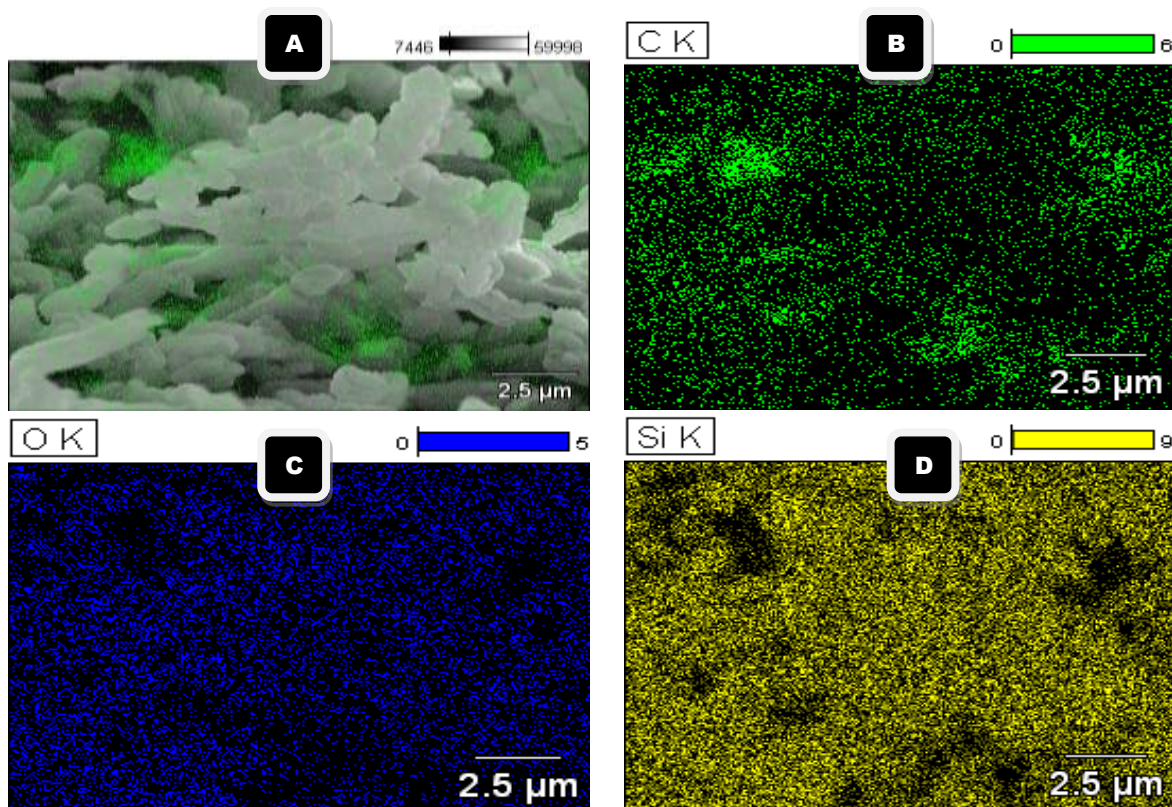


Figura 33. A) Distribución del elemento carbono sobre la muestra SBA₄₀30PS. Mapeo de los elementos B) Carbono, C) Oxígeno y D) Silicio.

Se realizó un análisis termogravimétrico a la muestra SBA₄₀30PS para determinar por esta técnica el porcentaje de funcionalizante presente en la muestra ya que por análisis químico elemental no se pudo determinar. En la Figura 34A se muestra el análisis termogravimétrico (TGA) para la sílice SBA₄₀, donde solo se observa la pérdida de agua con un 1,5 % a 71,4 °C. Por otro lado, en la Figura 34B se muestra el análisis termogravimétrico (TGA) para la sílice SBA₄₀30PS, donde se obtuvo una pérdida total en peso de 12,13%. El análisis térmico muestra 3 procesos: un pico de la derivada del peso de baja temperatura a 51,2 °C debido a la desorción del agua, equivalente a una pérdida en peso de 2,78%. Un segundo pico se observó a 280°C con una pérdida en peso de 3,59%, atribuido a la descomposición del grupo amino proveniente del funcionalizante y finalmente un tercer pico entre 445-925°C con una pérdida en peso de 5,77% correspondiente a la pérdida de la cadena carbonada del funcionalizante (3-aminopropiltriethoxisilano) ^[36], corroborándose también por esta técnica que la sílice mesoporosa tipo SBA₄₀30PS posee el funcionalizante. Esta técnica fue muy importante para poder lograr determinar que el grupo 3-aminopropiltriethoxisilano estaba presente en las muestras funcionalizadas. Además permite inferir que si la muestra con menor contenido de funcionalizante posee el grupo amino, las muestras con mayor contenido también lo presentarán. También se puede inferir que no todo el funcionalizante usado (30%p/p) queda dentro de la estructura, ya que se obtuvo una pérdida de 9,35% en peso equivalente al funcionalizante, sugiriendo que solo se incorpora parte de este compuesto a la estructura y el resto se pierde en las aguas de lavado. Por lo tanto se recomienda que para las próximas preparaciones se utilice menor cantidad de funcionalizante para disminuir las pérdidas de este reactivo.

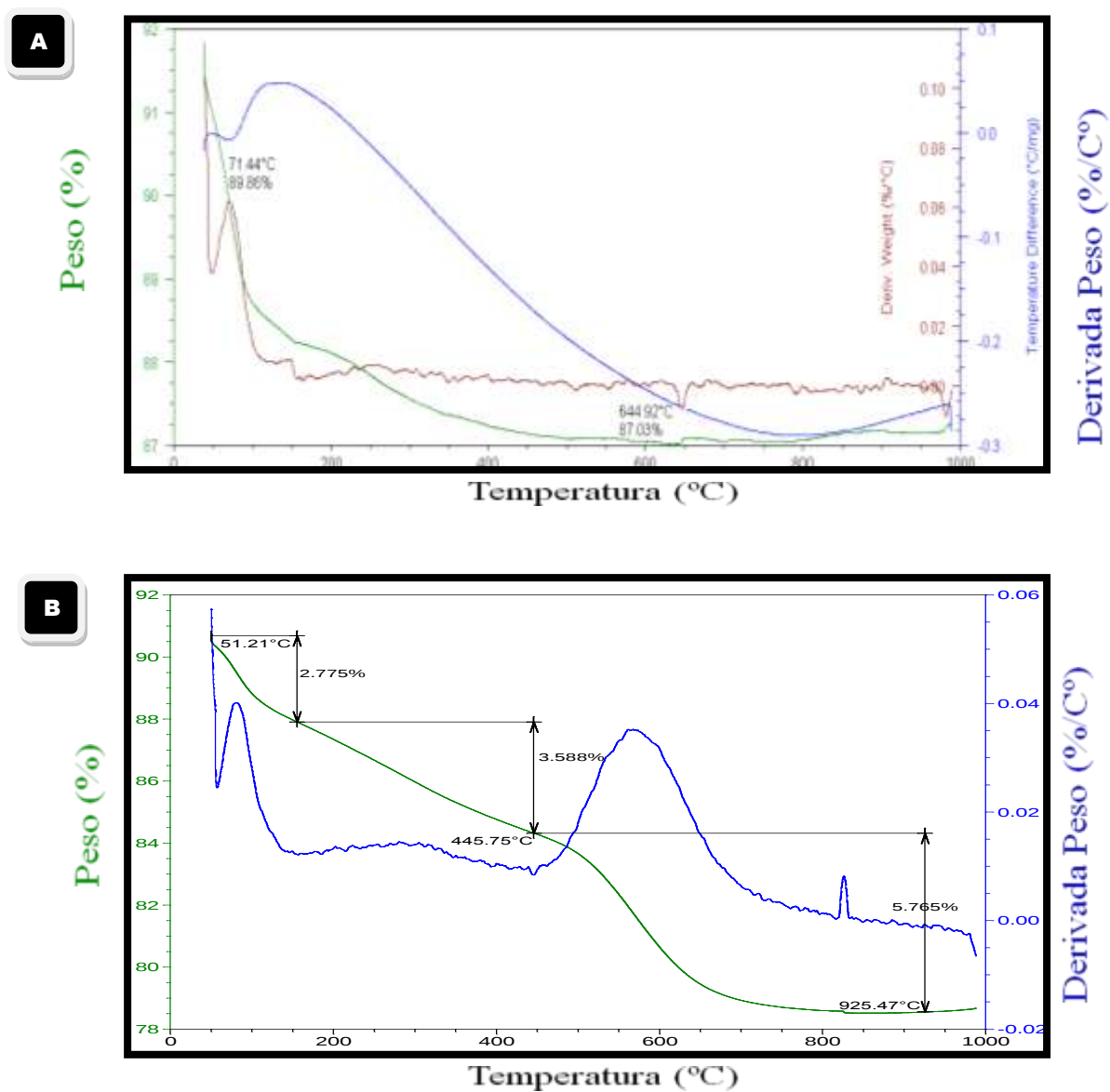


Figura 34. A) Análisis termogravimétrico para la sílice SBA₄₀₀ y **B)** Análisis termogravimétrico para la sílice SBA₄₀₀-30PS.

V.3. SÓLIDOS TIPO SBA-15 A 40°C SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE CO-CONDENSACIÓN.

Además del método Post-síntesis, se sintetizó una serie de sólidos funcionalizados por el método de Co-Condensación, el cual consiste en incorporar el funcionalizante durante el proceso de gelación. Esta serie de experiencias se realizaron tanto a 40°C como a 90°C. Es importante decir que no se logró la obtención de sólidos bajo nuestras condiciones de síntesis. En la Figura 35 se muestran los recipientes que contenían los geles.



Figura 35. Beacker que contenían los geles SBA-15 (a 40°C funcionalizados por el método de Co-Condensación) con 3-aminopropiltietoxisilano.

El procedimiento de síntesis se realizó por duplicado para descartar la presencia de errores experimentales que evitaran la formación del sólido, encontrando nuevamente los mismos resultados. Posteriormente se realizó la síntesis por 48 horas más y tampoco se obtuvo la formación de ningún tipo de

sólido. Durante el proceso de síntesis se le midió el pH al gel antes y después de agregarle el funcionalizante, y este siempre fue de 1,5; con lo que se puede inferir que el pH no influyó en los resultados obtenidos. Se puede pensar que, existe una competencia entre los grupos que van a formar la estructura (fuente de silicio del TEOS y la fuente de silicio del funcionalizante) por las posiciones sobre las micelas mesoestructurantes, originando probablemente, desequilibrios en las cargas de la interfase orgánica-inorgánica que impiden el ensamblaje efectivo de las fuentes de silicio con el surfactante y la posterior obtención del producto sólido. El exceso de funcionalizante en el gel podría impedir la polimerización y condensación del alcóxido de silicio de manera que tampoco se obtuvo sílice precipitada en nuestras condiciones de reacción. Por lo tanto se recomienda para investigaciones posteriores la utilización de una menor cantidad de funcionalizante o emplear otros métodos de síntesis como por ejemplo microondas ^[37].

V.4. CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO TIPO SBA-15 (90°C).

La sílice SBA-15 fue sintetizada a 90°C siguiendo la metodología experimental propuesta por Arellano N ^[30], para estudiar el efecto de la temperatura en la estructura de las sílices.

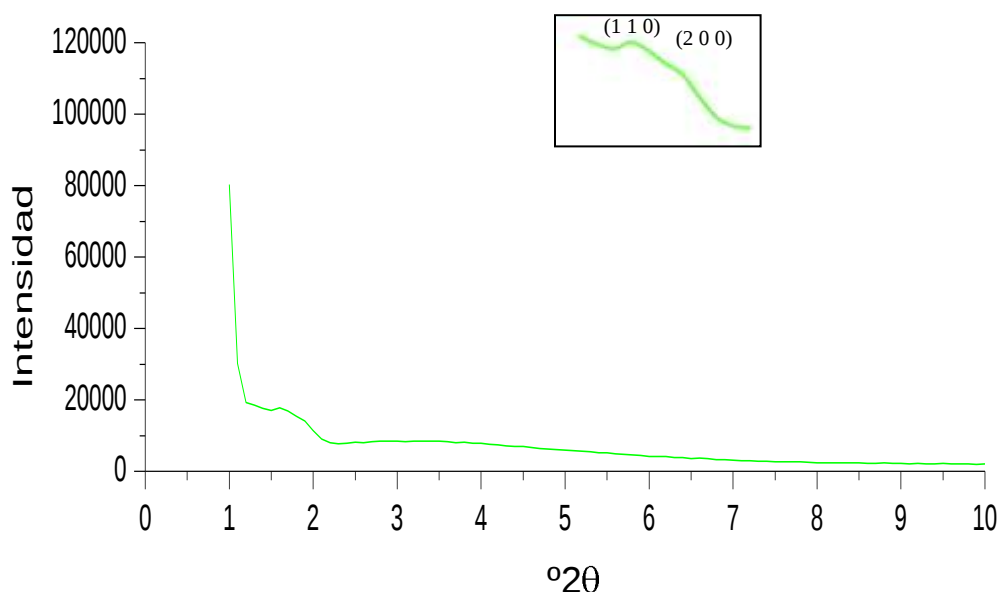


Figura 36. Difractograma de rayos X de la sílice SBA_{90°}.

En la Figura 36 se presenta el difractograma de rayos X en ángulos menores a 10 °2θ del sólido SBA_{90°}. Se puede observar que el mismo no presenta la señal principal de la estructura hexagonal mesoporosa correspondiente al plano (1 0 0), solo una caída pronunciada que parte desde 1 °2θ, con indicios de los planos secundarios a 1,6 y 2,5 °2θ correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0). La mayor temperatura de síntesis empleada en este sólido, origina un mayor tamaño de poro ^[34] incrementando así la distancia interplanar, de este modo la posición de la señal correspondiente al plano principal de difracción (1 0 0) se desplaza hacia ángulos 2θ menores a 1° que no son detectados en el equipo de DRX disponible.

En las Figuras 37A y 37B se presentan la isoterma de adsorción-desorción de N_2 y la distribución de tamaños de poros para la sílice SBA_{90° . La isoterma de adsorción resulta similar a la obtenida para SBA_{40° : isoterma tipo IV típica de sólidos mesoporosos con histéresis tipo H2, observándose un volumen total de gas adsorbido de aproximadamente $530 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ STP /g}$, mayor que el obtenido para SBA_{40° . La distribución de diámetro de poro indica un tamaño promedio de 7 nm, mayor que el logrado en SBA_{40° , como consecuencia del incremento de la temperatura de síntesis. En la Tabla 6 se resumen las propiedades texturales del sólido SBA_{90° , donde se puede apreciar que este sólido posee una mayor área específica y mayor volumen micro y mesoporoso comparado con los valores de estos parámetros para el sólido SBA_{40° , indicados en la Tabla 3.

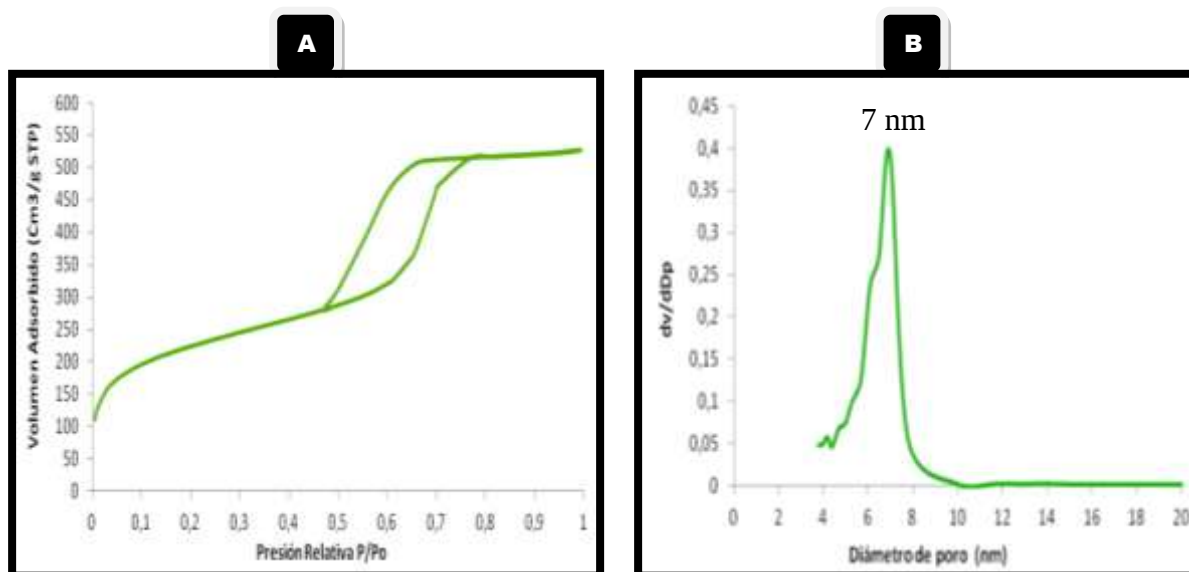


Figura 37. A) Isotherma de adsorción-desorción de N_2 de la sílice SBA_{90°
B) Distribución de tamaños de poros para la sílice SBA_{90° .

En trabajos anteriores realizados en el laboratorio de tamices moleculares ^[30] se encontró al igual que en nuestro trabajo, que el volumen de microporos en la estructura tipo SBA-15 es mayor a una temperatura de síntesis de 90°C que a 40°C así como también el volumen total de poros, a pesar de que el pH de síntesis de esta investigación es de 1,5, mientras que el de trabajos anteriores fue pH 0.

La Figura 38 muestra el espectro de infrarrojo correspondiente a la sílice SBA_{90°}. Este espectro no mostró cambios importantes con respecto al ancho ni posición de la bandas, en comparación con la sílice tipo SBA_{40°} [37].

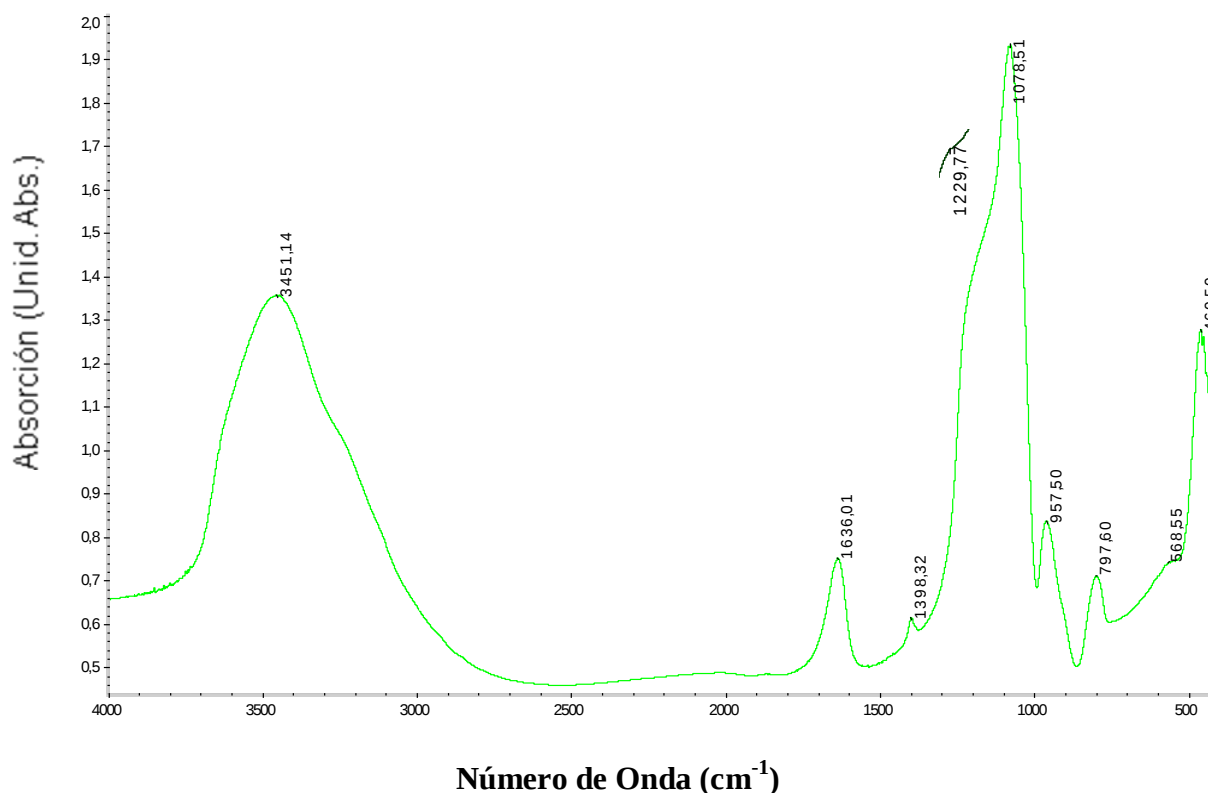


Figura 38. Espectro de Infrarrojo para la sílice SBA_{90°}.

En la Figura 39A se muestra la imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido (MEB) para el sólido SBA_{90°} con un aumento de 1000x. La morfología de esta muestra es similar a la de los sólidos anteriores (forma de bastones). Al realizarle un mayor aumento (Ver Figura 39B) se logra percibir con mayor claridad la forma de estas partículas, la cual están compuestos por estructuras alargadas más pequeñas.

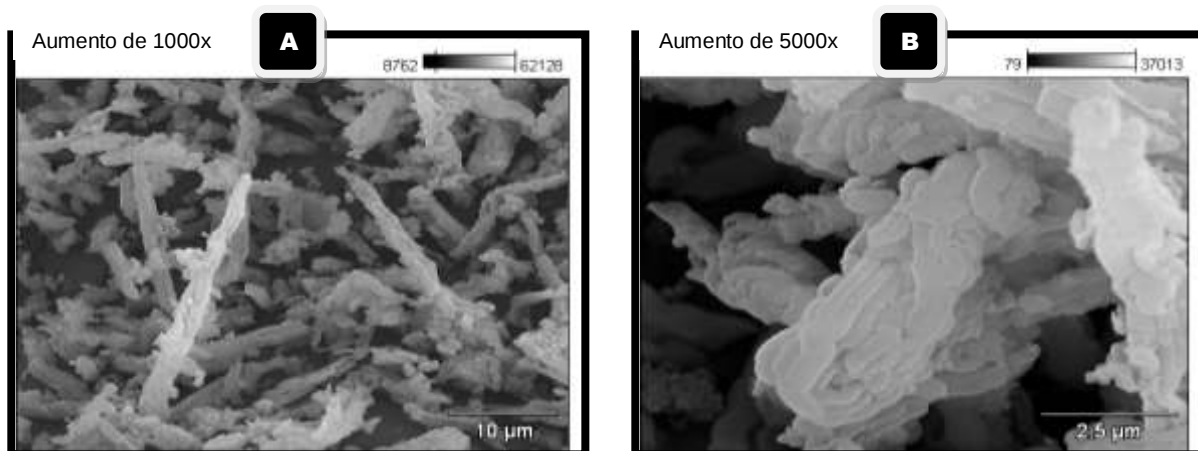


Figura 39. Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA₉₀.

V.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS TIPO SBA-15 (90°C) FUNCIONALIZADOS POR EL MÉTODO POST-SÍNTESIS.

En la Figura 40 se presentan los difractogramas de rayos X para ángulos menores a 10 °2θ de la serie de sólidos funcionalizados por el método de post-síntesis, usando SBA₉₀ como soporte. En general se obtuvieron patrones de DRX muy similares a los del soporte SBA₉₀, independientemente del contenido de agente funcionalizante empleado. En la Figura 40B, 40C y 40D se puede apreciar que los picos secundarios en las estructuras estudiadas son más definidos que en la SBA₉₀ (Figura 40A) pero de menor intensidad.

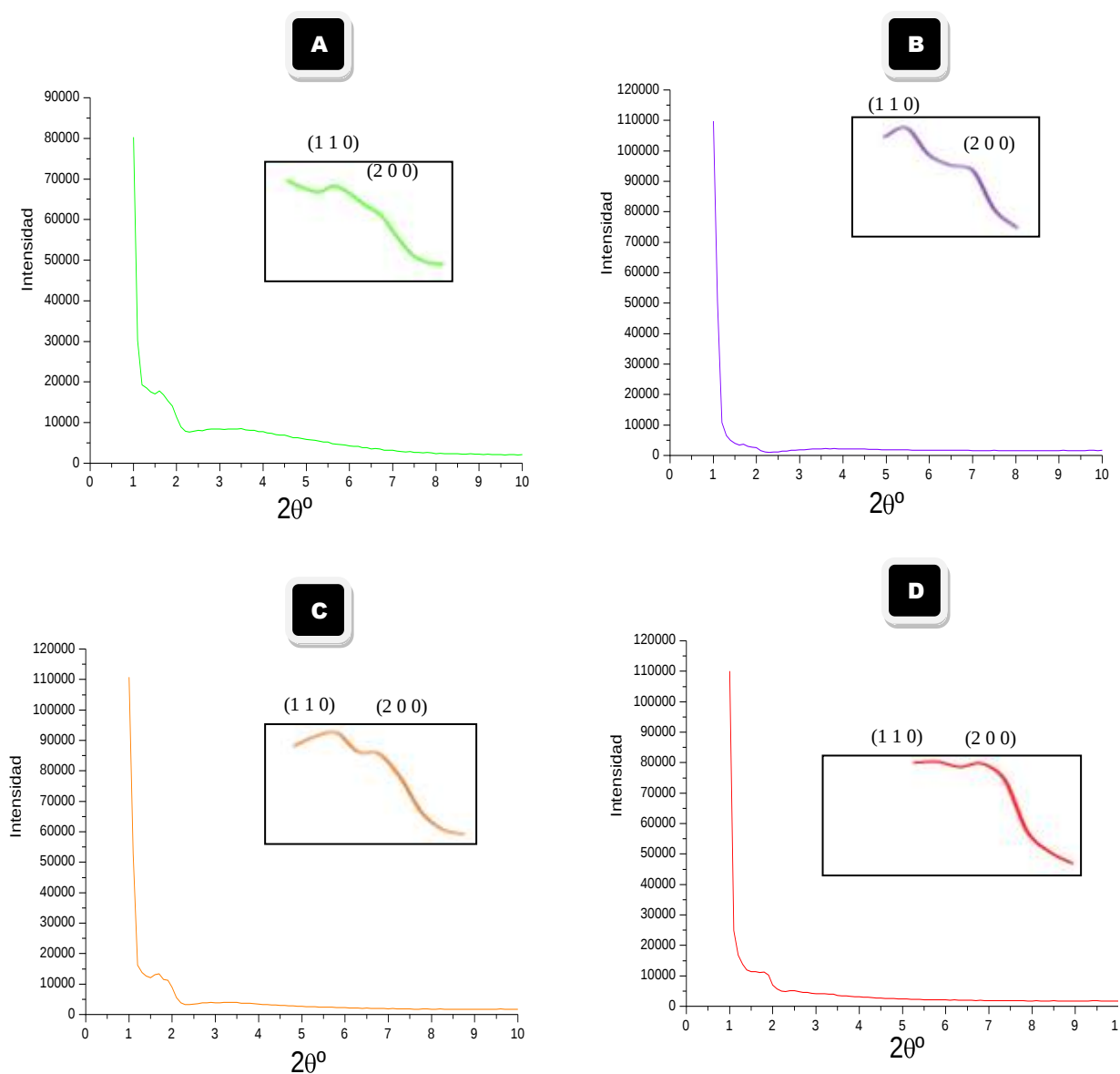


Figura 40. Difractograma de rayos X de las sílices **A)** SBA₉₀ **B)** SBA₉₀30PS **C)** SBA₉₀40PS **D)** SBA₉₀50PS.

En la Figura 41 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ y la distribución de tamaños de poro de la serie de sólidos tipo SBA₉₀ funcionalizados con 30, 40 y 50% p/p de funcionalizante.

Se puede observar que la serie funcionalizada SBA-15 (90°C) poseen una isoterma de adsorción tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, al igual que el sólido no funcionalizado la forma del histéresis es de tipo H2, la cual corresponde a sólidos que consisten en partículas con poros de forma no uniforme tipo botella de tinta ^[31]. Se puede notar que el volumen de gas adsorbido para los sólidos funcionalizados es mucho menor que para el sólido sin funcionalizar, lo cual se refleja en la Tabla 6 con valores menores de área específica y de volumen poroso para los sólidos funcionalizados comparados con el sólido SBA_{90°}, indicando que el agente funcionalizante está ocupando el volumen poroso del sólido. En los sólidos con 30 - 50% en peso de agente funcionalizante, se obtuvo un menor diámetro promedio de poro comparado con la sílice SBA_{90°}.

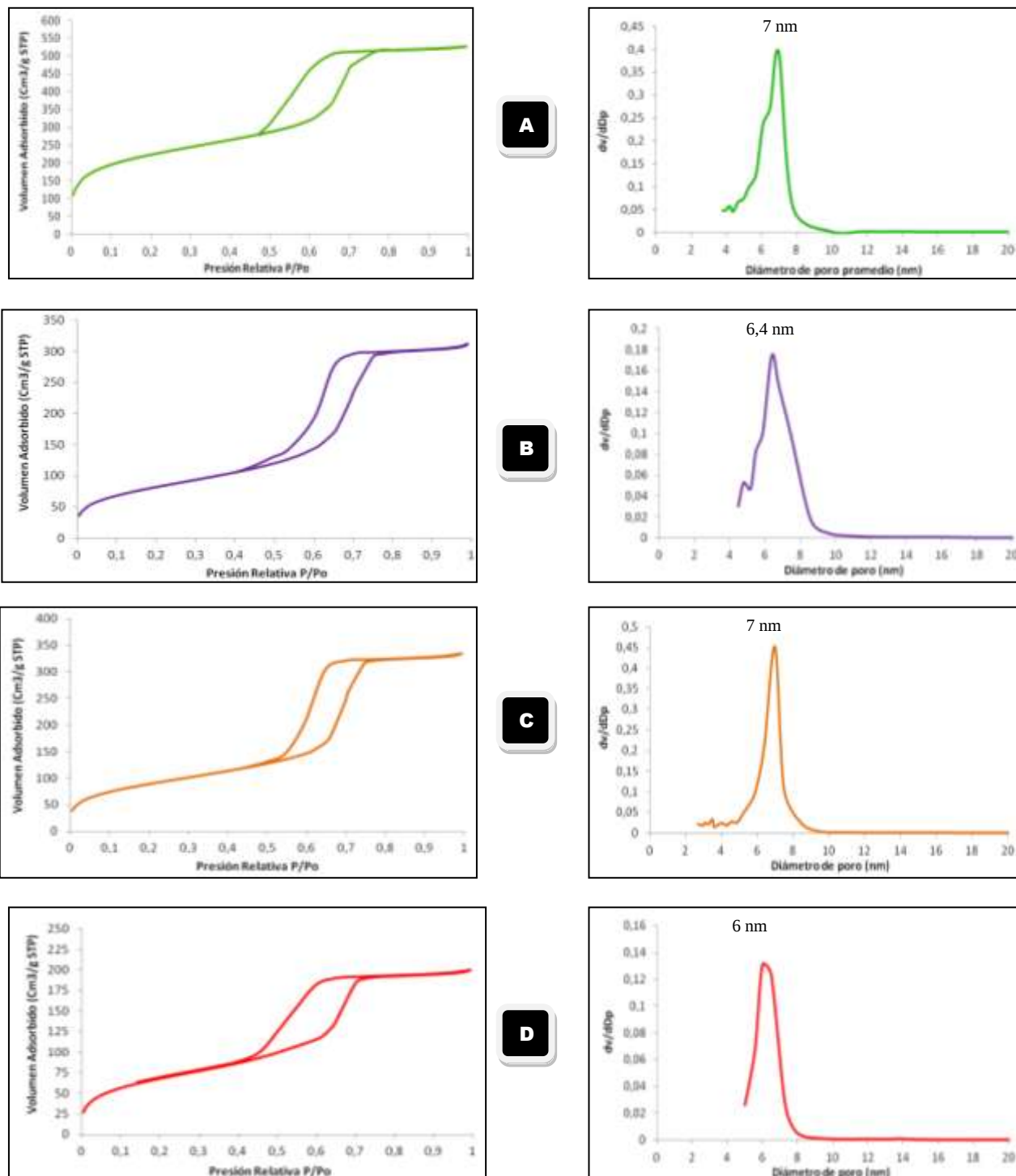


Figura 41. Isotermas de Adsorción-Desorción de Nitrógeno de las sílices funcionalizadas con su respectiva distribución de tamaño de poro **A)** SBA₄₀ **B)** SBA₄₀-30PS **C)** SBA₄₀-40PS **D)** SBA₄₀-50PS.

Tabla 6. Resumen de las propiedades texturales de la serie de sólidos tipo SBA-15 (90°C) funcionalizados por el método post-síntesis.

Sólido	S BET (m ² /g)	S Ext (m ² /g)	V BJH meso (cm ³ /g)	V total (cm ³ /g)	V micro (cm ³ /g)	Dp Promedio (nm)
SBA _{90°}	790	17	0,617	0,815	0,198	7,0
SBA _{90°} 30PS	293	16	0,468	0,483	0,015	6,4
SBA _{90°} 40PS	321	14	0,508	0,518	0,010	7,0
SBA _{90°} 50PS	246	10	0,302	0,308	0,006	6,0

S_{BET} = Área BET.

S_{EXT} = Área Externa.

V_{TOTAL} = Volumen Total Single point.

V BJH meso = Volumen Mesoporoso BJH Adsorción.

Dp PROMEDIO = Distribución de poros promedio.

V micro = Volumen microporoso Total, Calculado como: V_{Total} - V_{meso}.

A esta serie de sólidos se le realizó la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno en Febrero del 2011 y luego para ver la estabilidad del sólido se volvió a realizar el análisis textural por adsorción-desorción de nitrógeno en junio 2011 (4 meses después) encontrando que no hubo un cambio apreciable en sus propiedades texturales.

La Figura 42 muestra los espectros de absorción de infrarrojo de las sílices tipo SBA_{90°} funcionalizadas con diferentes porcentajes en peso por el método post-síntesis. Se pueden observar las bandas características del soporte SBA_{90°} además de la aparición de una nueva banda para los sólidos funcionalizados en aproximadamente entre 1532-1553 cm⁻¹ correspondientes a la banda del grupo 3-aminopropiltriethoxisilano, por la deformación fuera del plano del enlace N-H, también las bandas a 1080 y 950 cm⁻¹ se ven solapadas por el espectro de la sílice sin funcionalizar, corroborando esto que en las estructuras de la SBA-15 (a 90°C) está presente el grupo amino proveniente del funcionalizante. En 2910 cm⁻¹ y 2850 cm⁻¹ aparecen las vibraciones de tensión de los enlaces C-H, debido a la incorporación de las cadenas (3-aminopropil). En la Tabla 7 se muestran los valores de las bandas 950 y 800 cm⁻¹. La banda Si-OH se incrementa con relación a la Si-O-Si probablemente por el aumento de la concentración de funcionalizante en el sólido.

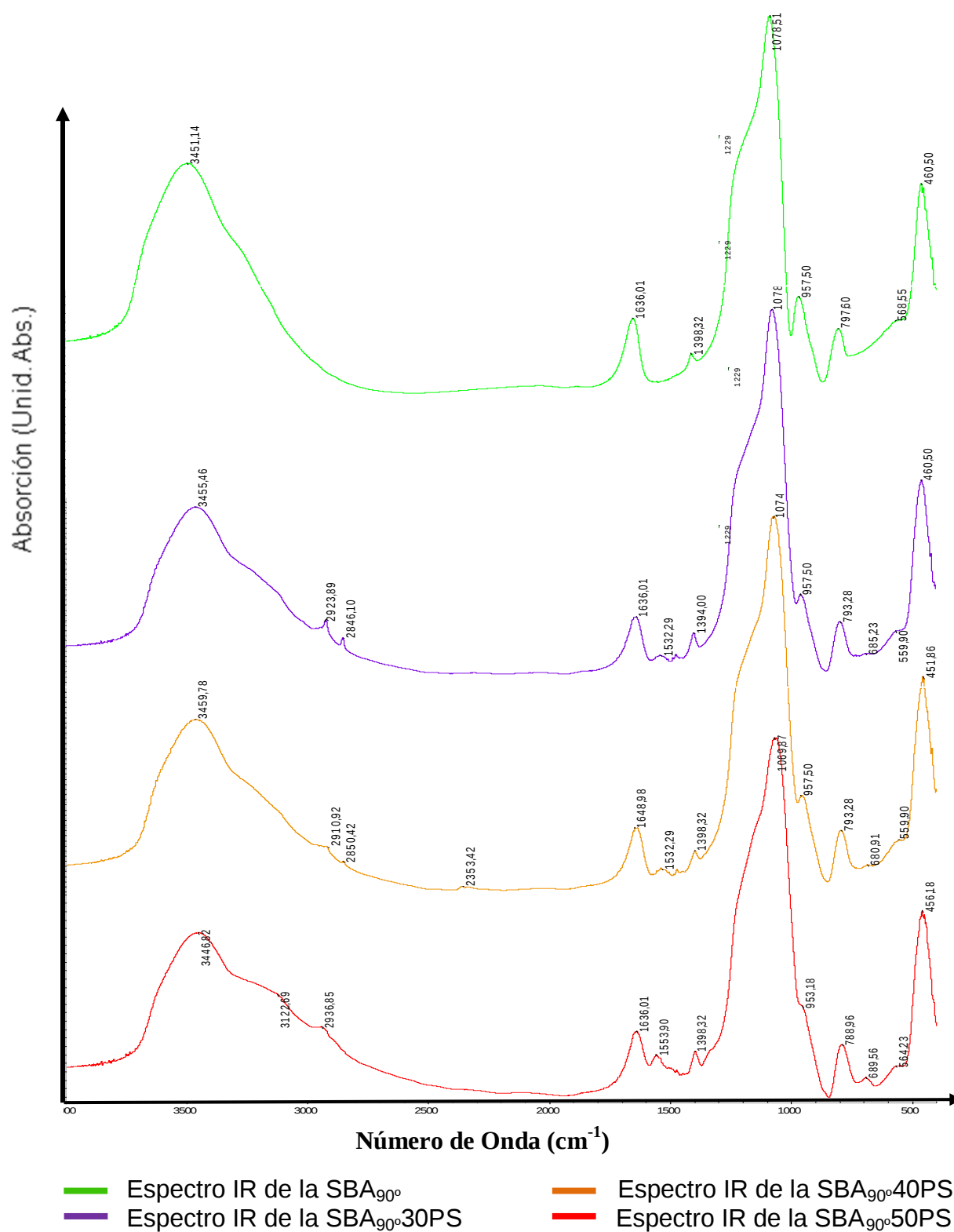


Figura 42. Espectros de absorción IR de un conjunto de sílices tipo SBA-15 sintetizadas a 90°C, funcionalizadas por el método post-síntesis.

Tabla 7. Relación de las bandas en los espectros de las sílices tipo SBA-15 (90°C) funcionalizadas por el método post-síntesis.

% P/P de Funcionalizante en la sílice SBA-15(40°C)	Relación de las bandas <u>Si-OH (950 cm⁻¹)</u> Si-O-Si (800 cm ⁻¹)
Sin funcionalizante	1,3773
30	1,5250
40	1,5775
50	1,5368

Se estudiaron los espectros sustraídos de la sílice mesoporosas tipo SBA-15 (90°C) funcionalizadas con el espectro sin funcionalizar y se verificó que hay bandas del funcionalizante que aparecen en la misma región de bandas importantes de la sílice SBA-15(90°C) que se encuentran solapadas en el espectro del sólido funcionalizado, por esta razón no se puede tomar la relación de las bandas Si-OH (950 cm⁻¹)/ Si-O-Si (800 cm⁻¹) como indicativo cierto de anclaje del funcionalizante sobre la superficie del silicato.

En la Figura 43A se muestran las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB) para el sólido SBA_{90°}30PS con un aumento de 2000x. Se puede notar que se sigue manteniendo la estructura del sólido original SBA_{90°}, es decir, el sólido está formado por ciertos aglomerados de partículas muy largas en forma de bastones. El análisis químico elemental se realizó para conocer la composición de Silicio, Carbono y Nitrógeno en las muestras funcionalizadas. En la Figura 44 se observa que la sílice SBA_{90°}30PS, solo presenta silicio y carbono.

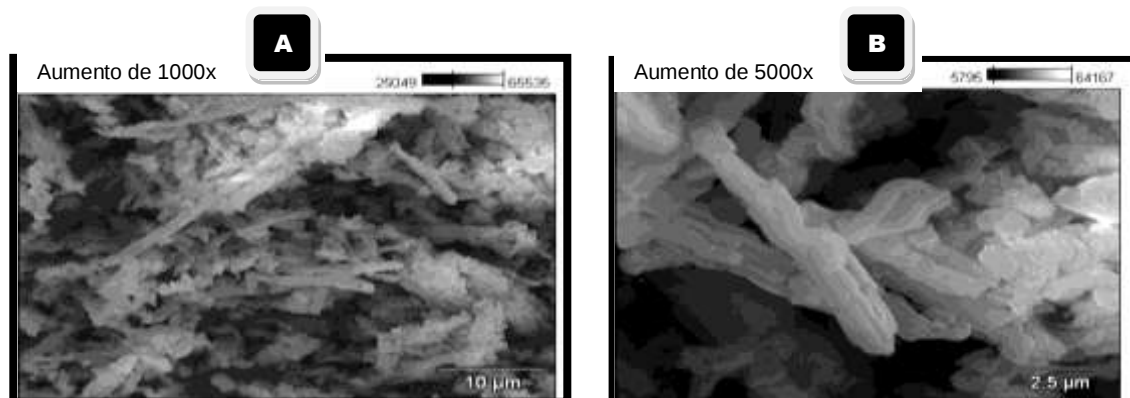


Figura 43. Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA_{90°30PS}.

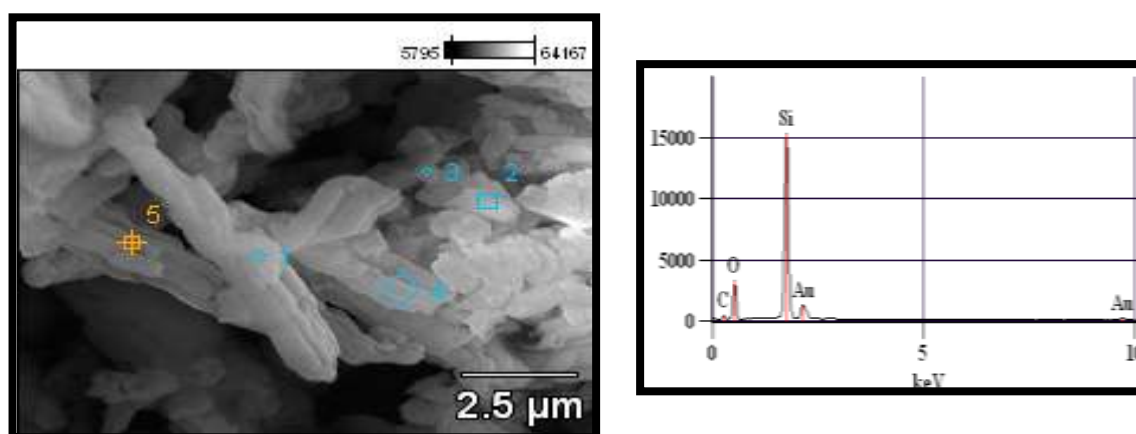


Figura 44. Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice SBA_{90°30PS} obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.

En la Figura 45A se muestra imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido (MEB) para el sólido SBA_{90°40PS} con un aumento de 1000x. El sólido está formado por aglomerados de partículas muy largas en forma de bastones. Al realizar un aumento (Ver Figura 45B) se nota más claramente la estructura en forma de bastones. Es importante decir que las partículas son mucho más grandes en comparación con las partículas obtenidas para la sílice SBA_{90°30PS} y se mantiene la forma de las partículas. Igualmente el análisis químico de este sólido muestra la presencia mayoritariamente de silicio, con poco carbono y nada de nitrógeno.

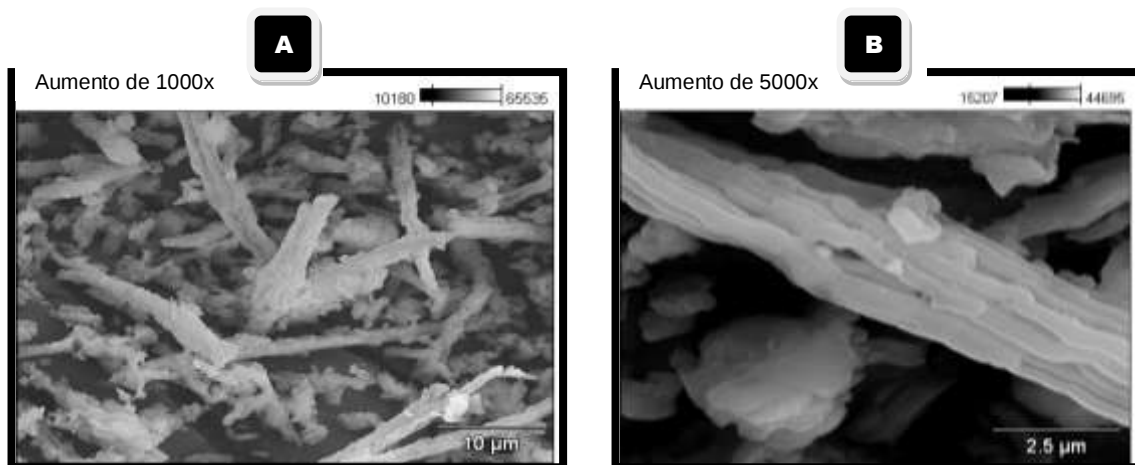


Figura 45. Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA_{90°}40PS.

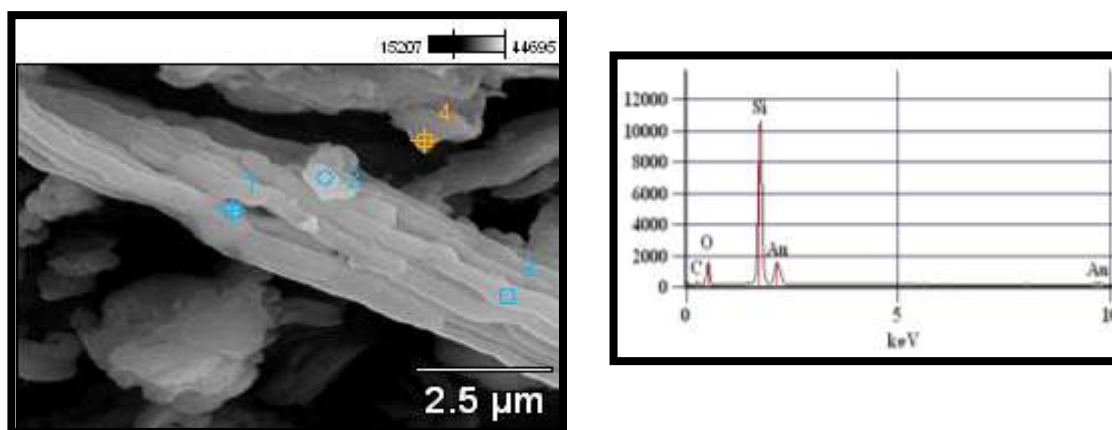


Figura 46. Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice SBA_{90°}40PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.

En la Figura 47 se muestra la imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido (MEB) para el sólido SBA_{90°}50PS con un aumento de 1000x. Este sólido muestra la misma morfología que se obtuvo con menores contenidos de funcionalizante. En esta muestra las partículas son mucho más grandes que las obtenidas para la sílice SBA_{90°}40PS. El análisis químico reveló silicio como componente mayoritario (Ver Figura 48).

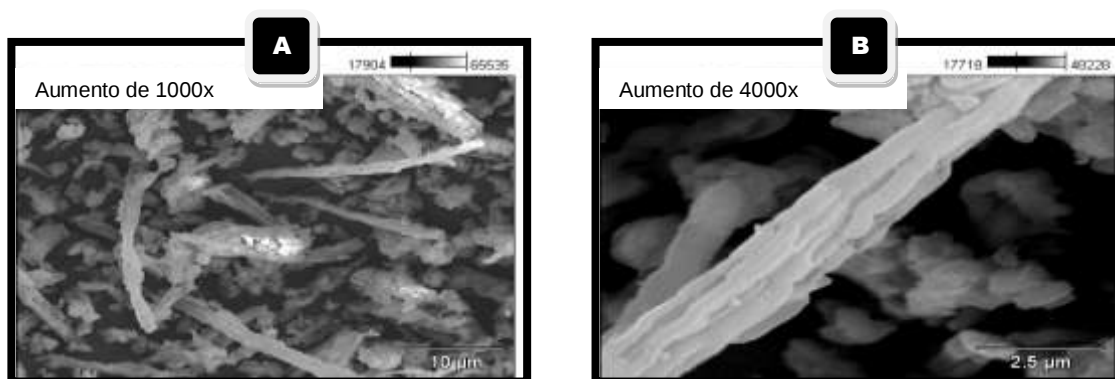


Figura 47. Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice SBA_{90°}50PS.

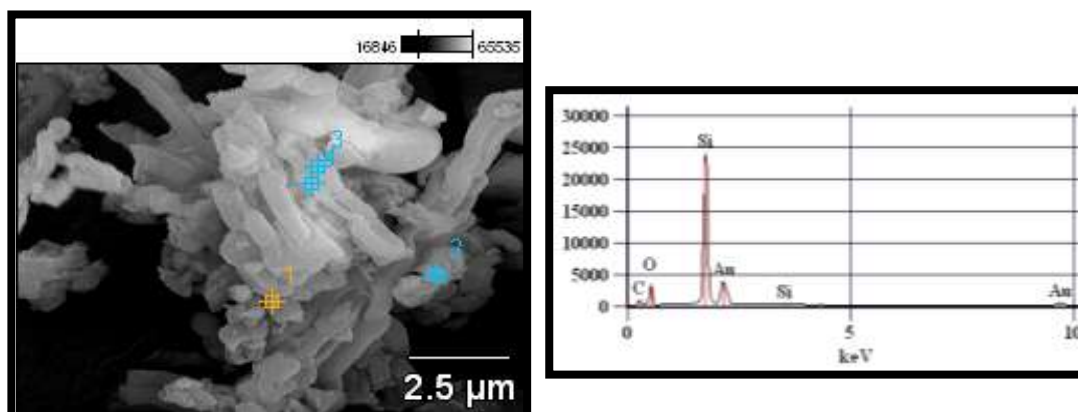


Figura 48. Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice SBA_{90°}50PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.

Al observar los resultados de toda la serie de sólidos tipo SBA-15 (90°C) funcionalizados por el método de post-síntesis, se procedió a realizar el análisis termogravimétrico para una muestra funcionalizada y poder así determinar por esta técnica si había funcionalizante en la muestra y en qué cantidad, en este caso se eligió la muestra SBA_{90°}30PS. En la Figura 49 se muestra el análisis termogravimétrico (TGA) para la sílice mesoporosa SBA_{90°}30PS, con una pérdida total en peso de 11,67 %. El análisis térmico muestra 3 procesos: un pico de la derivada del peso exotérmico de baja temperatura 50,3 °C debido a la desorción

del agua, en el TGA una pérdida del 2,70%, otro a una temperatura más alta entre 150- 462 °C con una pérdida del 3,82% debido a la descomposición del grupo amino del funcionalizante y finalmente un tercer pico a una temperatura entre 463- 964°C con una pérdida del 5,15% correspondiente a la pérdida de peso de la cadena carbonada proveniente del funcionalizante (3-aminopropiltietoxisilano) ^[36], corroborándose que la sílice SBA₉₀30PS contiene el funcionalizante. Al igual que para la muestra SBA₄₀30PS no todo el funcionalizante colocado para la funcionalización (30%p/p) queda dentro del sólido, aproximadamente solo el 9 % en peso se incorpora por lo tanto se recomienda que para las próximas preparaciones se utilice menos cantidad de funcionalizante en la síntesis.

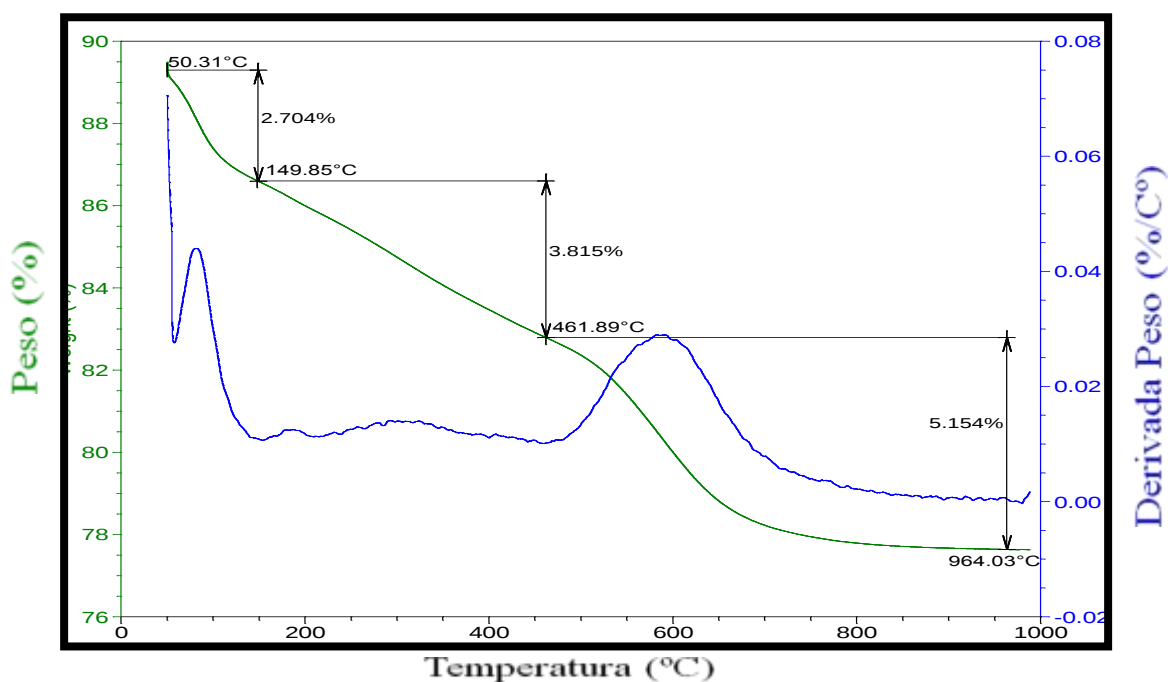


Figura 49. Análisis termogravimétrico para la sílice SBA₉₀30PS.

V.6. CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO TIPO MCM-41.

El sólido MCM-41 fue sintetizado a 90°C, siguiendo la metodología experimental propuesta por Francisco Machado y colaboradores ^[28]. En la Figura 50 se muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido para el sólido: MCM-41. La figura indica la presencia un ordenamiento hexagonal típico de los materiales MCM-41, observándose señales de DRX características ($2\theta = 2,3$; $2\theta = 4,0$; $2\theta = 4,5$; $2\theta = 6,2$) correspondientes a los planos de difracción (1 0 0; 1 1 0; 2 0 0; 2 1 0) respectivamente.

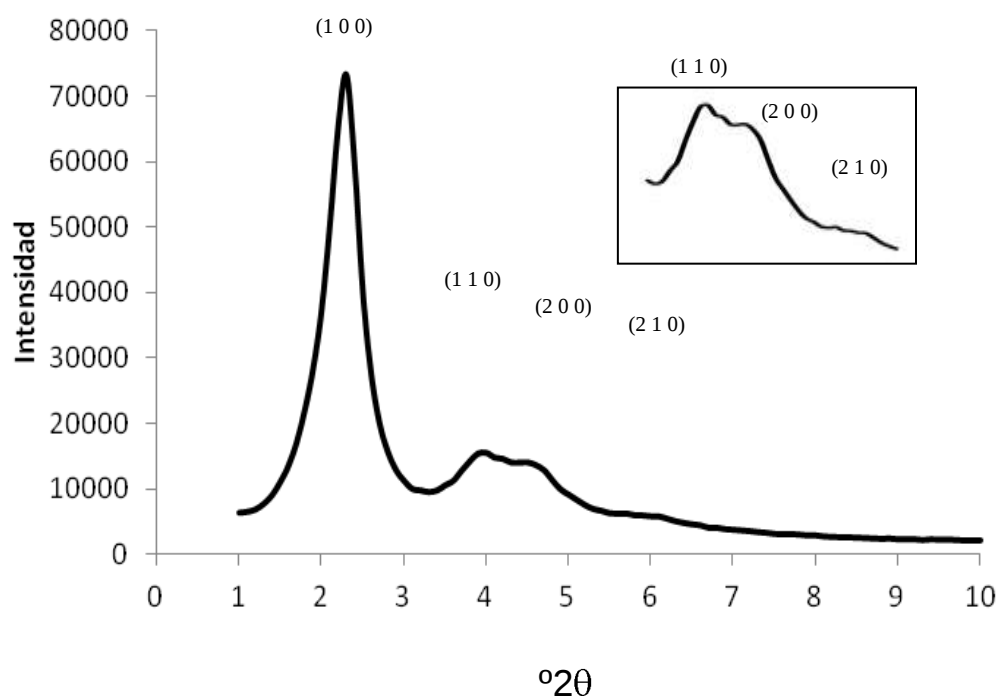


Figura 50. Difractograma de rayos X para el sólido MCM-41.

En la Figura 51 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N₂ para el sólido MCM-41, el cual presenta una isoterma tipo IV característica de sólidos mesoporosos, además muestra un camino de desorción diferente al de adsorción formando un ciclo de histéresis. La histéresis de este sólido es una combinación

de tipo H3 y H4 ^[31]. Por otro lado se puede ver en la distribución del tamaño de poro obtenida por el método BJH, que ésta muestra un pico estrecho indicando una distribución de poro relativamente uniforme y con un máximo centrado en 2,5 nm, el cual está en el límite inferior de los materiales mesoporosos (2 - 5 nm).

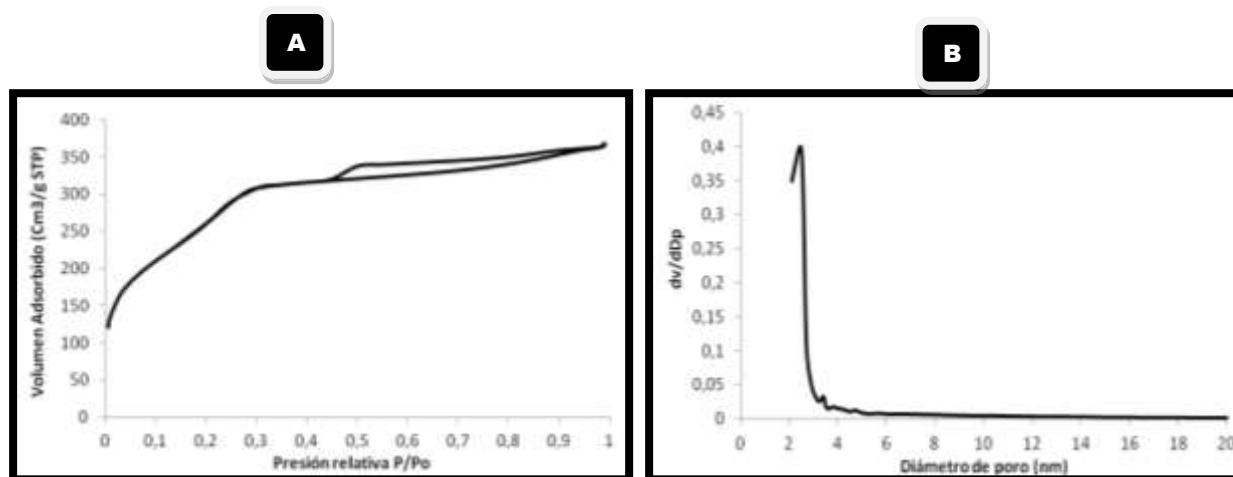


Figura 51. A) Isotherma de Adsorción –Desorción de Nitrógeno de la sílice MCM-41, **B)** Distribución del tamaño de poros de la sílice MCM-41.

En el espectro de infrarrojo de la Figura 52 se observa una banda ancha de absorción situada a 3460 y 1645 cm^{-1} , la cual se atribuye a las vibraciones de flexión y estiramiento del agua físicamente adsorbida a estos sólidos. Asimismo, los picos característicos de los enlace Si-O-Si: las bandas alrededor de 1225, 1082 cm^{-1} son atribuidos a los modos de estiramientos asimétricos y 806 cm^{-1} asignadas a los modos de estiramientos simétricos y 465 cm^{-1} debido al balanceo de los enlaces Si-O-Si de la red de sílice condensada y un pico alrededor 966 cm^{-1} que se asigna a la presencia de grupos silanol (Si-OH) en el sólido.

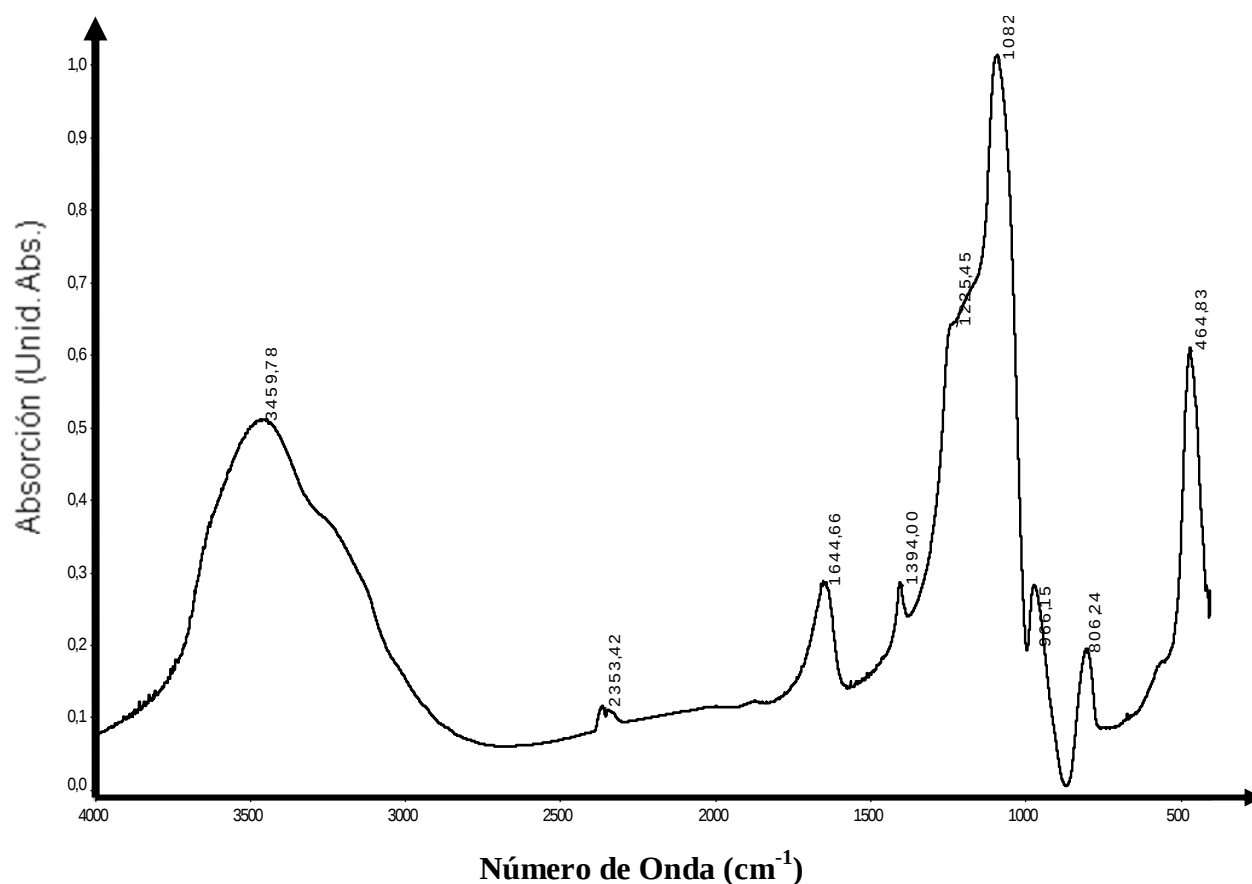


Figura 52. Espectros de absorción IR de la sílice MCM-41.

En la Figura 53 se muestran las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido para el sólido MCM-41; el sólido está compuesto por aglomerados de pequeñas y grandes partículas en forma de esferas y hojuelas que forman la estructura del material tipo MCM-41. A esta muestra no se le realizó el estudio por EDX por estar constituida de sílice pura sin funcionalizante.

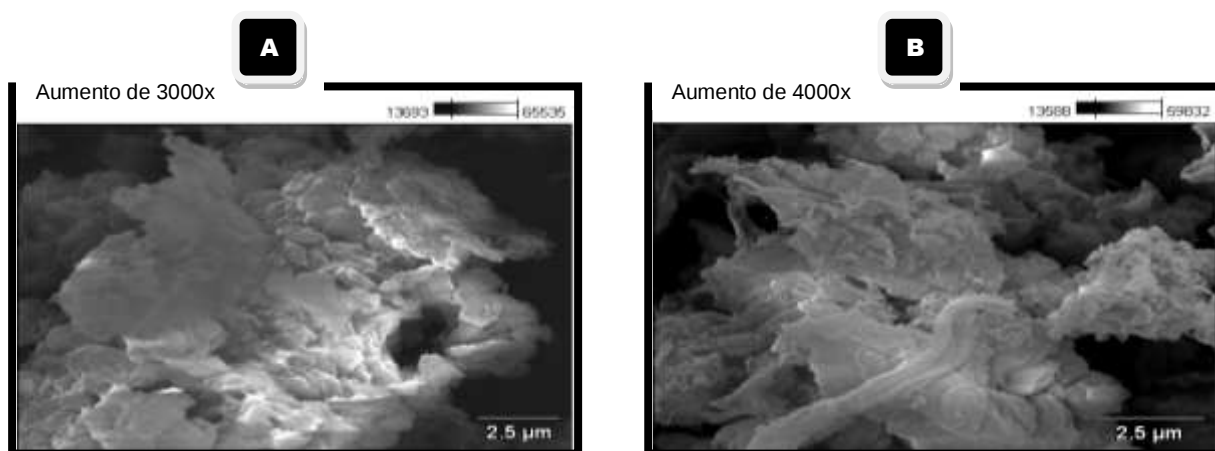


Figura 53. Imágenes obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice MCM-41.

V.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS TIPO MCM-41 FUNCIONALIZADOS POR EL MÉTODO POST-SÍNTESIS.

En la Figura 54 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los sólidos: MCM-41, MCM30PS, MCM40PS y MCM50PS.

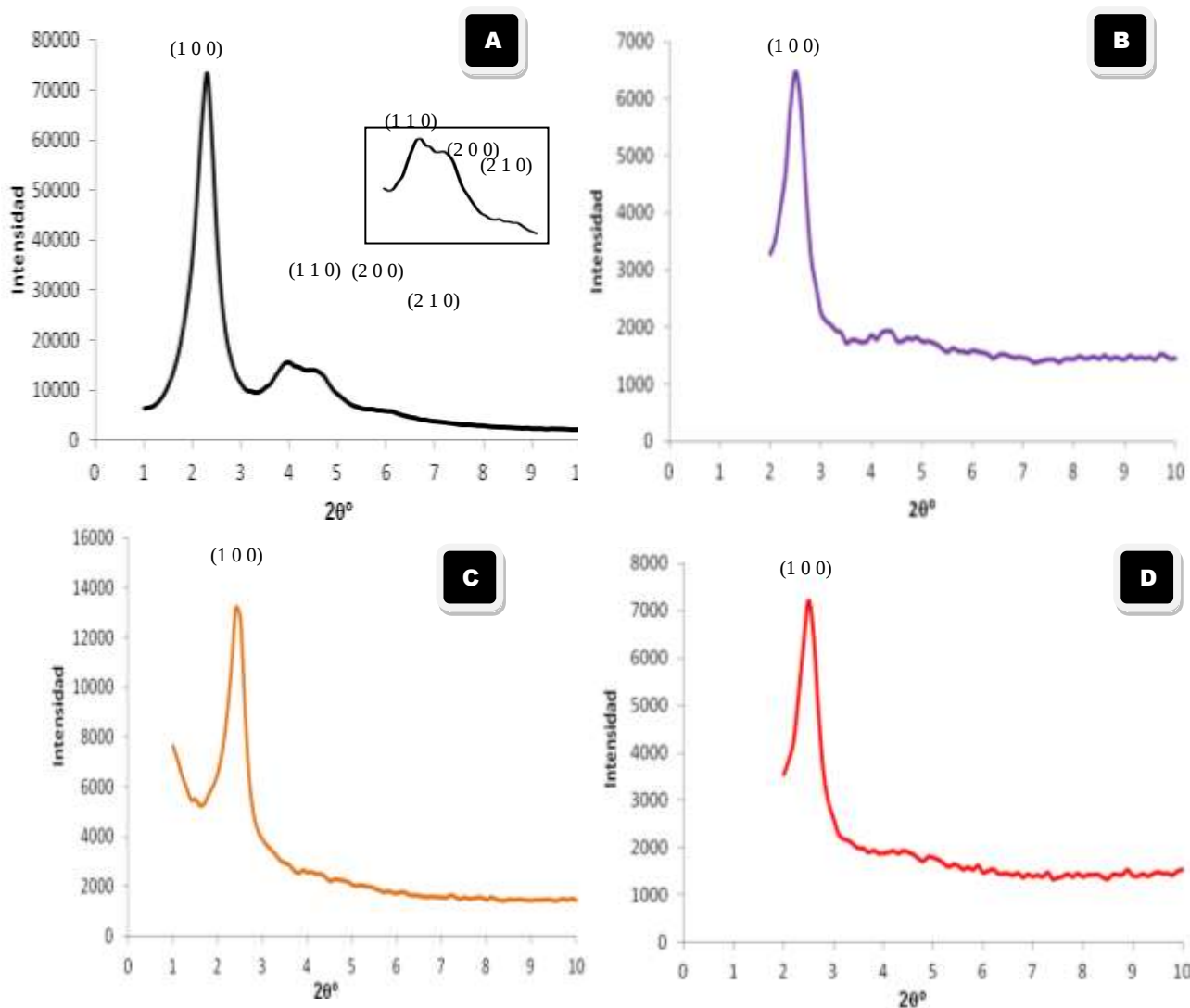


Figura 54. Difractograma de rayos X de las sílices **A)** MCM-41, **B)** MCM30PS, **C)** MCM40PS y **D)** MCM50PS.

En la figura anterior se puede apreciar que los sólidos funcionalizados por este método de síntesis presentan una reflexión menos intensa del plano (1 0 0) que el sólido no funcionalizado y no presentan los picos secundarios correspondientes al plano (1 1 0) y (2 0 0). Lo que es consistente con un sistema de canales hexagonales desordenados, como consecuencia de la formación de enlaces entre los grupos silanol (Si-OH) de la estructura mesoporosa de partida y el modificador orgánico (Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH) (Ver Figura 55) ^[38], que causan un decrecimiento significativo de la intensidad de las señales en el patrón de DRX. Este decrecimiento estaría asociado a posibles deformaciones estructurales y a difracción no constructiva por parte de los grupos orgánicos dentro del sistema poroso. Estos resultados concuerdan con los reportados en la bibliografía ^[19].

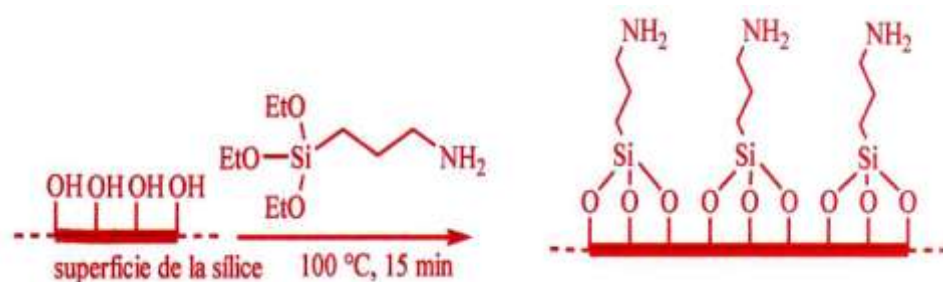


Figura 55. Esquema de acoplamiento silanol (Si-OH) – funcionalizante.

En la Figura 56, se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los sólidos MCM-41 funcionalizados mediante el método post-síntesis. La forma de las isotermas es algo diferente a las del sólido MCM-41 de partida. La presencia de histéresis en todas las isotermas, y una pequeña inflexión en la curva de adsorción de nitrógeno a presiones relativas bajas entre 0.15 y 0.3 permiten clasificarlas como de tipo IV. Sin embargo, el volumen máximo de gas adsorbido en todas las muestras de material funcionalizado resulta ser muy inferior al obtenido para la sílice MCM-41 sin modificar.

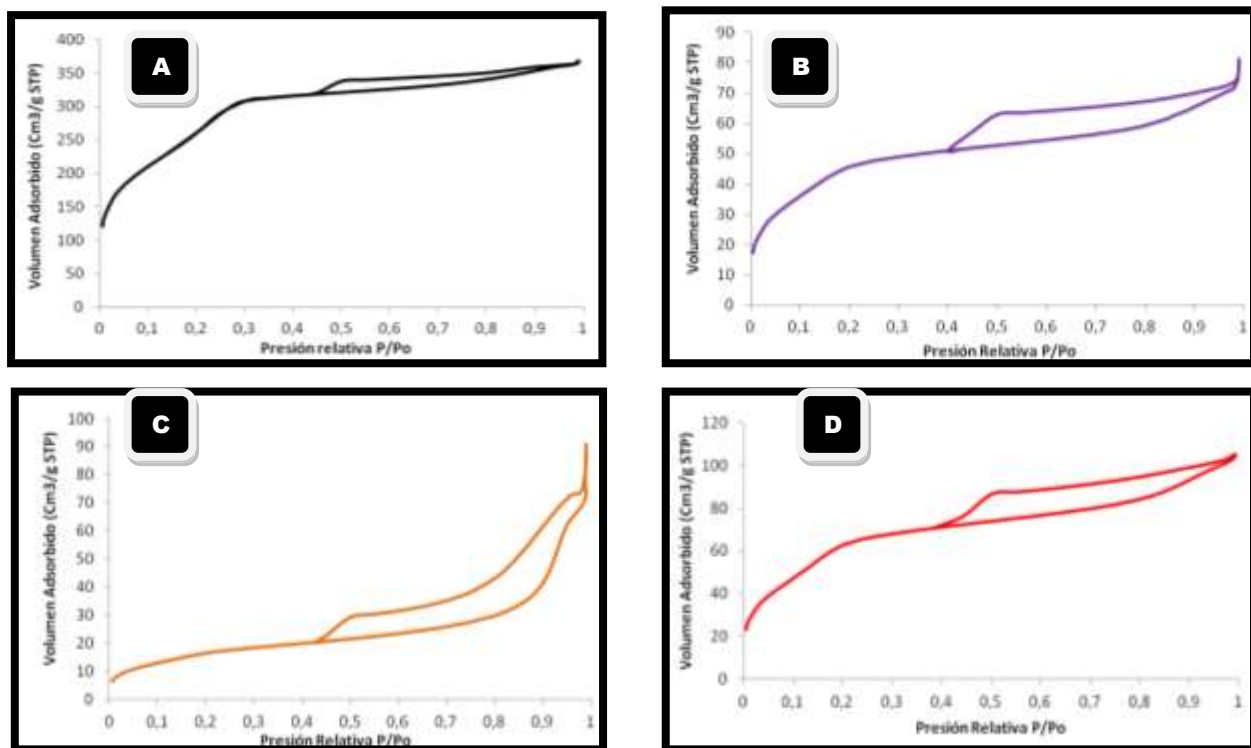


Figura 56. Isothermas de Adsorción – Desorción de Nitrógeno para las sílices funcionalizadas, con su respectiva distribución de tamaños de poros **A)** MCM-41, **B)** MCM30PS, **C)** MCM40PS, **D)** MCM50PS.

Para los sólidos funcionalizados no se observó distribución de tamaños de mesoporos definida, tal como se muestra en la Figura 57 donde mostramos como ejemplo la distribución de mesoporos obtenida para el sólido MCM50PS. La ausencia de un máximo de distribución indica que el sólido puede poseer poros con tamaños por debajo del límite establecido por el método BJH (17 °Å).

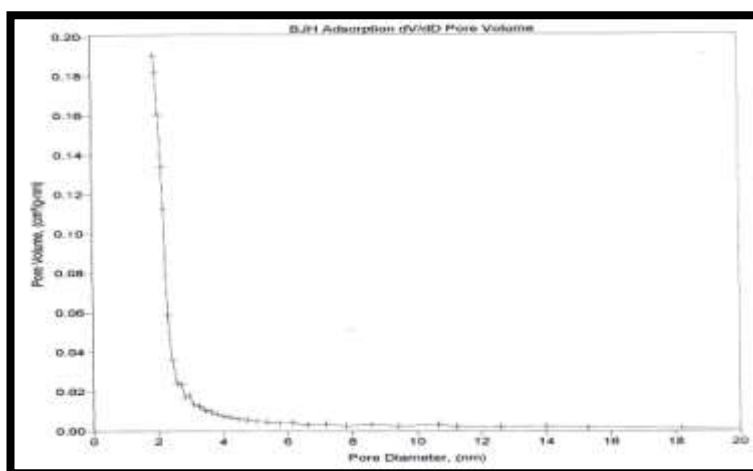


Figura 57. Forma de la distribución de tamaños de poros, representativo de los sólidos tipo MCM-41 funcionalizados por el método post-síntesis.

A partir de estas isotermas de adsorción-desorción de N_2 se determinaron las propiedades texturales de los sólidos funcionalizados indicadas en la Tabla 8. En esta tabla se puede notar que el área superficial (S) arrojada por el modelo de BET fue de $935 \text{ m}^2/\text{g}$ para el material MCM-41 puro, con un decrecimiento significativo hasta 305, 389 y $227 \text{ m}^2/\text{g}$ para los sólidos funcionalizados con 30 40 y 50%p/p respectivamente, debido a la presencia del grupo aminopropil en los canales de la estructura silícica. La disminución del volumen poroso de los sólidos funcionalizados está de acuerdo con esta observación.

Tabla 8. Resumen de las propiedades texturales de la serie de sólidos tipo MCM-41 funcionalizados por el método post-síntesis.

Sólido	S BET (m^2/g)	S Ext (m^2/g)	V BJH meso (cm^3/g)	V total (cm^3/g)	V micro (cm^3/g)	Dp Promedio (nm)
MCM-41	935	51	0,494	0,569	0,075	2,5
MCM30PS	305	22	0,102	0,174	0,072	----
MCM40PS	389	21	0,238	0,253	0,015	----
MCM50PS	227	30	0,295	0,306	0,011	----

S_{BET} = Área BET.

S_{EXT} = Área Externa.

V_{TOTAL} = Volumen Total Single point.

$V_{\text{BJH meso}}$ = Volumen Mesoporoso BJH Adsorción.

Dp_{PROMEDIO} = Distribución de poros promedio.

V_{micro} = Volumen microporoso Total, Calculado como: $V_{\text{Total}} - V_{\text{meso}}$.

Es importante decir que a la serie de sólidos tipo MCM-41 se les realizó la isoterma de adsorción-desorción de N_2 en Febrero del 2011 y luego para ver la estabilidad del sólido se volvieron a hacer los análisis de adsorción-desorción de N_2 en Junio 2011 (4 meses después) encontrando que los sólidos funcionalizados habían cambiado sus propiedades texturales (MCM30PS, MCM40PS). En estos sólidos ocurrió una disminución de área considerable en ese lapso de tiempo (165 y 60 m^2/g respectivamente). La muestra MCM50PS mantuvo su estabilidad ya que no observamos cambios apreciables (209 m^2/g) en el área específica. El procedimiento de funcionalización por el método post-síntesis condujo a la obtención de materiales no estables en el tiempo.

En la Figura 58 se presenta el espectro de infrarrojo de los sólidos tipo MCM-41 funcionalizados por el método de Post-Síntesis (Sólidos obtenidos con la última área encontrada (Junio 2011)), donde se pueden apreciar todas las bandas del soporte MCM-41, y adicionalmente las bandas del agente orgánico (funcionalizante) usado, es decir, las bandas características a: 1536-1540 cm^{-1} correspondientes a la banda del grupo 3-aminopropiltietoxisilano, por la deformación fuera del plano del enlace N-H, y también las bandas a 1069-1082 correspondientes a la vibración del enlace Si-O-C del grupo etoxi del funcionalizante.

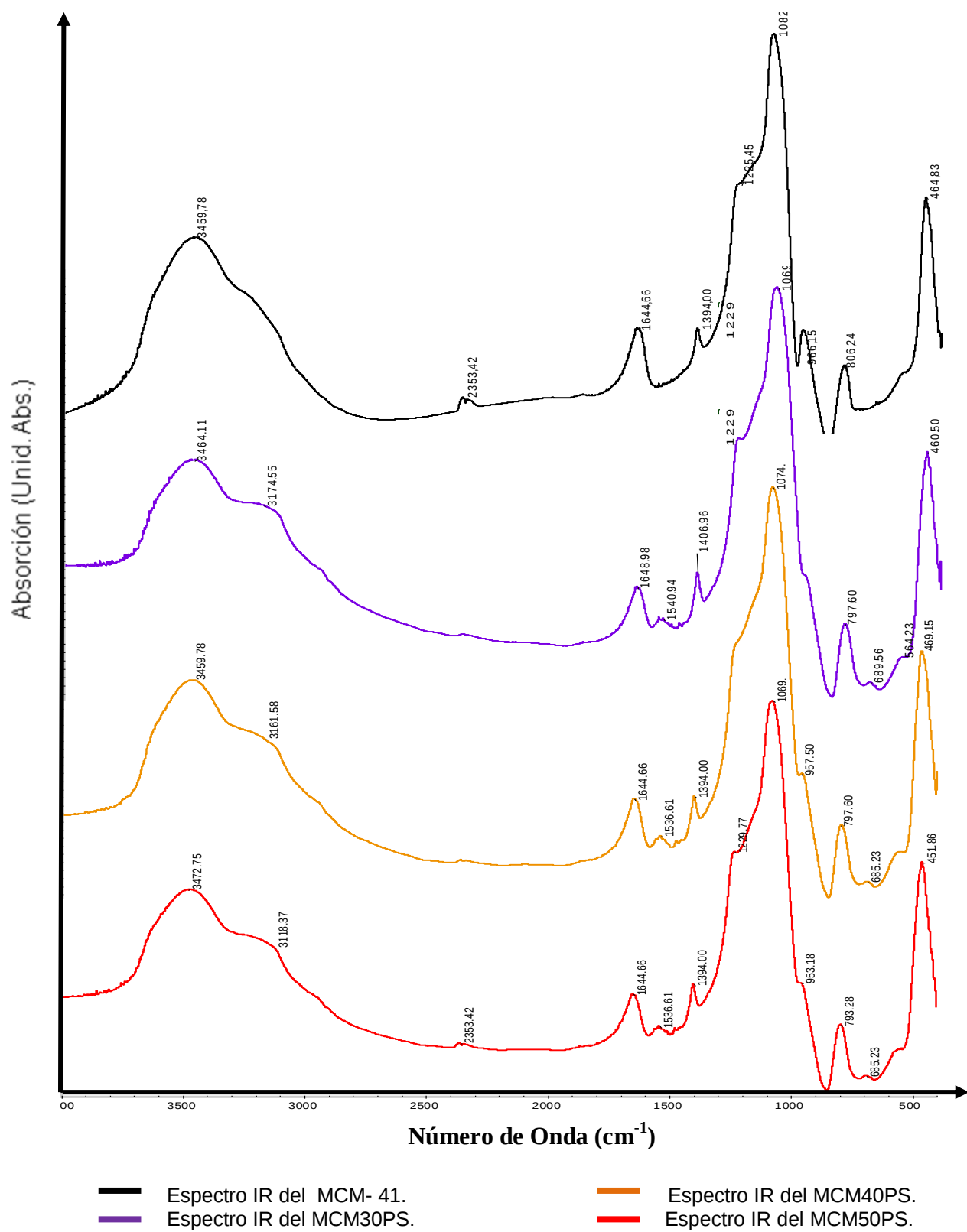


Figura 58. Espectros de absorción IR de un conjunto de sílices tipo MCM-41 funcionalizadas por el método post-síntesis.

Al observar la Tabla 9 de las relaciones de estas bandas Si-OH (950 cm^{-1})/ Si-O-Si (800 cm^{-1}), para las muestras presentadas en la Figura 58, vemos que la banda Si-OH se incrementa con la relación a la Si-O-Si probablemente por el aumento de la concentración de funcionalizante en el sólido.

Tabla 9. Relación de las bandas en los espectros de las sílices mesoporosas tipo MCM-41 funcionalizadas por el método post-síntesis.

% P/P de Funcionalizante en la sílice MCM-41	Relación de la banda <u>Si-OH (950 cm^{-1})</u> Si-O-Si (800 cm^{-1})
Sin funcionalizante	1,118
30	1,304
40	1,381
50	1,357

Por otro lado, es importante decir que se estudiaron los espectros sustraídos de la sílice mesoporosas tipo MCM-41 funcionalizados, con el espectro sin funcionalizar, y se verificó que hay bandas del funcionalizante que aparecen en la misma región de bandas importantes del sólido MCM-41 que se muestran solapadas en el espectro del sólido funcionalizado, por esta razón no se puede tomar la relación de las bandas Si-OH (950 cm^{-1})/ Si-O-Si (800 cm^{-1}) como indicativo de anclaje del funcionalizante sobre la superficie del silicato.

En la Figura 59A se muestra la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) para el sólido MCM30PS con un aumento de 4000x. Como se puede observar este sólido está compuesto por aglomerados de pequeñas y grandes partículas en forma de esferas y hojuelas. A un mayor aumento (Ver Figura 59B) tampoco se logra percibir con claridad alguna estructura definida para estas sílices. En la Figura 60 se muestra el Análisis Químico Elemental obtenido para la sílice MCM30PS. El análisis de la muestra no arrojó la presencia de nitrógeno.

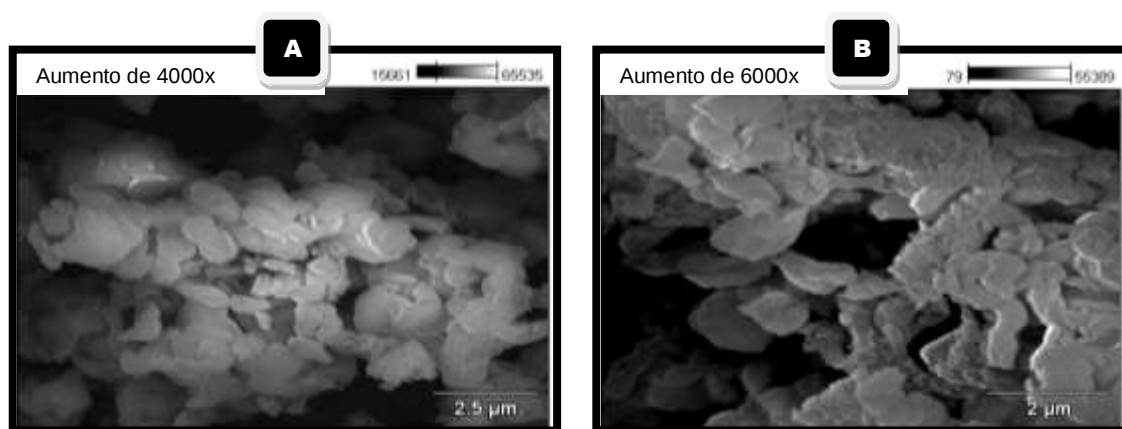


Figura 59. Imagen obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice MCM30PS.

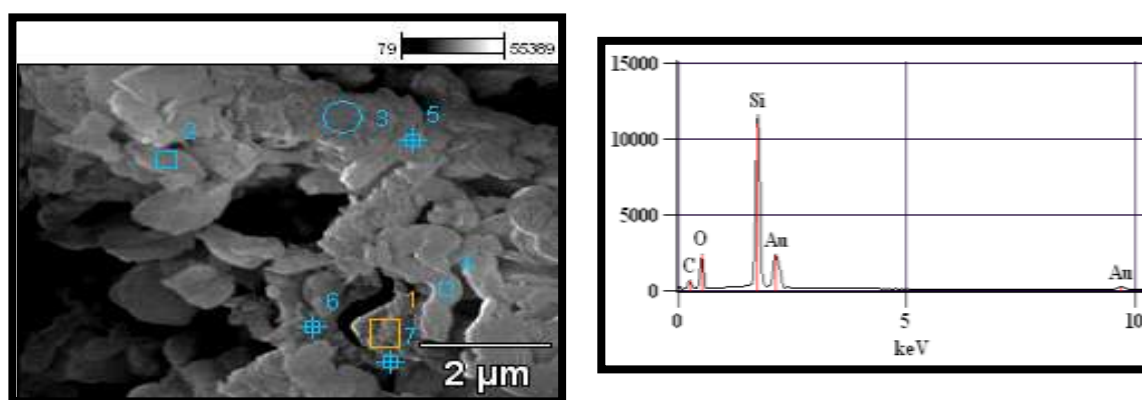


Figura 60. Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice MCM30PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.

La morfología y el análisis químico elemental por EDX para los sólidos con mayor contenido de funcionalizante (MCM40PS y MCM-50PS), se muestran en las Figuras 61-62 y 63-64 respectivamente. La morfología observada y el análisis químico realizado es similar al descrito para MCM30PS.

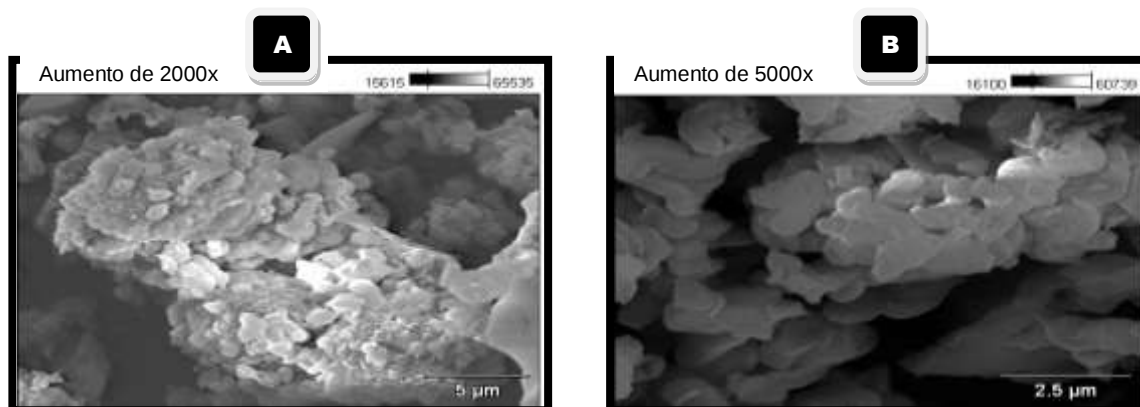


Figura 61. Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice MCM40PS.

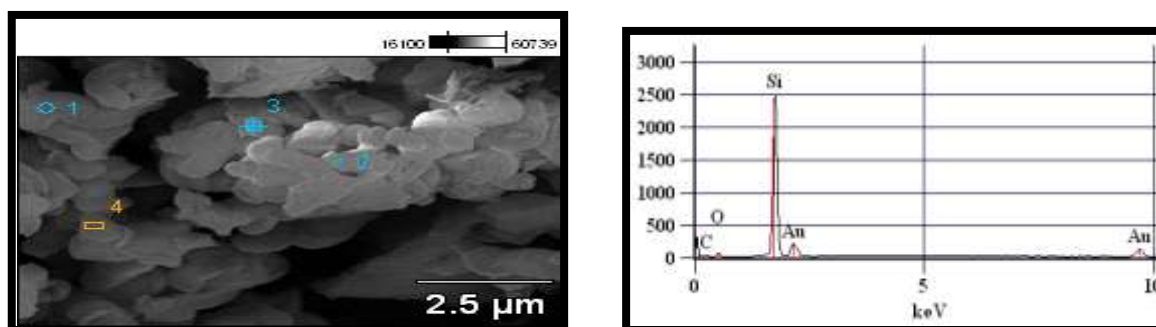


Figura 62. Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice MCM40PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.

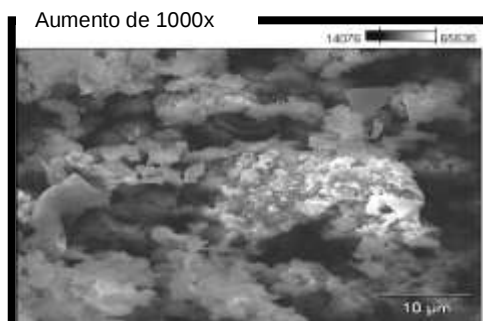


Figura 63. Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice MCM50PS.

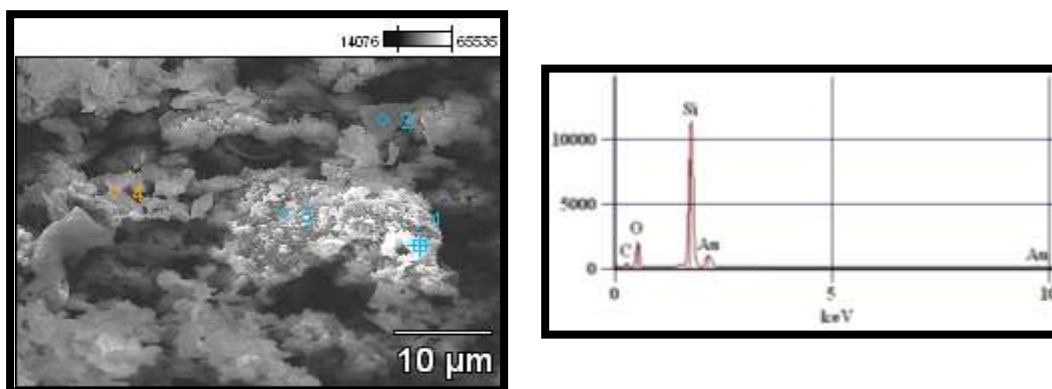


Figura 64. Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice MCM50PS obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.

Al observar los resultados obtenidos para toda la serie de sólidos tipo MCM-41 funcionalizados por el método de post-síntesis, se procedió a realizar un análisis termogravimétrico para una muestra funcionalizada, a fin de determinar por esta técnica si la muestra contenía funcionalizante, en este caso se utilizó la muestra MCM30PS.

En la Figura 65 se muestra el análisis termogravimétrico (TGA) obtenido para la sílice mesoporosa MCM30PS. Para este sólido se obtuvo una pérdida total en peso de 17,15 %. El análisis térmico muestra 2 procesos: un pico exotérmico de baja temperatura 49,4 °C debido a la desorción del agua que representa una pérdida del 10,15% y otro a una temperatura más alta entre 400-986°C con una pérdida del 7 % correspondiente a la pérdida de peso proveniente del funcionalizante (3-aminopropiltrietoxisilano) ^[36], lo que corrobora la presencia de funcionalizante en la sílice mesoporosa tipo MCM30PS.

Este resultado nos permite sugerir que las muestras sintetizadas con mayor contenido de modificador orgánico también contienen funcionalizante, a pesar de no ser detectado por EDX.

Al igual que para las muestras tipo SBA_{40°}30PS y SBA_{40°}30PS, no todo el funcionalizante utilizado (30%p/p) permanece en el sólido tipo MCM-41. Para este tipo de sílice solo se pudo cuantificar el 7% en peso. Solo parte del agente orgánico colocado en la mezcla se incorpora al sólido, y el resto se pierde en las aguas de lavado.

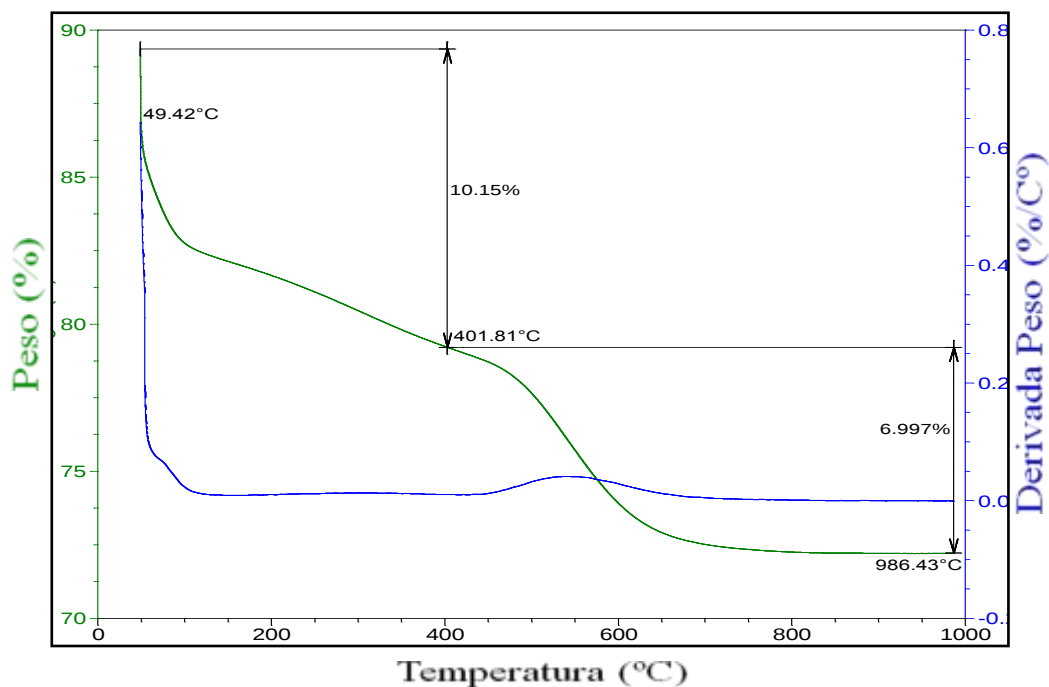


Figura 65. Análisis termogravimétrico para la sílice MCM30PS.

V.8. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS TIPO MCM-41 FUNCIONALIZADOS POR EL MÉTODO DE CO-CONDENSACIÓN.

En la Figura 66 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los sólidos: MCM-41, MCM30C, MCM40C y MCM50C. En la misma se puede apreciar que el sólido con 30% de funcionalizante presenta una reflexión más intensa en el plano de difracción (1 0 0) al igual que los picos secundarios correspondientes a los planos de difracción (1 1 0, 2 0 0 y 2 1 0), lo que se interpreta como una mejora en el arreglo hexagonal de mesoporos en comparación con el MCM-41 sin funcionalizar. Por otro lado al observar el difractograma de rayos x de los sólidos funcionalizados con 40 y 50 % de funcionalizante (ver Figura 66C y 66D) notamos que se pierde el arreglo hexagonal de mesoporos obteniéndose una estructura no ordenada. Este hecho nos permite suponer que la estructura MCM-41 presenta un límite de incorporación la red de sílice, manteniéndose el arreglo hexagonal en la estructura. Cuando se agrega poca cantidad del funcionalizante (30%), la estructura hexagonal de mesoporos se rigidiza y los planos laterales aumentan en intensidad (planos de difracción 1 1 0, 2 0 0 y 2 1 0) al igual que el plano de difracción (1 0 0), mientras que cuando se agrega mayor cantidad de funcionalizante, éste desordena la arquitectura del sólido, obteniéndose sólidos sin patrón de difracción. Al igual que como fue propuesto para los sólidos tipo SBA-15, es conveniente sintetizar sólidos con menor cantidad de funcionalizante al rango trabajado (menor 30%).

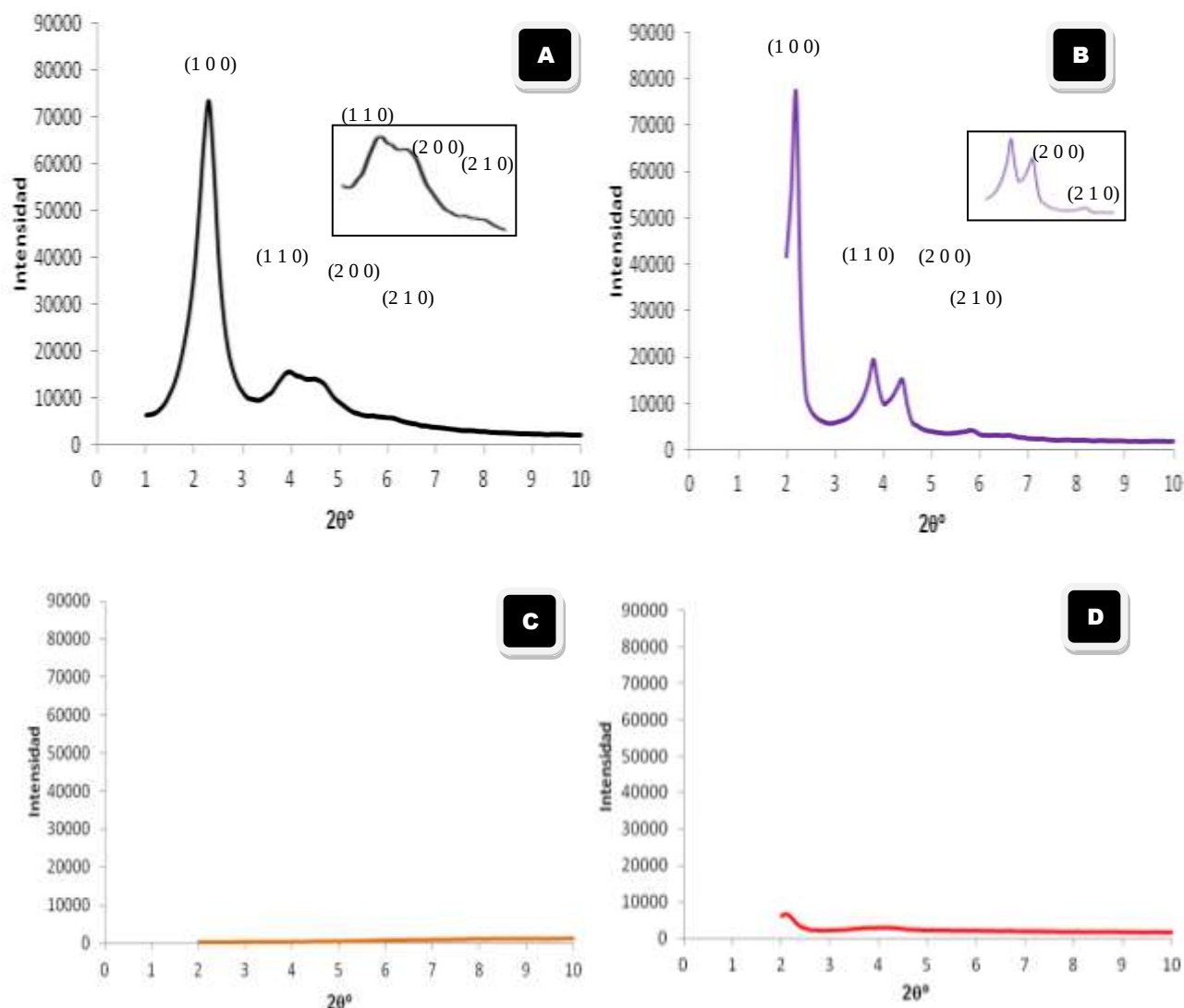


Figura 66. Difractograma de rayos X de las sílices **A)** MCM-41, **B)** MCM30C, **C)** MCM40C y **D)** MCM50C.

En la Figura 67 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución de tamaños de poros para las sílices tipo MCM-41 funcionalizadas por el método de co-condensación. Se puede observar que el volumen total de gas adsorbido en los poros de las sílices tipo MCM-41 funcionalizadas, aumentó en comparación con el material de partida MCM-41. También se puede notar que, la distribución de mesoporos para los sólidos funcionalizados está mejor definida es más estrecha que para el sólido MCM-41

(sin funcionalizar). El pequeño lazo de histéresis observado es característico de poros en forma tubular, abiertos en ambos extremos para los materiales funcionalizados.

Un resumen de las propiedades texturales obtenidas a partir de las isothermas, se presenta en la Tabla 10. En esta tabla se puede ver que el área específica BET fue de 935 m²/g para el material MCM-41 puro, con un ligero decrecimiento a 895, 894 y 885 m²/g para los sólidos funcionalizados con 30, 40 y 50 %p/p respectivamente. Esta disminución de área fue bastante menor que a la obtenida con el método post-síntesis. Con respecto al diámetro de poro promedio determinado a partir de la distribución de tamaños de poros, hay un ligero aumento del tamaño de poros y un aumento significativo del volumen de poros. Esto se puede deber a la aparición de repulsiones dentro de la estructura, atribuible la presencia del grupo funcional (3-aminopropiltriethoxisilano) incorporado en las paredes de la estructura silícica.

El método de incorporación por co-condensación condujo a mejoras en la porosidad y estructura para bajos contenidos de modificador orgánico. Mientras que, para igual contenido de funcionalizante incorporado por el método post-síntesis, el material obtenido es de bajo orden espacial y características texturales disminuidas respecto al soporte silícico.

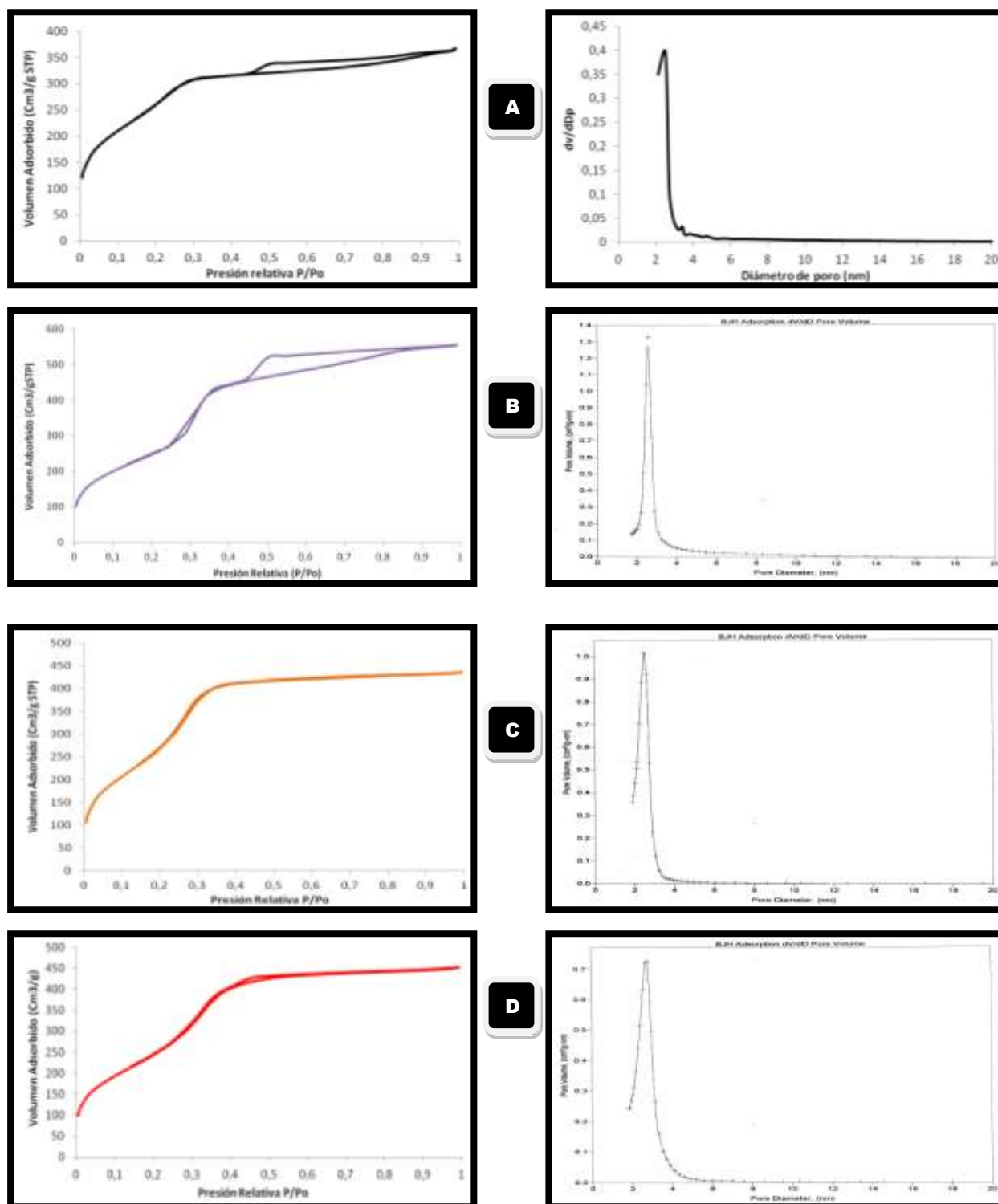


Figura 67. Isothermas de Adsorción – Desorción de Nitrógeno para las sílices funcionalizadas, con su respectiva distribución de tamaño de poros **A)** MCM-41, **B)** MCM30C, **C)** MCM40C y **D)** MCM50C.

Tabla 10. Resumen de las propiedades texturales de la serie de sólidos tipo MCM-41 funcionalizados por el método de co-condensación.

Sólido	S BET (m ² /g)	S Ext (m ² /g)	V BJH meso (cm ³ /g)	V total (cm ³ /g)	V micro (cm ³ /g)	Dp Promedio (nm)
MCM-41	935	51	0,494	0,569	0,075	2,5
MCM30C	895	23	0,837	0,861	0,024	2,9
MCM40C	894	12	0,662	0,674	0,012	2,8
MCM50C	885	17	0,627	0,699	0,073	3,0

S_{BET} = Área BET.

S_{EXT} = Área Externa.

V_{TOTAL} = Volumen Total Single point.

V BJH meso = Volumen Mesoporoso BJH Adsorción.

Dp_{PROMEDIO} = Distribución de poros promedio.

V_{micro} = Volumen microporoso Total, Calculado como: V_{Total} - V_{meso}.

Los sólidos tipo MCM-41 funcionalizados por el método de co-condensación se analizaron por la técnica de espectroscopía de infrarrojo, lo cual permitió verificar los enlaces más importantes en dicho material, como se muestra en la Figura 68. Se observaron las bandas características a 1631-1645 cm⁻¹, atribuida a la tensión de los enlaces C-C y al agua adsorbida por la molécula; la presencia de Si-OH se confirma por el pico alrededor de 948-966 cm⁻¹; También, se registraron las vibraciones asimétricas y simétricas del enlace Si-O-Si en 1225 cm⁻¹ del material de partida y el enlace Si-C a 806 cm⁻¹, producto de la estructura silicea del sólido mesoporoso. Se observa una banda a 1644 cm⁻¹ del O-H del agua molecular cuya deformación se debe a los movimientos en el plano de los átomos de hidrógeno y una banda ancha y pronunciada a 3438-3460 cm⁻¹, debido a los alargamientos de grupos hidroxilos del agua, producto de la hidratación superficial.

Para los sólidos tipo MCM-41 funcionalizados por el método de Co-Condensación se observa que la banda de 948-953 cm⁻¹ no se encuentra modificada, como ocurre para los sólidos obtenidos por el método de post-síntesis, pudiéndose interpretar este resultado como que el funcionalizante está dentro de la red (Si-O-Si) del sólido y no se encuentra enlazado a los grupos silanol de la superficie del sólido.

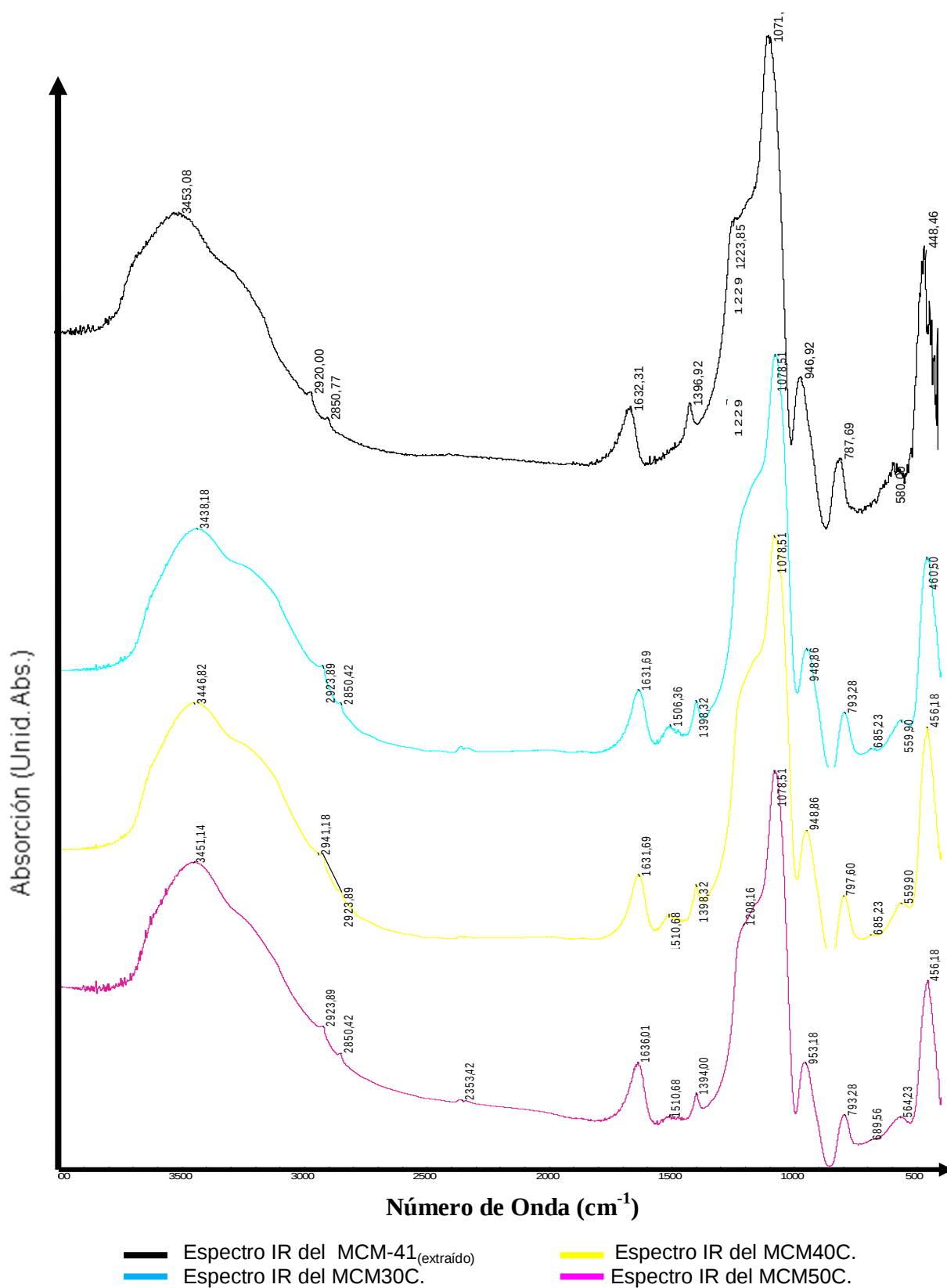


Figura 68. Espectros de absorción IR de un conjunto de sílices tipo MCM-41 funcionalizadas por el método de co-condensación.

Al observar la Tabla 11 donde se presentan las relaciones de las bandas ($950\text{ cm}^{-1}/800\text{ cm}^{-1}$), vemos que la banda Si-OH se incrementa en relación a la de Si-O-Si (que se mantiene constante) probablemente por el aumento de la concentración de funcionalizante en el sólido.

Tabla 11. Relación de las bandas en los espectros de las sílices tipo MCM-41 funcionalizadas por el método de co-condensación.

% P/P de Funcionalizante en la sílice MCM-41	Relación de las bandas <u>Si-OH (950 cm^{-1})</u> Si-O-Si (800 cm^{-1})
Sin funcionalizante	1,118
30	1,104
40	1,417
50	1,378

Por otro lado, al ver el espectro de Infrarrojo obtenido para las sílices tipo MCM-41 funcionalizadas por el método de co-condensación podemos notar que no se observan bandas características del surfactante (CTABr), por lo que se puede decir que todo el surfactante fué removido por extracción con la mezcla etanol-HCl (0,1M).

En la Figura 69A se muestra la imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido (MEB) para el sólido MCM30C con un aumento de 1000x, lográndose ver claramente que el sólido está formado por estructuras no cristalinas, que forman partículas en forma de hojuelas y láminas. Al realizarle un mayor aumento (Ver Figura 69B) no se logra apreciar variaciones en la morfología de estas sílices. En la Figura 70 se muestra el Análisis Químico Elemental por EDX obtenido para la sílice MCM30C. El análisis realizado arrojó que la muestra solo presenta los elementos silicio, cloro y carbono. El cloro que se observa puede provenir de un pequeño remanente de la mezcla etanol-HCl (0,1 M) utilizada para la extracción del surfactante.

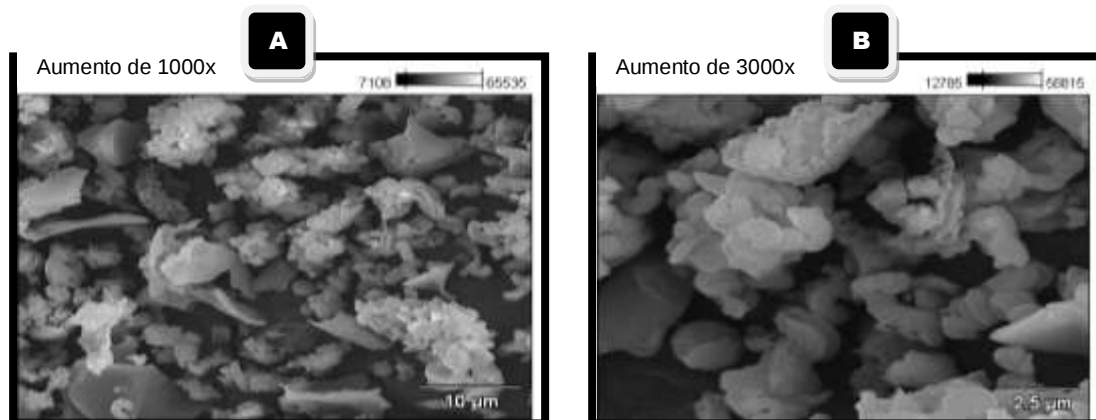
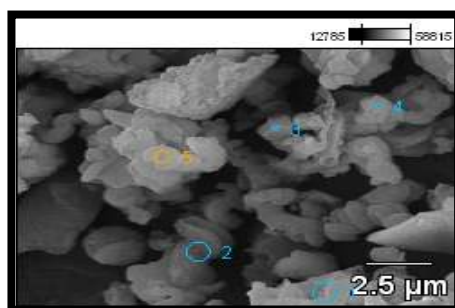


Figura 69. Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice MCM30C.



	Si-K	Cl-K
pt1	85.26	14.74
pt2	87.41	12.59
pt3	85.21	14.79
pt4	85.37	14.63
pt5	85.64	14.36

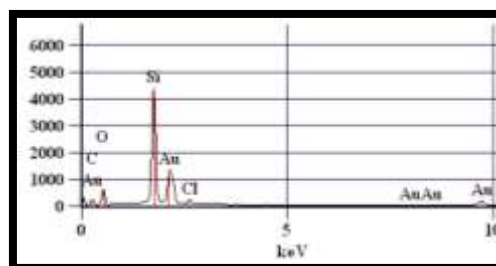


Figura 70. Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice MCM30C obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.

En la Figura 71-72 y 73-74 se muestra la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) para el sólido MCM40C y MCM50C, lográndose ver claramente que los sólidos están formados al igual que el silicato no funcionalizado por aglomerados de pequeñas partículas y laminas de morfología no cristalina.

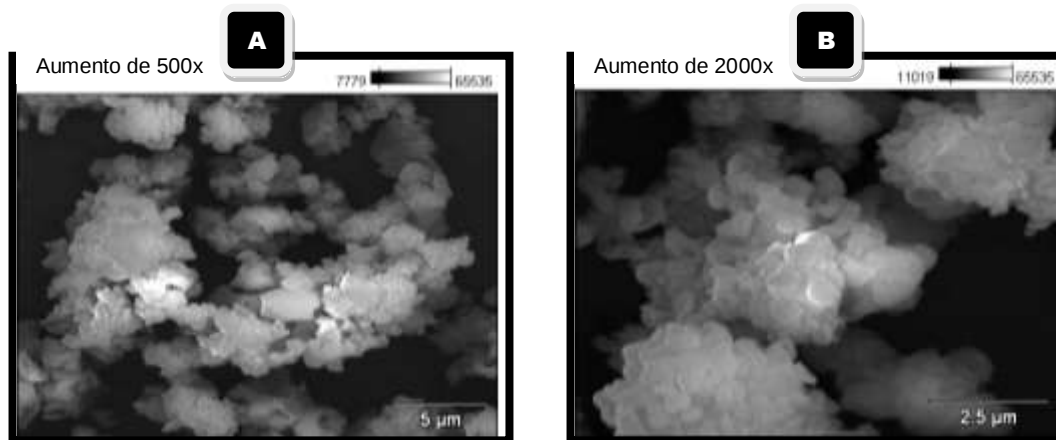


Figura 71. Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice MCM40C.

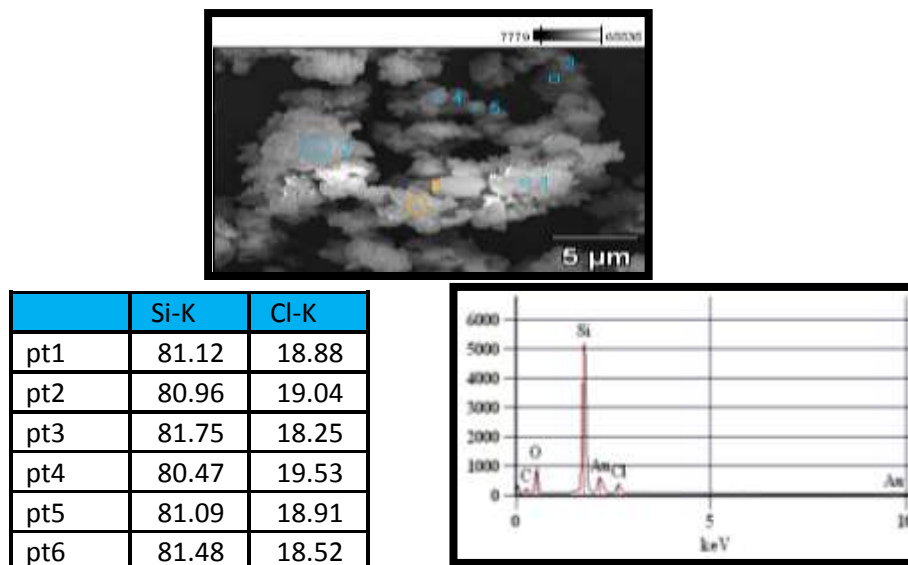


Figura 72. Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice MCM40C obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.

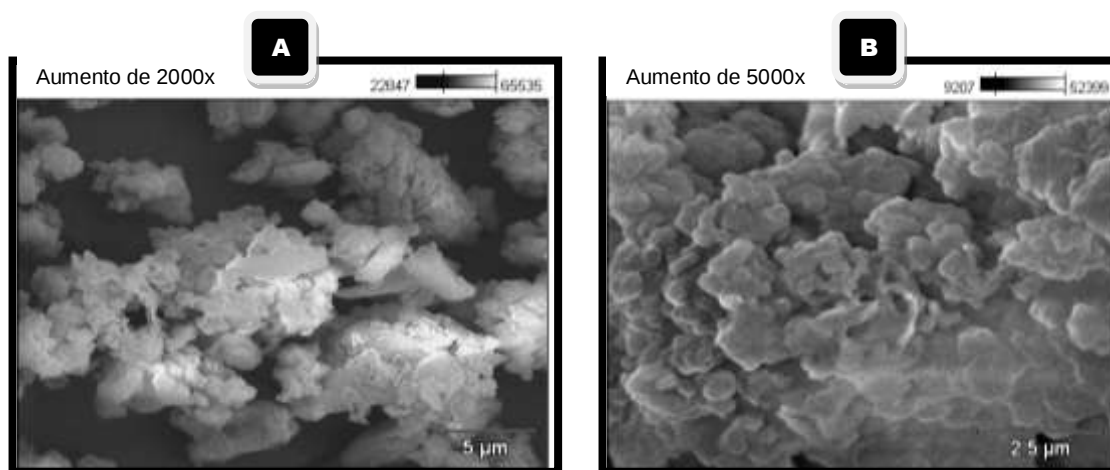
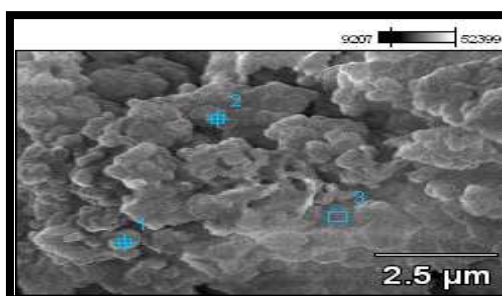


Figura 73. Imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la sílice MCM50C.



	Si-K	Cl-K
pt1	80.87	19.13
pt2	79.42	20.58
pt3	81.65	18.35

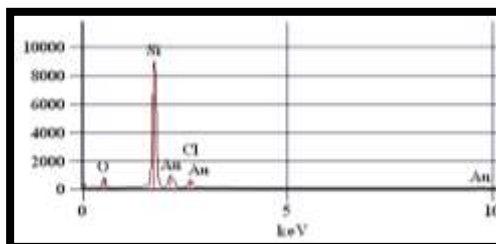


Figura 74. Gráfica del porcentaje de cada elemento de la sílice MCM50C obtenido por la técnica de Análisis Químico Elemental por EDX.

En el estudio realizado por EDX para la serie de sólidos tipo MCM-41 funcionalizados por el método de co-condensación, se pudo notar que el contenido de cloro en los mismos aumenta con la cantidad de funcionalizante. Tomando en cuenta que la concentración de HCl en los lavados para extraer el surfactante en

todos los casos fue 0.1M, es posible suponer que el grupo amino del funcionalizante este actuando como adsorbente de iones cloruro en solución.

Se realizó un análisis termogravimétrico a la muestra MCM30C para poder determinar por esta técnica la cantidad de funcionalizante presente en la muestra ya que por la técnica de análisis químico elemental no se pudo determinar. En la Figura 75 se muestra el análisis termogravimétrico (TGA) para el sólido MCM-41 (extraído), donde se observa la pérdida de agua a 47,95 °C. En la Figura 76 se muestra el análisis termogravimétrico (TGA) para el sólido MCM30C. El termograma muestra una pérdida total en peso de 17,15 %. La pérdida de peso ocurre en 3 pasos: La desorción de agua a baja temperatura a 49,4 °C, equivalente a una pérdida en peso del 5,217%. Un segundo paso que ocurre a una temperatura más alta entre 153-355°C con una pérdida en peso de 7,5% correspondiente a la pérdida de peso proveniente del grupo amino del funcionalizante (3-aminopropiltrietoxisilano), y un último paso a una temperatura más alta entre 355-977 °C con una pérdida del 4,4% correspondiente a la pérdida de peso proveniente de la descomposición de residuos carbonosos ^[36], corroborándose también por esta técnica que la sílice tipo MCM30C contiene funcionalizante. De igual manera a como ocurrió con las muestras tipo SBA-15, no todo el funcionalizante colocado en el gel de síntesis del MCM30C se incorporó en el sólido, de acuerdo al termograma de este último solo se incorporó aproximadamente un 11,8% de 30% colocado en el gel.

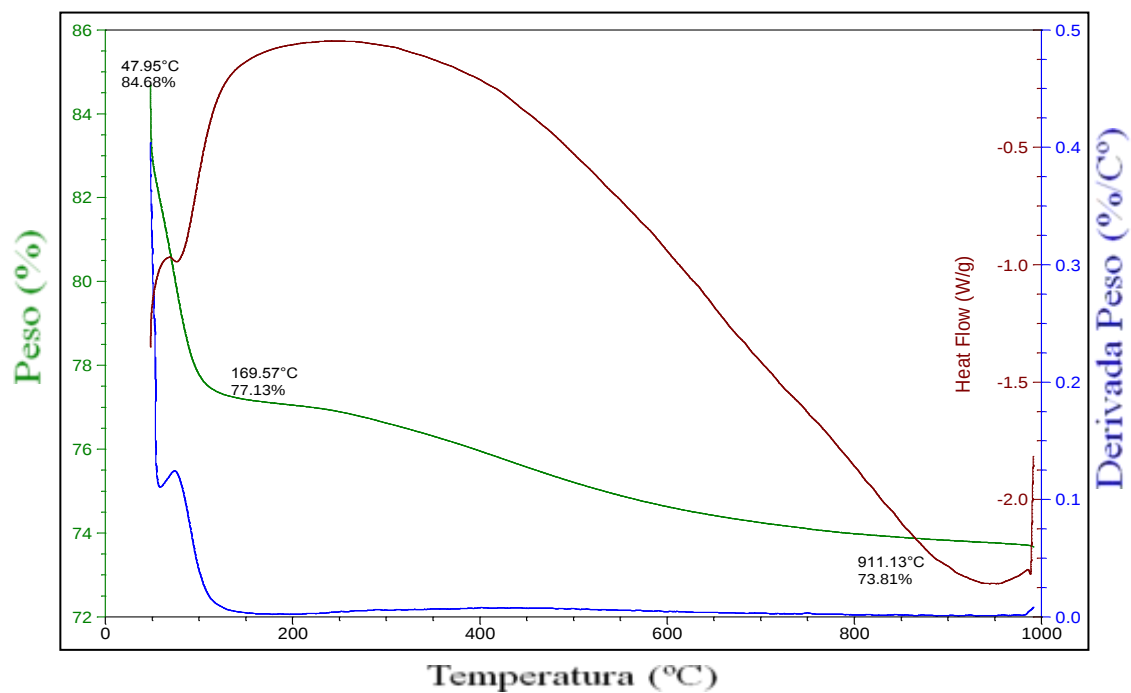


Figura 75. Análisis termogravimétrico para la sílice MCM-41 (Extraído).

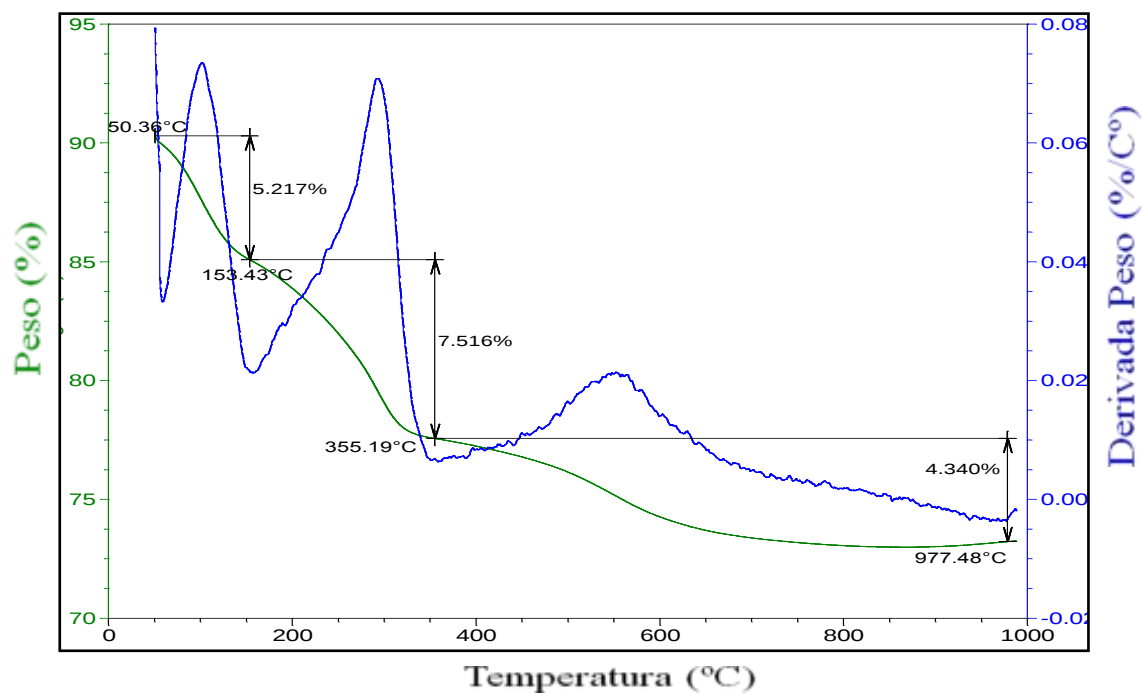
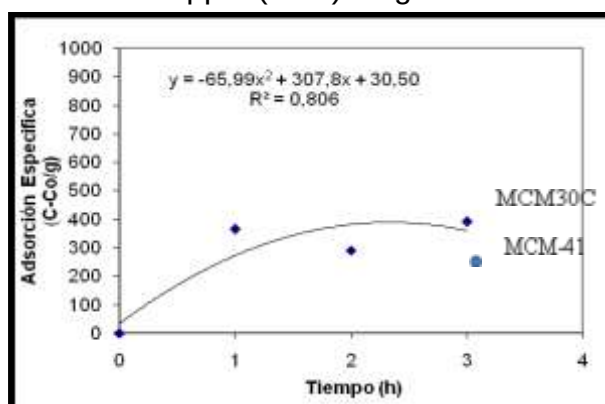


Figura 76. Análisis termogravimétrico para la sílice MCM30C.

V.9. PRUEBA COMO ADSORBENTE DEL SÓLIDO MCM-41 Y MCM30C.

Una vez caracterizados los sólidos MCM-41 y MCM30C y sabiendo que cumplen las propiedades texturales requeridas para ser utilizados como adsorbentes, se procedió a determinar su capacidad de adsorción en una solución de cromo de 200 ppm. Para los dos casos, se utilizaron 0,4 g aproximadamente del sólido, 10 ml de la solución de cromo patrón y 3 ml de Ácido fosfórico (H_3PO_4) para garantizar todo el Cr en solución como Cr (VI) y a la temperatura del laboratorio.

En la Figura 77, se pueden apreciar la curva de adsorción del adsorbente MCM30C. En la misma se evidencia un aumento continuo de la adsorción de Cr (VI) por parte del adsorbente hasta llegar a la saturación. La saturación ocurre rápidamente, a partir de la primera hora de contacto se obtiene poca variación en la concentración de ión metálico, es decir, se saturan los sitios afines del adsorbente con el metal. El adsorbente MCM30C retuvo 156 ppm de cromo lo que representa cerca del 78% de la carga, mientras que el sólido MCM-41 no funcionalizado solo adsorbió 28 ppm (14%) luego de 3 horas.



Co= Concentración Inicial. C= Concentración Final. g= Peso de sílice.

Figura 77. Curva de adsorción específica del sólido MCM30C comparado con el sólido MCM-41.

Es recomendable para futuros trabajos, realizar las curvas de adsorción tomando muestras a tiempos menores a 1 hora.

VI. CONCLUSIONES

- ✓ Se logró sintetizar las sílices MCM-41 a 90°C y SBA-15 a dos temperaturas diferentes (40 y 90°C). Al incrementar la temperatura de síntesis del SBA-15 el diámetro de poro promedio se incrementó de 5,3 nm para la sílice tipo SBA_{40°} a 7 nm para la sílice SBA_{90°}.
- ✓ Todos los sólidos sintetizados presentaron isothermas de adsorción-desorción de N₂ tipo IV, característico de sólidos mesoporosos. Sin embargo, se observó una disminución considerable del área específica y del volumen poroso, originada por el contenido de funcionalizante dentro de las estructuras.
- ✓ La Microscopía Electrónica de Barrido con Análisis Químico Elemental por EDX no permitió cuantificar la cantidad de funcionalizante presente en las sílices modificadas orgánicamente. La presencia del funcionalizante se determinó por Análisis termogravimétrico (TGA) e infrarrojo (IR). No se observó cambios importantes en la morfología de los sólidos funcionalizados respecto a los materiales no modificados por ninguno de los dos métodos de incorporación.
- ✓ La modificación orgánica con el grupo 3-aminopropiltietoxisilano por el método post-síntesis, no cambia el ordenamiento hexagonal de este tipo de sólidos (SBA_{40°}, SBA_{90°} y MCM-41) obteniéndose difractogramas de rayos X típico de estos materiales. Por el contrario en el método de co-condensación la estructura hexagonal de mesoporos para los sólidos tipo MCM-41 pierde el orden a partir de 30% de funcionalizante manteniéndose la mesoporosidad. Los sólidos tipo SBA-15 no se logran obtener por co-condensación.

- ✓ Los sólidos tipo SBA-15 funcionalizados con 3-aminopropiltrietoxisilano por el método de Post-Síntesis son más estables en el tiempo que los sólidos tipo MCM-41 funcionalizados con 3-aminopropiltrietoxisilano por el mismo método.

- ✓ La prueba como adsorbente de iones cromo (VI) del sólido MCM30C, arrojó resultados muy satisfactorios, comparado con el sólido MCM-41. El sólido funcionalizado adsorbió cerca del 78% de Cr (VI) en solución acuosa frente al 14% obtenido con el silicato puro. El material funcionalizado (MCM30C), puede considerarse como un adsorbente potencial en la contaminación de aguas por metales como el cromo.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Machado F., López C. M. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo. Ediciones Técnicas Intevep. Caracas Venezuela. CYTED. 1, (1993).
- [2] Taguchi A., Schüth F. "Ordered mesoporous materials in catalysis", Microporous and Mesoporous Materials. 77, (1) 1-45 (2005).
- [3] Beck J.S., Vartulli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T-W., Olson D.H., Sheppard E.W, McCullen S.B., Higgins J.B, Schlenker J.L. "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates," Journal of the American Chemical Society, 114, 10834-10842 (1992).
- [4] Gusev V. "Molecule of the Month: MCM-41". <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/mcm41/mcm41.htm> 10-04- 2011.
- [5] Huo Q., Margolese D.I, Ciesia U., Feng P., Gier T.E., Sieger P., León R., Petroff P.M., Schuth F., Stucky G.D. " Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays", Nature, 368, 317-329 (1994).
- [6] Zhao D., Stucky G., Feng J., Melosh N., Fredrickson G., Chmelka B., Huo. "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores", Science, 6024-6036 (1998).
- [7] Regí M., Villarejo D. "Liberación de fármacos en matrices biocerámicas: Avances y perspectivas". Instituto de España, Real Academia de España, Monografía XIX. Madrid. Pág. 50 (1999).
- [8] Lynn H. Rice. Arlington Heights, I11. "Patente de Estados Unidos, USA N° 6,008,427". Asignado a UOP LLC, Des Plaines, I11. (1998).
- [9] Malavé R. Rosa A. "Trabajo Especial de Grado". Escuela de Ciencias. Departamento de Química. Universidad de Oriente. Núcleo De Sucre. Estado Sucre, Venezuela, (2008).

- [10] Restrepo, A. "Adsorción, Fenómenos de superficie, Moléculas: Interacción. Isoterma". <http://html.rincondelvago.com/adsorcion.html>. 20-02-2011.
- [11] Fuentes S., Díaz G. "Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo xx?" http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_8.htm 23-02-11.
- [12] Burke A., Hanrahan J., Healy D., Sodeau J., Holmes J., Morris M. "Large pore bi-functionalized mesoporous silica for metal ion pollution treatment". *Journal of Hazardous Materials*. 164. 229-234 (2009).
- [13] Zhang F., Yan Y., Meng Y., Chenzhong Y. Zhao D., Phys J.. "Mesoporous bioactive glasses". Synthesis and structural characterization". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351. 3209-3217. (2005).
- [14] Aguado J., Arsuaga J., Arencibia A., Lindo Montaña, Gascón V. "Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica". *Journal of Hazardous Materials*. 163. 203-221 (2009).
- [15] Li-Hsiu Hsiao, Shih-Yuan Chen, Shing-Jong Huang, Shan-Bin Liu, Peng-Huan Chen, Jerry C.-C. Chan, Soofin Cheng. "Enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde over mesoporous SBA-15 functionalized with chiral proline derivatives". *Applied Catalysis A: General*. 359. 96-107 (2009).
- [16] Abdullah A.Z., Sulaiman N.S., Kamaruddin A.H. "Biocatalytic esterification of citronellol with lauric acid by immobilized lipase on aminopropyl-grafted mesoporous SBA-15". *Biochemical Engineering Journal* 44. 263-270 (2009).
- [17] Feng X., Fryxell G., Wang L., Kim A., Liu J. y Kemner K. "Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports". *Science*, 276: 923-926 (1997).
- [18] Brown J., Mercier L. y Pinnavaia T. "Selective adsorption of Hg^{2+} by thiol-functionalized nanoporous silica". *Chemical Communications*., 1999: 69-70 (1998).
- [19] Mercier L. y Pinnavaia T. "Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg (II) uptake". *Environmental Science. & Technology*, 32: 2749-2754 (1998).

- [20] Van Bekkum, H. y Kloetstra K. "New organic chemical conversions over MCM-41 type materials", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 117: 171-180 (1998).
- [21] Bolívar, C., Scott, C., Scaffidi, A., Hernández, G., Pardey, A., Brito, F., Baricelli., Lujano, E., López, F. y Imbert, F. "Desarrollo de adsorbentes para la remoción de metales pesados en efluentes industriales" <http://strix.ciens.ucv.ve/~ccpetpeq/V6.htm> 29-03-2011.
- [22] Zug J.P. "Isotermas de adsorción, bases mecánico estadísticas". Monografía de Termodinámica Estadística, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Argentina, (2002).
- [23] Brunauer, S., Emmet, P. y Teller, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal of the American Chemical Society*, 6, 309-315 (1938).
- [24] Skoog, D. "Principios de Análisis Instrumental". 5ta Edición. Madrid. Editorial Mc Graw Hill/interamericana de España. Pág 291-298. (2001).
- [25] Peters, T.A., Benes, N.E., Holmen, A., Keurentjes, J.T.F. "Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol", *Applied Catalysis A: General*, 297(2) 182-188 (2006) .
- [26] Udayakumar, S., Pandurangan, A., Kumar Sinha, P. "Preparation of silica mesoporosa MCM-41 with addition of Al, Fe and Zn to test with phthalic acid and methanol esterification reaction", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 240 139 - 146 (2005).
- [27] Prin J., Bastardo E. "Caracterización de un material Mesoporoso MCM-41 por Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier y Microscopía Electrónica de Transmisión". XIII Congreso Venezolano de Microscopía y Microanálisis. http://www.iibcaudo.com.ve/files/39f165_PMCAT9.pdf 26-07-2011.

- [28] Machado F., Sazo V., Campos Y., Brisigotti D. "Deshidroisomerización de n-butano sobre catalizadores bifuncionales tipo Al-MCM-41 y Ga-MCM-41 impregnados con Pt o Ga". *Avances en Química*, 1 (1) 17-22. (2006).
- [29] Sazo V., López C.M., De Quesada M. Vieira J. "Synthesis of Ti-SBA-15 with low HCl content as catalysts in cyclohexene epoxidation". *Catalysis Today*. 172 (1), 8-12. (2011).
- [30] Arellano N. "Trabajo Especial de Grado". Facultad de Ciencias. Escuela de Química. UCV. Caracas-Venezuela. (2004).
- [31] Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelly B. "Surface area and pore texture of catalysts". *Catalysis Today*. 41, 207-219 (1998).
- [32] Martínez J. R. "Mapeo Estructural de silica xerogel utilizando espectroscopia infrarroja". *Revista Mexicana de Física*. 48(2)142-149. (2001)
- [33] AIST: RIO-DB "Spectral Database for Organic Compounds SDBS" http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi 04-08-2011.
- [34] Léonard A., Blin J.L., Jacobs P.A., Grange p., Su B.L. "Chemistry of silica at different concentrations of non-ionic surfactant solutions: effect of pH of the synthesis gel on the preparations of mesoporous silicas". *Microporous and Mesoporous Materials*. 63. 59-73 (2003).
- [35] Smith M. A., Lobo R. F. "A fractal description of pore structure in block-copolymer template mesoporous silicates". *Microporous and Mesoporous Materials*, 131, 204-209 (2010).
- [36] Byunghwan L., Younghun K., Hyunjoon L. y Jongheop Y. "Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents". *Microporous and Mesoporous Materials*, 50, 77-90 (2001).
- [37] Sinkó K. "Influence of Chemical conditions on the nanoporous Structure of Silicate Aerogels". *Materials*, 3, 704-740 (2010).

- [38] Vega J., Sibaja M., Martín J., Vazquez P. "Síntesis y caracterización de nanosilices funcionalizadas injertadas con 3-aminopropiltietoxisilano para ser utilizadas en adhesivos de poliuretano". Revista Iberoamericana de Polímeros. Funcionalización de Nanosílices, 8 (2) 138-162 (2007).

APÉNDICE

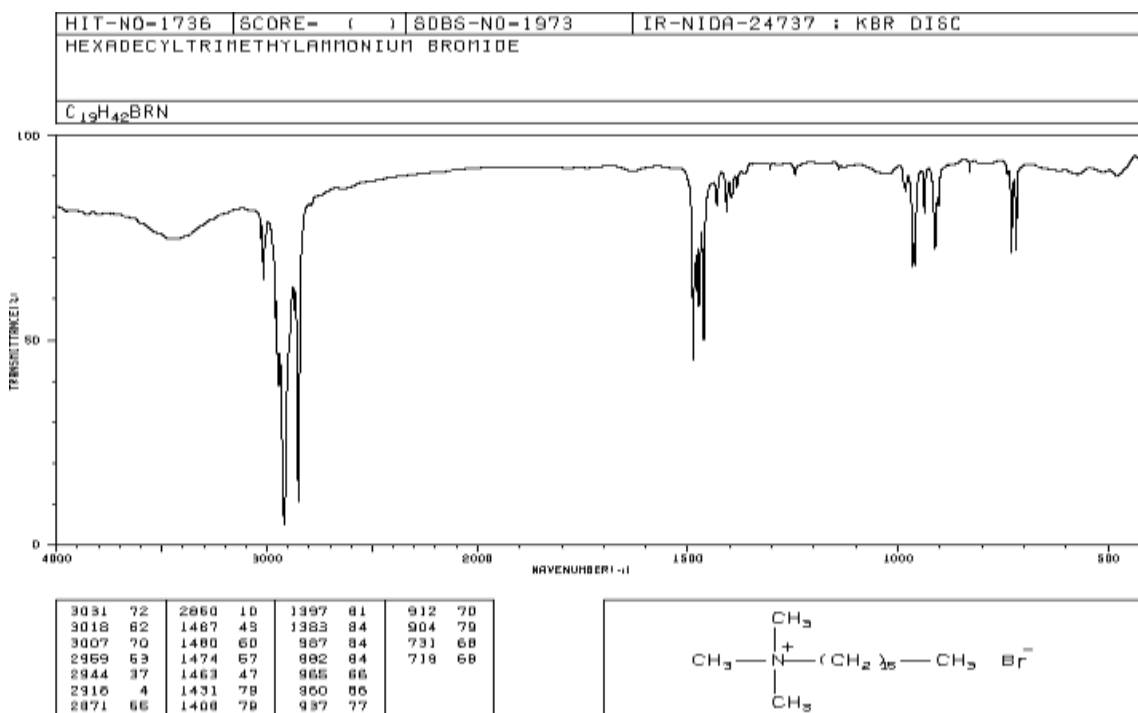


Figura 1. Espectro Infrarrojo del surfactante Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr)^[33].

CÁLCULOS DE LOS PORCENTAJES EN PESO DEFUNCIONALIZANTE.

“SBA- 15”

Funcionalizante = 3-aminopropiltriethoxisilano

Porcentaje de pureza del funcionalizante: 99%.

Densidad (ρ) del funcionalizante= 0,942 g/ml.

Peso Molecular (PM) del funcionalizante= 221,37 g/mol.

$$\text{Mol} = \frac{\text{g}}{\text{PM}} = \frac{\rho \cdot V}{\text{PM}}$$

g = Gramos.

V= Volumen.

ρ = Densidad.

PM = Peso Molecular.

$$\text{Mol} = \frac{\rho \cdot V}{\text{PM}} = \frac{0,942 \text{ g/ml} \times 1 \text{ ml}}{221,37 \text{ g/mol}} = 0,00425 \text{ mol amino.}$$

- **Para 30% en peso (Relación 1).**

$$\frac{\text{Mol amino}}{\text{Peso SiO}_2} = \frac{0,0042 \text{ mol amino}}{2 \text{ g peso SiO}_2} = 0,0021 \frac{\text{mol amino}}{\text{peso SiO}_2}$$

- **Para 40% en peso (Relación 2).**

$$\frac{\text{Mol amino}}{\text{Peso SiO}_2} = \frac{0,0042 \text{ mol amino}}{1,5 \text{ g peso SiO}_2} = 0,0028 \frac{\text{mol amino}}{\text{peso SiO}_2}$$

- **Para 50% en peso (Relación 3).**

$$\frac{\text{Mol amino}}{\text{Peso SiO}_2} = \frac{0,0042 \text{ mol amino}}{1 \text{ g peso SiO}_2} = 0,0042 \frac{\text{mol amino}}{\text{peso SiO}_2}$$

CÁLCULO DE LOS VOLUMENES DE FUNCIONALIZANTE QUE SE AGREGARON EN LAS SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE CO-CONDENSACIÓN PARA MANTENER LOS PORCENTAJES EN PESO DEL MÉTODO DE POST-SÍNTESIS.

- ✓ **Para la Relación 1 (mol amino/peso SiO₂).**

$$\frac{\text{Mol amino}}{\text{Peso SiO}_2} = \frac{0,0021 \text{ mol de amino}}{1 \text{ g SiO}_2} \times 2,1052 \text{ g SiO}_2 = 4,42 \times 10^{-3} \text{ mol de amino}$$

Mol amino= Mol de silicio (Si) del funcionalizante (Amino)

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$m = \rho \cdot V$$

V = Volumen.

ρ = Densidad.

m = Masa.

Mol de TEOS que se agregan en una síntesis de SBA-15 (sin funcionalizante)

$$\rho \text{ TEOS} = 0,934 \text{ g/ml}$$

$$m = V \times \rho$$

$$m \text{ TEOS} = 9,6 \text{ ml} \times 0,934 \text{ g/ml} = 8,9664 \text{ g TEOS.}$$

Mol Si Totales = Mol TEOS

$$\text{Mol TEOS} = \frac{8,9664 \text{ g}}{208,33 \text{ g/mol}} = 0,043 \text{ mol TEOS.}$$

$$g = \text{Mol} \times \text{PM}$$

g = Gramos.

PM = Peso molecular.

$$g \text{ Si del funcionalizante} = 4,42 \times 10^{-3} \text{ mol Si (Func.)} \times 221,37 \text{ g/mol} = 0,98 \text{ g de Si del}$$

funcionalizante

$$\text{Volumen} = \frac{0,98 \text{ g}}{0,942 \text{ g/ml}} = 1,04 \text{ ml e amino.}$$

Para mantener los moles de Silicio dentro de la síntesis:

Moles totales – Moles amino = moles de TEOS

$$\text{Mol TEOS} = 0,043 \text{ mol Si} - 4,42 \times 10^{-3} \text{ mol amino} = 3,88 \times 10^{-2} \text{ mol TEOS.}$$

g TEOS = mol TEOS * PM TEOS

$$g \text{ TEOS} = 3,88 \times 10^{-2} \text{ mol TEOS} \times 208,33 \text{ g/mol} = 8,08 \text{ g TEOS.}$$

$$V = \frac{g}{\rho}$$

V= Volumen.

g = Gramos.

ρ = Densidad.

$$\text{Volumen TEOS} = \frac{7,72 \text{ g}}{0,934 \text{ g/ml}} = 8,27 \text{ ml TEOS}$$

Verificación del porcentaje en peso de funcionalizante

$$\% \text{ peso} = \frac{0,98 \text{ g}}{0,98 \text{ g} + 2,1058 \text{ g}} \times 100 = \mathbf{31,76 \%}$$

✓ **Para la Relación 2 (mol amino/peso SiO₂).**

$$\frac{\text{Mol amino}}{\text{Peso SiO}_2} = \frac{0,0028 \text{ mol de amino}}{1 \text{ g Si O}_2} \times 2,1052 \text{ g SiO}_2 = 5,90 \times 10^{-3} \text{ mol de amino}$$

Mol amino= Mol de silicio (Si) del funcionalizante (Amino)

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$m = \rho \cdot V$$

V = Volumen.

ρ = Densidad.

m = Masa.

Mol de TEOS que se agregan en una síntesis de SBA-15 (sin funcionalizante).

$$\rho \text{ TEOS} = 0,934 \text{ g/ml}$$

$$m = V \times \rho$$

$$m \text{ TEOS} = 9,6 \text{ ml} \times 0,934 \text{ g/ml} = 8,9664 \text{ g TEOS.}$$

Mol Si Totales = Mol TEOS

$$\text{Mol TEOS} = \frac{8,9664 \text{ g}}{208,33 \text{ g/mol}} = 0,043 \text{ mol TEOS.}$$

$$g = \text{Mol} \cdot \text{PM}$$

g = Gramos.

PM = Peso molecular.

$$g \text{ Si del funcionalizante} = \frac{5,90 \times 10^{-3} \text{ mol Si}}{\text{Funcionalizante}} \times 221,37 \text{ g/mol} = 1,30 \text{ g Si del Funcionalizante.}$$

$$\text{Volumen} = \frac{1,30 \text{ g}}{0,942 \text{ g/ml}} = 1,38 \text{ ml de amino.}$$

Para mantener los moles de Silicio dentro de la síntesis:

Moles totales – Moles amino = moles de TEOS

$$0,043 \text{ mol Si} - 5,90 \times 10^{-3} \text{ mol amino} = 3,71 \times 10^{-2} \text{ mol TEOS.}$$

$$g = \text{mol} \cdot \text{PM}$$

$$g \text{ TEOS} = 3,71 \times 10^{-2} \text{ mol TEOS} \times 208,33 \text{ g/mol} = 7,72 \text{ g TEOS.}$$

$$V = \frac{g}{\rho}$$

V = Volumen.
g = Gramos.
 ρ = Densidad.

$$\text{Volumen TEOS} = \frac{7,72 \text{ g}}{0,934 \text{ g/ml}} = 8,27 \text{ ml TEOS.}$$

Verificación del porcentaje en peso de funcionalizante.

$$\% \text{ peso} = \frac{1,30 \text{ g}}{1,30 \text{ g} + 2,1052 \text{ g}} \times 100 = \mathbf{38,17 \%}$$

✓ **Para la Relación 3 (mol amino/peso SiO₂).**

$$\frac{\text{Mol amino}}{\text{Peso SiO}_2} = \frac{0,0042 \text{ mol amino}}{1 \text{ g Si O}_2} \times 2,1052 \text{ g SiO}_2 = 8,84 \times 10^{-3} \text{ mol amino}$$

Mol amino = Mol de silicio (Si) del funcionalizante (Amino)

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$m = \rho \cdot V$

V = Volumen.
 ρ = Densidad.
m = Masa.

Mol de TEOS que se agregan en una síntesis de SBA-15 (sin funcionalizante)

$$\rho \text{ TEOS} = 0,934 \text{ g/ml}$$

$$m = V \times \rho$$

$$m \text{ TEOS} = 9,6 \text{ ml} \times 0,934 \text{ g/ml} = 8,9664 \text{ g.}$$

Mol Si Total = Mol TEOS

$$\text{Mol TEOS} = \frac{8,9664 \text{ g}}{208,33 \text{ g/mol}} = 0,043 \text{ mol TEOS.}$$

$$g = \text{Mol} \cdot \text{PM}$$

g = Gramos.
PM = Peso molecular.

$$g \text{ Si del funcionalizante} = 8,84 \times 10^{-3} \text{ mol Si (func)} \cdot 221,37 \text{ g/mol} = 1,96 \text{ g Si del}$$

Funcionalizante.

$$\text{Volumen} = \frac{1,96 \text{ g}}{0,942 \text{ g/ml}} = 2,08 \text{ ml de amino.}$$

Para mantener los moles de Silicio dentro de la síntesis:

Moles totales – Moles amino = moles de TEOS

$$0,043 \text{ mol Si} - 8,84 \times 10^{-3} \text{ mol amino} = 3,41 \times 10^{-2} \text{ mol TEOS}$$

$$\mathbf{g = mol * PM}$$

$$\text{g TEOS} = 3,41 \times 10^{-2} \text{ mol TEOS} * 208,33 \text{ g/mol} = 7,11 \text{ g TEOS}$$

$$\mathbf{V = \frac{g}{\rho}}$$

V= Volumen.

ρ

g = Gramos.

ρ = Densidad.

$$\text{Volumen} = \frac{7,11 \text{ g}}{0,934 \text{ g/ml}} = 7,62 \text{ ml TEOS}$$

Verificación del porcentaje en peso de funcionalizante

$$\% \text{ peso} = \frac{1,96 \text{ g}}{2,1052 \text{ g} + 1,96 \text{ g}} \times 100 = \mathbf{48,2\%}$$

**CÁLCULO PARA PREPARAR 500 ml DE UNA SOLUCIÓN DE
ETANOL - HCl (0,1 M).**

PM HCl= 36,5 g/mol.

M = Molaridad.

ρ HCl= 1,19 g/ml.

PM = Peso Molecular.

%p/p = 37%.

ρ = Densidad.

Fijo volumen 1 L.

% p/p = Porcentaje Peso/Peso.

$$M = \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \times \frac{1,19 \text{ g}}{1 \text{ ml}} \times \frac{37 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol}}{36,5 \text{ g}} = 12,06 \text{ mol/ L}$$

$$M_c V_c = V_d M_d$$

M_c = Molaridad de la Solución Concentrada.

V_c = Volumen de la Solución Concentrada.

$$V_c = \frac{V_d M_d}{M_c}$$

M_d = Molaridad de la solución Diluida.

V_d = Volumen de la solución Diluida.

V_d = 500 ml.

M_d = 0,1 M.

M_c = 12,06 M.

$$V_c = \frac{(500 \text{ ml}) (0,1 \text{ M})}{(12,06 \text{ M})} = 4,1459 \approx \mathbf{4,2 \text{ ml de HCl.}}$$

$$\mathbf{\text{Volumen de etanol} = \text{Volumen Total} - \text{Volumen de HCl.}}$$

$$500 \text{ ml} - 4,2 \text{ ml} = \mathbf{495,8 \text{ ml Etanol.}}$$

CÁLCULO DEL RENDIMIENTO TEÓRICO EN LA SÍNTESIS DE SBA-15.

V TEOS= 27ml

V= Volumen.

g = Gramos.

ρ TEOS= 0,933 g/ml

ρ = Densidad.

PM = Peso molecular.

Porcentaje de pureza = 98 %

$$\text{Mol} = \frac{\text{g}}{\text{PM}} = \frac{\rho V}{\text{PM}} = \frac{27\text{ml} \times 0,933 \text{ g/ml}}{208,33 \text{ g/mol}} = 0,1209 \text{ mol TEOS}$$

$$\text{g TEOS} = V \times \rho = 27 \text{ ml} \times 0,933 \text{ g/ml} = 25,191\text{g TEOS}$$

C₈ H₂₀ O₄ Si (TEOS)

1 mol C₈ H₂₀ O₄ Si = 1 mol Si = 1 mol SiO₂

$$\begin{aligned} \text{PM SiO}_2 &= 15,99 \times 2 \\ &\quad \underline{28,06 \times 1} \\ &= 60,09 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

$$\text{g SiO}_2 \text{ impuros} = \text{mol TEOS} \times \text{PM Si O}_2$$

$$\text{g SiO}_2 \text{ impuros} = 0,1209 \times 60,09 = 7,2648 \text{ g SiO}_2$$

$$\text{g puros SiO}_2 = \text{g impuros SiO}_2 \times \% \text{ pureza TEOS}$$

$$\text{g puros SiO}_2 = 7,2648 \text{ g} \times \frac{98 \%}{100} \text{ TEOS} = \mathbf{7,12 \text{ g}}$$

CÁLCULO DEL RENDIMIENTO TEÓRICO EN LA SÍNTESIS DE MCM – 41.

$$V \text{ TEOS} = 9,6 \text{ ml}$$

$$V = \text{Volumen.}$$

$$g = \text{Gramos.}$$

$$\rho \text{ TEOS} = 0,933 \text{ g/ml}$$

$$\rho = \text{Densidad.}$$

$$PM = \text{Peso molecular.}$$

$$\text{Porcentaje de pureza} = 98 \% \quad m = \text{Masa}$$

$$m \text{ TEOS} = V \times \rho$$

$$g \text{ TEOS} = 9,6 \text{ ml TEOS} \times 0,933 \text{ g/ml TEOS} = 8,9568 \text{ g TEOS}$$

$$\text{mol TEOS} = \frac{g}{PM}$$

$$\text{Mol TEOS} = \frac{8,9568 \text{ g TEOS}}{208,33 \text{ g/mol TEOS}} = 0,0429 \text{ mol TEOS}$$

$$1 \text{ mol C}_8 \text{H}_{20} \text{O}_4 \text{Si (TEOS)} = 1 \text{ mol Si} = 1 \text{ mol SiO}_2$$

$$\text{Mol Si O}_2 = 0,0429 \text{ mol}$$

$$g_{\text{IMPUREOS}} \text{ Si O}_2 = \text{mol} \times PM \text{ Si O}_2$$

$$g_{\text{IMPUREOS}} \text{ Si O}_2 = 0,0429 \text{ mol} \times 60,09 \text{ g/mol} = 2,58 \text{ g}$$

$$g \text{ puros SiO}_2 = g \text{ impuros SiO}_2 \times \% \text{ pureza TEOS}$$

$$g \text{ puros SiO}_2 = 2,58 \text{ g} \times \frac{98 \%}{100} \text{ TEOS} = 2,53 \text{ g}$$

$$g_{\text{PUROS}} \text{ Si O}_2 = 2,58 \times 0,98 = 2,53 \text{ g}$$

CÁLCULOS PARA PREPARAR 500 ml de HCl 3M.

$$\text{HCl} \left\{ \begin{array}{l} \% \text{ p/p} = 37 \% \\ d = 1,19 \text{ g/ml} \\ \text{PM} = 36,46 \text{ g/mol} \end{array} \right.$$

$$M = \frac{1,19 \text{ g}}{1 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \times \frac{37 \%}{100 \%} \times \frac{1 \text{ mol}}{36,5 \text{ g}} = 12,06 \text{ mol/L}$$

$$M_c V_c = V_d M_d$$

M_c = Molaridad de la Solución Concentrada.

V_c = Volumen de la Solución Concentrada.

$$V_c = \frac{V_d M_d}{M_c}$$

M_d = Molaridad de la solución Diluida.

$$M_c$$

V_d = Volumen de la solución Diluida.

$$V_d = 500 \text{ ml.}$$

$$M_d = 3 \text{ M.}$$

$$M_c = 12,06 \text{ M.}$$

$$V_c = \frac{M_d V_d}{M_c} = \frac{3 \text{ M} \times 500 \text{ ml}}{12,06 \text{ M}} = 124,35 \text{ ml} \sim 125 \text{ ml}$$

$$M_d = \frac{V_c M_c}{V_d} = \frac{125 \text{ ml} \times 12,06 \text{ M}}{500 \text{ ml}} = \mathbf{3,015 \text{ M}}$$

CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DE 200ml de NaOH 2M.

% pureza = 99%

PM NaOH = 30 g/mol

M = mol/L = 2 mol/L

Mol NaOH = M x V

M = Molaridad.

V = Volumen.

Mol NaOH = 2 mol/L x 0,2 L = 0,4 mol NaOH

g NaOH = mol x PM = 0,4 mol x 30g/mol = 12 g NaOH

g impuros = 12 g x $\frac{99}{100} \%$ = 12,12 g impuros

Experimentalmente

g pesados NaOH = 12,1199 g

g puros = 12,1199 g x $\frac{99}{100\%}$ = 11,998 g puros

Mol NaOH = $\frac{\text{g NaOH}}{\text{PM NaOH}}$

Mol NaOH = $\frac{11,998 \text{ g}}{30 \text{ g/mol}}$ = 0,3999 mol

M NaOH = $\frac{\text{Mol NaOH}}{\text{Volumen NaOH}}$

M NaOH = $\frac{0,3999 \text{ mol}}{0,2 \text{ L}}$ = 1,99978 M $\approx$ 2M

Modelo de cálculo de la relación de las bandas Si-OH (950 cm⁻¹)/ Si-O-Si (800 cm⁻¹) en los espectros de las sílices mesoporosas tipo SBA-15 (40°C) funcionalizadas por el método de Post-Síntesis.

$$\text{Relación } \frac{(950 \text{ cm}^{-1})}{(800 \text{ cm}^{-1})} (\text{SBA}_{40^\circ}) = \frac{1,172}{0,899} = 1,3036$$

$$\text{Relación } \frac{(950 \text{ cm}^{-1})}{(800 \text{ cm}^{-1})} (\text{SBA}_{40^\circ}\text{30PS}) = \frac{1,647}{1,066} = 1,5450$$

$$\text{Relación } \frac{(950 \text{ cm}^{-1})}{(800 \text{ cm}^{-1})} (\text{SBA}_{40^\circ}\text{40PS}) = \frac{1,728}{1,010} = 1,7109$$

$$\text{Relación } \frac{(950 \text{ cm}^{-1})}{(800 \text{ cm}^{-1})} (\text{SBA}_{40^\circ}\text{50PS}) = \frac{1,771}{1,207} = 1,4670$$

Nota: El cálculo lo realiza el programa OVNIC de espectroscopia infrarrojo donde deconvoluciona los picos correspondientes a cada banda realizando el área bajo la curva de adsorbancia.

CÁLCULOS PARA LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CROMO (VI)

Preparación de 1 litro de una solución de Cr (VI) cuya concentración es 200 ppm (mg/L), partiendo de una sal de Dicromato de Potasio ($K_2Cr_2O_7$).

$$200 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 1\text{L} \times \frac{104 \text{ g/mol}}{294,18 \text{ g/mol}} \times \frac{99,8 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 70,5636 \text{ mg}$$

$$\text{g } K_2Cr_2O_7 = 70,5636 \text{ mg} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,0709 \text{ g de } K_2Cr_2O_7 \text{ como Cr (VI).}$$

CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DE LOS PATRONES DE CROMO (VI) ENTRE 4-20 ppm.

Ácido Fosfórico = (H_3PO_4)

$$\% \text{ de } H_3PO_4 = \frac{50\% \times 5 \text{ ml}}{100 \text{ ml}} = 2,5 \% \Rightarrow \text{Porcentaje de ácido que se agregó a c/u de los patrones.}$$

Para conocerla cantidad de Ácido Fosfórico concentrado que se agregó en cada muestra:

V = Volumen

$$V = \frac{2,5\% \times 100 \text{ ml}}{85\%} = 2,94\text{ml} \sim 3\text{ml de } H_3PO_4 \text{ puro}$$

Nota: Se agregaron 3ml de H_3PO_4 a cada patrón para garantizar tener la especie $K_2Cr_2O_7$

$\lambda = 348 \text{ nm}$

Patrón	Absorbancia
6 ppm	0,113
10 ppm	0,192
14 ppm	0,280
20 ppm	0,405

$$\text{g } K_2Cr_2O_7 = 200 \times 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{L}} \times 0,25\text{L} \times \frac{294,18 \text{ g/mol}}{104 \text{ g/mol}} \times \frac{100 \text{ g}}{99,8 \text{ g}} = 0,1417 \text{ g de } K_2Cr_2O_7 \text{ para 250ml}$$

Para 1L $\Rightarrow$ g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,5669$ g

Cantidad pesada = $0,5672$ g ($200,52$ ppm Cr (VI))

pH = $5,33$

PATRONES DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CROMO (VI)

Se tomó la concentración de la solución madre como 200 ppm

✓ **Patrón 6 ppm**

$$V_1 = \frac{6 \text{ ppm} \times 100 \text{ ml}}{200 \text{ ppm}} = 3 \text{ ml}$$

✓ **Patrón 10 ppm**

$$V_1 = \frac{10 \text{ ppm} \times 100 \text{ ml}}{200 \text{ ppm}} = 5 \text{ ml}$$

✓ **Patrón 14 ppm**

$$V_1 = \frac{14 \text{ ppm} \times 100 \text{ ml}}{200 \text{ ppm}} = 7 \text{ ml}$$

✓ **Patrón 20 ppm**

$$V_1 = \frac{20 \text{ ppm} \times 100 \text{ ml}}{200,52 \text{ ppm}} = 9,97 \text{ ml} \sim 10 \text{ ml}$$

C_{NUEVA} = Concentración experimental del patrón.

$$C_{\text{NUEVA}} = \frac{200,52 \text{ ppm} \times 10 \text{ ml}}{100 \text{ ml}} = 20,05 \text{ ppm}$$

CONCENTRACIÓN REAL DE LA SOLUCIÓN PATRÓN DE CROMO (VI).

$$[\text{Cr}^{6+}] = \frac{0,5672 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{1\text{L}} \times \frac{99,8 \text{ g}}{100\text{g}} \times \frac{104 \text{ g/mol de Cr}}{294,18 \text{ g/mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times \frac{1000\text{mg}}{1\text{g}}$$

$$[\text{Cr}^{6+}] = 200,1184 \text{ ppm} \sim 200,12 \text{ ppm}$$

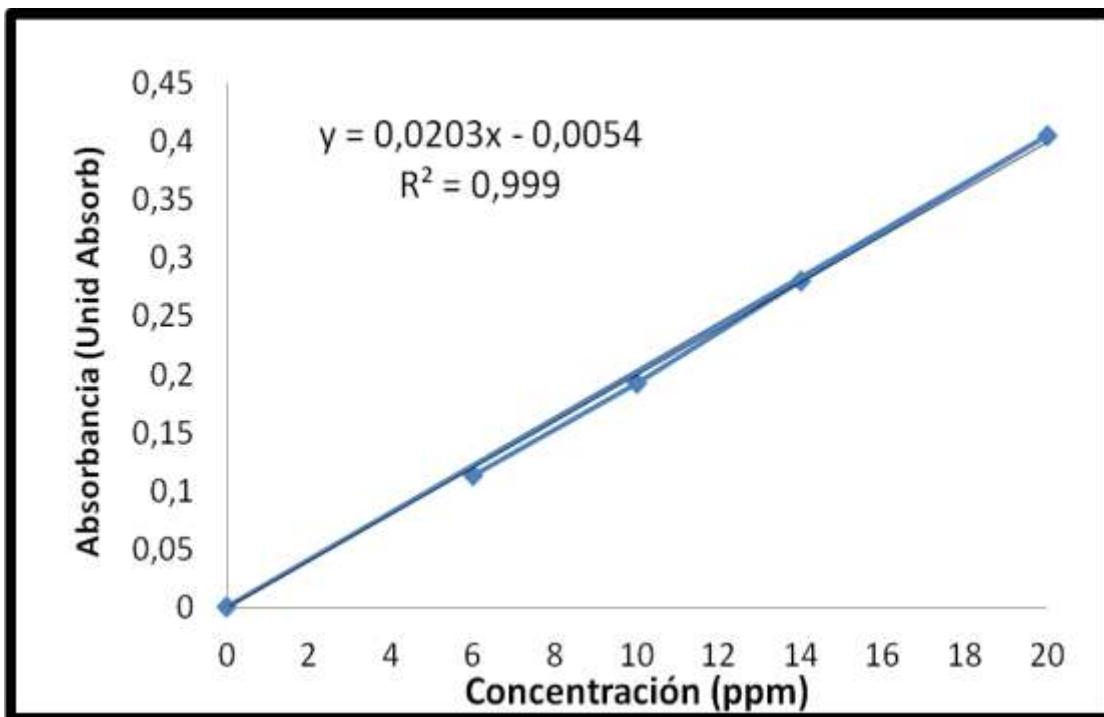


FIGURA 2. Curva de calibración de cromo (VI).

CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE ADSORCIÓN DE CROMO

$$\% \text{ Cr adsorbido} = \frac{156 \text{ ppm}}{200 \text{ ppm}} \times 100\% = 78 \% \text{ Cr adsorbido.}$$