

Universidad Central de Venezuela

Facultad de Ciencias

Escuela de Química



Trabajo Especial de Grado:

**“ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE CRISTALIZACIÓN
SOBRE LA FORMACIÓN DE LA MESOESTRUCTURA AI-MCM-41”**

Trabajo Especial de Grado Presentado
Ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela Por el Br. Mario Alejandro
Caporale Gómez Para optar Por el
Título de LICENCIADO EN QUÍMICA

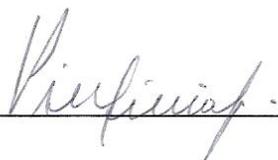
Caracas, febrero del 2011.

Yo Profesor(a) Virginia Sazo, Investigador(a) del Centro de Catálisis de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Dra. Yajaira Guillén Investigador(a) de PDVSA-INTEVEP, Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado titulado:

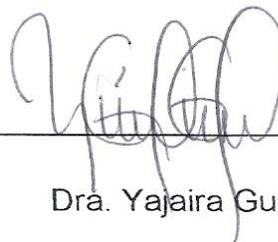
**“ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE CRISTALIZACIÓN
SOBRE LA FORMACIÓN DE LA MESOESTRUCTURA AI-MCM-41.”**

Que presenta el Br. Mario Alejandro Caporale Gómez, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en PDVSA-INTEVEP, bajo nuestra dirección durante los años 2009 y 2010, y con ésta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, febrero del 2011



Dra. Virginia Sazo



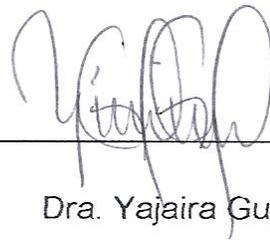
Dra. Yajaira Guillén

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE CRISTALIZACIÓN SOBRE LA FORMACIÓN DE LA MESOESTRUCTURA Al-MCM-41". Presentado por el Br. Mario Alejandro Caporale Gómez, certificamos que éste trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



Dra. Virginia Sazo

(Tutora)



Dra. Yajaira Guillén

(Tutora)



Dra. Gema González

(Jurado)



Dra. Aura LLanos de Melo

(Jurado)

Agradecimientos

En primer lugar a DIOS por iluminar mi vida y pensamientos, por darme fuerzas, fe y esperanzas para salir adelante y vencer todos los obstáculos.

A mis padres Marisol y Antonio por ser mi principal motivo para seguir adelante y jamás decaer para alcanzar mis metas, por protegerme siempre y apoyarme en todo.

A mis abuelos Gabriel y Concepción, por estar siempre allí, brindarme un hogar y apreciarme mucho.

A mi novia Daniela por estar allí en los momentos difíciles, por ser tan incondicional y por amarme.

A mis dos únicos amigos y compañeros de estudio que tuve en toda mi carrera, a Jorge y Karen por llenar ese espacio de hermano y formar UN GRAN EQUIPO.

A la Universidad Central de Venezuela por acogerme en sus brazos de sabiduría y regalarme un poco de ella.

A mis tutoras Virginia Sazo y Yajaira Guillén, por la confianza, dedicación y apoyo constante y por brindarme la oportunidad de desarrollar ésta investigación.

A Vanessa Escobar quien siempre estuvo presente orientándome y por colaborar conmigo en todo momento.

A PDVSA-INTEVEP por financiar los gastos que fueron necesarios para llevar a cabo este proyecto de investigación.

A todas aquellas personas que de una u otra manera están presentes en mi vida y contribuyeron en la realización de ésta investigación.

Gracias a todos

Resumen

El presente trabajo está enfocado en la obtención de un material mesoporoso tipo Al-MCM-41 variando las condiciones de síntesis; temperatura, tiempo de cristalización y fuente de silicio, con la finalidad de estudiar el efecto de estos parámetros sobre la formación de la mesoestructura.

En este estudio se sintetizaron 48 sólidos con una relación fija de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$, a temperaturas entre 150 y 190°C y tiempos de cristalización entre 6 y 72 horas con tetraetilortosilicato (TEOS) y silicato de sodio como fuentes de silicio. La obtención de los mismos se realizó empleando un reactor tipo Parr bajo presión autógena siguiendo la metodología experimental propuesta en éste trabajo. Los sólidos fueron caracterizados por distintas técnicas: Difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno, TGA-DTA y microscopía electrónica de transmisión.

Para las fuentes de silicio estudiadas se observa que los difractogramas de rayos X a bajo ángulo del Al-MCM-41 sin calcinar, obtenidos a 150 y 170°C y tiempos cortos de cristalización, revelan la presencia del pico principal a ángulos $2\theta = 2$ característico de éste de sólido mesoporoso. En los difractogramas de rayos X a alto ángulo del Al-MCM-41 sin calcinar, obtenidos a 190°C y tiempos largos de cristalización se observa un patrón de difracción correspondientes a sólidos cristalinos con ambas fuentes de silicio.

Los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo de los sólidos calcinados muestran que a temperaturas bajas se evidencia una disminución notable en el pico principal a ángulos $2\theta = 2$ de éstos materiales con TEOS, sin embargo con silicato de sodio el patrón de DRX no muestra la presencia de un ordenamiento hexagonal; el efecto de la calcinación sobre el ordenamiento del sólido es más drástico cuando la fuente de silicio fué silicato de sodio. A ángulos altos a partir de $2\theta = 5$ y temperaturas de 150 y 170°C se observa un patrón de difracción correspondiente a una fase amorfa, en cambio a 190°C se obtiene un patrón de difracción correspondiente a una combinación de fases.

Los resultados de estabilidad hidrotérmica muestran que los sólidos obtenidos no mantienen el ordenamiento hexagonal luego del tratamiento.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno para los sólidos sintetizados entre 150 y 190°C y tiempos cortos de cristalización son típicas de materiales mesoporosos (isothermas de tipo IV). A tiempos intermedios de cristalización se observan unas isothermas que combinan la tipo I y tipo IV y a tiempos largos se observa unas isothermas típicas de materiales microporosos (tipo I). Una distribución de poros estrecha es observada para bajos tiempos de cristalización, que luego se hace más heterogénea y se pierde a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de cristalización con ambas fuentes de silicio.

Con respecto al área superficial de estos sólidos, los materiales sintetizados con silicato de sodio presentaron áreas superiores ($1253 \text{ m}^2/\text{g}$) a los sintetizados con TEOS como fuente de silicio ($941 \text{ m}^2/\text{g}$), todos los valores tienden a disminuir con el aumento en la temperatura y tiempo de cristalización.

Al emplear silicato de sodio como fuente de silicio se obtienen sólidos más hidrofílicos en comparación con TEOS.

Adicionalmente, las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión confirman la obtención de un material mesoporoso y se observa una transición de fase: mezcla de fase hexagonal-laminar a una fase netamente hexagonal. La temperatura óptima que se eligió fue 150°C y tiempos de cristalización entre 12 y 72 horas empleando Silicato de Sodio como fuente de silicio ya que era la fuente de interés por su economía.

Se logró observar y verificar que ocurren las transiciones de fase con el incremento de la temperatura y tiempo de cristalización para las dos fuentes de silicio además de identificarlas mediante la técnica de Microscopía electrónica de transmisión.

INDICE GENERAL

	Pág.
I. Introducción.	1
II. Objetivos.	4
II.1 Objetivo general.	4
II.2 Objetivos específicos.	4
III. Revisión Bibliográfica.	5
III.1 Definición y características generales de los tamices moleculares.	5
III.2 Estrategia general de síntesis: Uso de moléculas orgánicas como plantillas.	7
III.3 Tamices moleculares microporosos: Las Zeolitas.	9
III.4 Zeolitas Pentasil: ZSM-5.	11
III.5 Tamices moleculares mesoporosos.	12
III.6 Sílice mesoporosa MCM-41.	14
III.6.1 Mecanismos de formación de sólidos mesoporosos con ordenamiento Hexagonal.	15
III.6.2 Aluminosilicato mesoporoso Al-MCM-41.	17
IV. Técnicas de Caracterización de sólidos.	28
IV.1 Determinación de las propiedades texturales.	28
IV.2 Isotermas de adsorción.	29
IV.3 Difracción de rayos X.	32
IV.4 Análisis termogravimétrico.	34
IV.5 Microscopía electrónica de transmisión.	35
V. Metodología experimental.	36
V.1 Reactivos empleados en la síntesis de los sólidos Al-MCM-41.	36
V.2 Preparación del Al-MCM-41 empleando TEOS como fuente de silicio.	36
Preparación del Al-MCM-41 empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	36
V.3 Caracterización de los sólidos.	40

VI	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	41
VI.1	Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades texturales de los sólidos sintetizados con TEOS.	42
VI.2	Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades texturales de los sólidos sintetizados con silicato de sodio.	50
VI.3	Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a bajo ángulo del Al-MCM-41 sin calcinar, empleando TEOS como fuente de silicio.	59
VI.4	Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a alto ángulo del Al-MCM-41 sin calcinar, empleando TEOS como fuente de silicio.	61
VI.5	Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a bajo ángulo del Al-MCM-41 sin calcinar, empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	66
VI.6	Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a alto ángulo del Al-MCM-41 sin calcinar, empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	68
VI.7	Efecto de la fuente de silicio sobre las propiedades texturales y estructurales de los sólidos.	71
VI.8	Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a bajo ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando TEOS como fuente de silicio.	72
VI.9	Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a alto ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando TEOS como fuente de silicio.	74
VI.10	Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a bajo ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	76

VI.11	Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a alto ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	78
VI.12	Estudio de la estabilidad hidrotérmica y su efecto sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a bajo ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando TEOS como fuente de silicio.	80
VI.13	Estudio de la estabilidad hidrotérmica y su efecto sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a alto ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando TEOS como fuente de silicio.	82
VI.14	Estudio de la estabilidad hidrotérmica y su efecto sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a bajo ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando Silicato de Sodio como fuente de silicio.	84
VI.15	Estudio de la estabilidad hidrotérmica y su efecto sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a alto ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando Silicato de Sodio como fuente de silicio.	86
VI.16	Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las características de los sólidos sintetizados. TGA-DTA del Al-MCM-41 sin calcinar, empleando TEOS como fuente de silicio.	88
VI.17	Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades de los sólidos. TGA-DTA del Al-MCM-41 sin calcinar, empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	93
VI.18	Efecto de la fuente de silicio sobre las propiedades de los sólidos sintetizados. Análisis termogravimétrico.	95
VI.19	Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalográficas de los sólidos. Micrografías de transmisión del Al-MCM-41 calcinado, empleando Silicato de Sodio como fuente de silicio.	96
VII.	Conclusiones.	100
VIII.	Recomendaciones.	101
IX.	Referencias Bibliográficas.	102
X.	Apéndice.	107

INDICE DE TABLAS.

	Pág.
1 Características de los materiales ZSM-5 y MCM-41.	5
2 Características de diferentes estructuras mesoporosas.	26
3 Resumen de los sólidos sintetizados con TEOS.	41
4 Resumen de los sólidos sintetizados con silicato de sodio.	49
5 Resumen de las propiedades texturales de los sólidos sintetizados con TEOS.	56
6 Resumen de las propiedades texturales de los sólidos sintetizados con silicato de sodio.	57
7 Porcentaje de cristalinidad para la serie de muestras empleando TEOS como fuente de silicio.	64
8 Porcentaje de cristalinidad para la serie de muestras empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	70

INDICE DE FIGURAS.

	Pág.	
1	Esquema de tres técnicas de construcción de nanomateriales.	7
2	Esquema de dos etapas de la síntesis de la zeolita ZSM-5.	9
3	Sistema poroso de la zeolita tipo ZSM-5.	12
4	Esquema de algunas estructuras micelares.	13
5	Esquema del mecanismo de síntesis del MCM-41 mediante el modelo de cristal líquido.	14
6	Moléculas alojadas en los canales del MCM-41	15
7	Difractogramas de rayos X de la Zeolita A y Al-MCM-41.	18
8	Diagrama esquemático del mecanismo propuesto por el Dr. Stucky, para la transformación de una fase laminar a una fase hexagonal, durante la formación del MCM-41.	19
9	Diagrama de fases para la obtención de los materiales M41S.	22
10	Diagrama binario de fases del CTABr en un solvente polar (agua).	27
11	Clasificación de las Isotermas de adsorción.	30
12	Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.	31
13	Geometría para un arreglo hexagonal de poros.	33
14-1	Esquema de preparación del Al-MCM-41. Formación del gel de síntesis.	38
14-2	Esquema de preparación del Al-MCM-41. Tratamiento hidrotermal y secado-calcinación del sólido.	39

15	Isotermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro (b) para los sólidos sintetizados a una temperatura de 150°C empleando TEOS como fuente de silicio.	42
16	Isotermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro (b) para los sólidos sintetizados a una temperatura de 170°C empleando TEOS como fuente de silicio.	44
17	Isotermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro (b) para los sólidos sintetizados a una temperatura de 190°C empleando TEOS como fuente de silicio.	46
18	Isotermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro (b) para los sólidos sintetizados a una temperatura de 150°C empleando Silicato de sodio como fuente de silicio.	50
19	Isotermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro (b) para los sólidos sintetizados a una temperatura de 170°C empleando Silicato de sodio como fuente de silicio.	52
20	Isotermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro (b) para los sólidos sintetizados a una temperatura de 190°C empleando Silicato de sodio como fuente de silicio.	54
21	Patrón de DRX a ángulos bajos para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando TEOS como fuente de silicio.	59
22	Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando TEOS como fuente de silicio.	61

23	Patrón simulado de DRX a ángulo alto para la zeolita ZSM-5.	62
24	Patrón de DRX a ángulos bajos para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	66
25	Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	68
26	Patrón simulado de DRX a ángulo alto para la zeolita mordenita.	69
27	Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando TEOS como fuente de silicio.	72
28	Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150, 170 y 190 °C empleando TEOS como fuente de silicio.	74
29	Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	76
30	Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	78
31	Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando TEOS como fuente de silicio.	80

- 32 Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando TEOS como fuente de silicio. 82
- 33 Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio. 84
- 34 Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio. 86
- 35 Análisis termogravimétrico para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 150°C con tiempos de cristalización de 12h (a), 24h (b) y 48h (c) empleando TEOS como fuente de silicio. 88
- 36 Análisis termogravimétrico para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 170°C con tiempos de cristalización de 12h (a), 24h (b) empleando TEOS como fuente de silicio. 89
- 37 Análisis termogravimétrico para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 190°C con tiempos de cristalización de 12h (a) y 48h (c) empleando TEOS como fuente de silicio. 91
- 38 Análisis termogravimétrico para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 150°C con tiempos de cristalización de 12h (a), 24h (b) y 48h (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio. 93
- 39 Análisis termogravimétrico para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 170°C con tiempos de cristalización de 12h (a), 24h (b) y 48h (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio. 94

40	Microscopía de Transmisión para el sólido calcinado sintetizado a una temperatura de 150°C y tiempo de cristalización 12 horas empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	96
41	Microscopía de Transmisión para el sólido calcinado sintetizado a una temperatura de 150°C y tiempo de cristalización 24 horas empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	97
42	Microscopía de Transmisión para el sólido calcinado sintetizado a una temperatura de 150°C y tiempo de cristalización 72 horas empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	98
43	Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) empleando TEOS como fuente de silicio.	107
44	Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) empleando TEOS como fuente de silicio.	108
45	Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	109
46	Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.	110
47	Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando TEOS como fuente de silicio.	111

- 48 Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando TEOS como fuente de silicio. 112
- 49 Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando Silicato de Sodio como fuente de silicio. 113
- 50 Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando Silicato de Sodio como fuente de silicio. 114



I. INTRODUCCIÓN.

Uno de los grandes logros de la química de sólidos es la preparación de nuevas estructuras que crecen en complejidad, belleza y número de aplicaciones. Gracias a los nuevos avances en este campo, continuamente aparecen nuevos retos. Uno de los que más atención ha recibido en los últimos años es el control de la estructura de sólidos catalíticos y soportes a varias escalas, con propiedades que pueden controlarse modificando las condiciones de síntesis. Para conseguir un control preciso de la organización del sólido ha sido necesario desarrollar nuevas técnicas de síntesis, biomimétricas y la utilización conjunta de precursores inorgánicos y biomateriales. Todas ellas han sido herramientas útiles en la organización de sólidos jerarquizados con interesantes aplicaciones en catálisis, separación, adsorción, sensores y biomedicina.

La construcción de materiales a partir de componentes más sencillos está basada en interacciones débiles (puentes de hidrógeno, hidrofóbico/hidrofilico, compensación de cargas, etc.) interacciones fuertes (iónicas), en condiciones de síntesis moderadas y en el uso de precursores moleculares o coloidales. Estas características hacen que la obtención de una gran variedad de estructuras ocurra mediante un control preciso de las condiciones de síntesis. Gracias a estas técnicas de síntesis, es posible organizar un mismo sólido en una gran variedad de estructuras y por lo tanto conferirle nuevas propiedades.

La catálisis heterogénea ofrece grandes beneficios tanto para la industria como para el ambiente, ya que sustituye el uso de ácidos y bases líquidas por sólidos que disminuyen los problemas de corrosión en las instalaciones y facilitan las operaciones de separación entre productos y reactantes. Entre los sólidos que se utilizan en la industria se encuentran los materiales microporosos, cuyo diámetro de poro oscila entre los 2 y 13 Å, constituidos mayoritariamente por las zeolitas, las que, a pesar de sus numerosas ventajas catalíticas, su principal inconveniente radica en que su estructura



porosa limita el acceso a moléculas con diámetros menores a los 13 Å. El origen de esta dificultad surge de las limitaciones difusionales derivadas de la microporosidad. Como una alternativa, los investigadores de la Corporación Mobil, dieron a conocer en 1992 la síntesis de los tamices moleculares mesoporosos ordenados MCM-41 y Al-MCM-41 y propusieron un mecanismo de formación conocido como el mecanismo "Liquid Cristal Templating" donde moléculas de surfactante en solución acuosa tenían la propiedad de arreglarse entre ellas y formar mesoestructuras alrededor de las cuales se organiza la fase inorgánica basada en especies silicatos o aluminosilicatos. La característica principal de estos materiales es que presentan una estructura porosa topológicamente ordenada, estrecha distribución de tamaños de poros, alta área superficial específica y diámetro de poro adecuado para poder procesar sustratos voluminosos.

Para ésta familia de materiales mesoporosos (M41S) se identificaron tres miembros, los cuales presentaban diferentes ordenamientos cristalográficos: En primer lugar tenemos el sólido MCM-41, el cual presenta una estructura de colmena a micro escala, como resultado de un arreglo hexagonal de canales no conectados. El segundo miembro es el MCM-48, su estructura consiste de canales entrecruzados y el conjunto exhibe una simetría cúbica. Finalmente encontramos el MCM-50, el cual presenta un arreglo laminar.

De la familia de los sólidos M41S el que ha generado mayor interés es el MCM-41, por presentar altas áreas superficiales, superiores a los 700 m²/g, lo cual permite una buena dispersión de las fases metálicas a incorporar. Al igual que en las zeolitas, la incorporación de iones como el Al³⁺, en posiciones tetraédricas originalmente ocupadas por átomos de silicio le confiere al sólido una acidez mayor que la del silicato no sustituido.



En el Laboratorio de Tamices Moleculares de la UCV se han realizado trabajos de síntesis de materiales microporosos, mesoporosos y materiales combinados. En un estudio previo sobre las condiciones de síntesis de Al-MCM-41, se propuso un proceso de cristalización-disolución-recristalización del aluminosilicato que pasa por la formación de la fase laminar con la variación del tiempo de cristalización a una temperatura de síntesis de 90°C. Recientemente se realizó un trabajo sobre la síntesis de ZSM-5 con geles de composición tipo Al-MCM-41, en el cual se obtuvo la formación de fases puras ZSM-5, Al-MCM-41 y combinaciones de ambas fases a temperaturas de 150 y 190°C. Estos resultados sugieren que la formación de la mesoestructura Al-MCM-41 pasa a través de un ciclo de ordenamiento que depende del tiempo y temperatura de cristalización.

En base a trabajos anteriores y haciendo algunas modificaciones de los métodos de síntesis empleados en el Laboratorio de Tamices Moleculares, en el presente trabajo se evalúan las posibles transiciones de fase que puedan ocurrir para la obtención del Al-MCM-41 variando la temperatura y el tiempo de cristalización empleando dos fuentes de silicio diferentes: TEOS y silicato de sodio.



II. OBJETIVOS.

II.1 Objetivo general.

Evaluar las posibles transiciones de fase que puedan ocurrir para la obtención del Al-MCM-41 variando la temperatura y tiempo de cristalización.

II.2 Objetivos específicos.

- Síntesis del Al-MCM-41 con una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$ a temperaturas entre 150 y 190°C y tiempos de cristalización entre 6 y 72 h, empleando TEOS como fuente de silicio.
- Síntesis del Al-MCM-41 con una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$ a temperaturas entre 150 y 190°C y tiempos de cristalización entre 6 y 72 h, empleando silicato de sodio (Nacional) como fuente de silicio.
- Mediante técnicas de caracterización fisico-químicas, se caracterizarán los sólidos obtenidos con las dos fuentes de silicio por Difracción de rayos X, Fisisorción de nitrógeno, TGA-DTA y Microscopía electrónica de transmisión.
- Evaluación de la estabilidad térmica e hidrotérmica de algunos materiales.



III. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA.

III.1 Definición y características generales de los Tamices Moleculares.

El término Tamices Moleculares fue introducido por Mc Bain en el año de 1932, para definir sólidos microporosos que exhibían la propiedad de separar sustancias químicas de acuerdo a su forma y tamaño. Los poros de estos sólidos oscilan entre los 3 y 20 Å de diámetro los cuales contribuyen con casi el 100% del área superficial específica total. Poseen una estructura cristalina ordenada que le confiere uniformidad a las dimensiones de sus poros, razón por la cual pueden seleccionar (tamizar) las moléculas que por su forma y tamaño pueden tener acceso al interior de su sistema poroso. Estas síntesis han evolucionado desde estructuras de poros pequeños a estructuras de poros grandes y supergrandes ^[1]. En la tabla 1 se muestran dos ejemplos de Tamices Moleculares y sus características.

Tabla 1. Características de los materiales ZSM-5 y MCM-41.

MATERIAL	CARACTERÍSTICAS
ZSM-5	Diámetro de poro (Å) : 5.5
	Año de reporte: 1972.
MCM-41	Diámetro de poro (Å): 16-100
	Año de reporte: 1992.

El volumen microporoso intracrystalino de las zeolitas, está constituidos por canales y cavidades debido al ordenamiento espacial tridimensional de átomos que conforman la estructura cristalina. Este espacio puede llegar a constituir hasta un 50% del volumen total del cristal. Gases y vapores de diferentes naturaleza pueden ser adsorbidos reversiblemente, siempre que posean las dimensiones adecuadas para poder penetrar



a través de las aberturas (ventanas) que conducen al interior del espacio intracrystalino. En éste espacio las moléculas se difunden con una gran libertad, hasta el punto de que se comportan como si estuvieran en una solución homogénea ^[1].

La gran accesibilidad a la superficie interna de los tamices moleculares permite realizar modificaciones substanciales en su composición intra y extrareticular. Es posible sustituir isomórficamente átomos de Al en aluminosilicatos cristalino por otros tales como: B, Ga, Fe etc.; dando lugar a estructuras comúnmente llamadas metalosilicatos cristalinos. También es posible la incorporación de partículas metálicas por impregnación de sales metálicas y por reducción o intercambio iónico de los cationes compensatorios que pudieran existir en el tamiz molecular. Un método menos frecuente es modificar la composición estructural por remoción selectiva de alguno de los átomos que constituyen la red cristalina sin que ocurran cambios apreciables en el ordenamiento espacial, es decir, sin pérdida significativa de la cristalinidad ^[1].

III.2 Estrategia general de síntesis: Uso de moléculas orgánicas como plantillas.

En la preparación de materiales micro y mesoporosos generalmente se emplean moléculas orientadores que permiten obtener las cavidades porosas con características deseadas. Esto se hace mediante la utilización de moléculas orgánicas como plantillas que dirigen la formación de sólidos en torno a ellas. Las plantillas se caracterizan por conservar su forma y tamaño original durante la síntesis del material (figura 1A). La eliminación de la plantilla es una etapa habitual en la preparación de materiales con porosidad controlada [2, 3, 4].

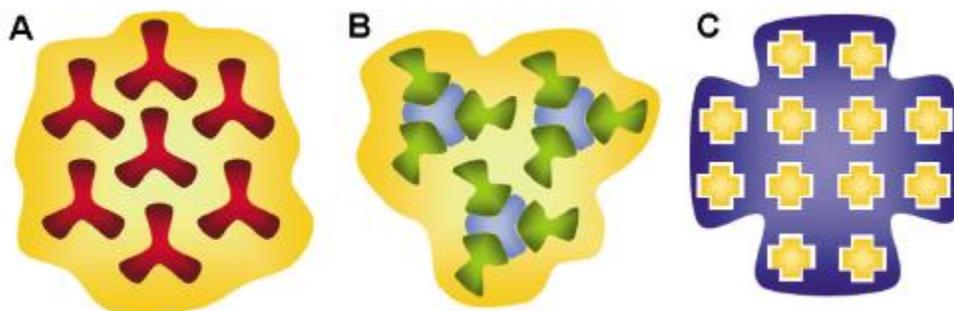


Figura 1. Esquema de tres técnicas de construcción de nanomateriales. **A)** utilización de plantillas (rojo), **B)** autoensamblaje de componentes individuales (azules y verdes) en estructuras supramoleculares **C)** mediante el uso de moldes (azul oscuro). Sólido representado en amarillo.

Entre los requisitos que debe presentar un compuesto orgánico para poder ser utilizado como plantilla molecular destacan: **I)** su estabilidad química en el medio de reacción, **II)** su interacción específica con el precursor del sólido y **III)** la posibilidad de ser eliminado una vez finalice la reacción de síntesis [5].



En algunos casos, la interacción entre las moléculas plantillas entre sí y entre la plantilla y el precursor inorgánico favorece la repetición espacial de las unidades básicas de construcción del sólido, lo que finalmente produce sólidos porosos ordenados ^[5] (figura 2). Entre los materiales preparados mediante el uso de plantillas orgánicas destacan las zeolitas, que son aluminosilicatos cristalinos microporosos (tamaño del poro inferior a 2 nm) ampliamente utilizados en catálisis, separación, adsorción e intercambio iónico ^[4,6-9]. Durante su síntesis, que se lleva a cabo en condiciones hidrotermales a presión autógena, las plantillas más comúnmente utilizadas son las aminas cuaternarias, que cumplen con los requisitos que acabamos de describir.

En la síntesis de estos materiales, las plantillas orgánicas no se limitan a actuar como meros porógenos. Por el contrario, desempeñan otras muchas funciones que son imprescindibles para la formación del sólido ^[6, 7, 8]. Entre ellas destacan: **I)** el balance de la carga negativa característica de la red zeolítica, que es consecuencia de la presencia de Al (III) en una red tetracoordinada de Si (IV), **II)** preorganizar las unidades de construcción que darán lugar a la red zeolítica, **III)** mejorar las condiciones del gel de síntesis, en especial, contribuir a la solubilidad de los precursores de sílice; y **IV)** favorecer la termodinámica de la reacción estableciendo la red microporosa de las zeolitas.

La estrategia de síntesis mediante el uso de plantillas ha demostrado ser extremadamente útil y versátil. Además de moléculas orgánicas convencionales se han utilizado como plantillas estructuras supramoleculares ^[10], dendrímeros ^[11], polímeros ^[12], suspensiones coloidales de nanopartículas ^[13] de esfera de látex ^[14], e incluso material biológico como alas de mariposas ^[15], DNA ^[16] o virus ^[17]. La combinación de técnicas sol-gel para la preparación de sólidos en muchos casos óxidos metálicos y plantillas de distinta naturaleza, forma y tamaño constituye una de las estrategias de síntesis más utilizadas y versátiles ^[18].

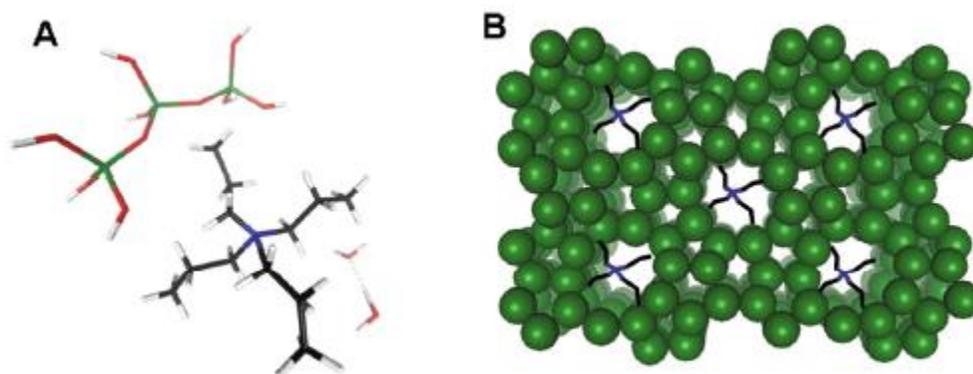


Figura 2. Esquema de dos etapas de la síntesis de la zeolita ZSM-5. **A)** Interacción plantilla (azul)/precursor inorgánico y **B)** repetición periódica del híbrido plantilla/sólido inorgánico, origen de la red cristalina.

III. 3 Tamices moleculares microporosos: Las Zeolitas.

Es la familia más antigua y conocida de tamices moleculares, se conoció en 1756 cuando el investigador sueco Cronsted se percató que el mineral con que hacía algunos de sus ensayos presentaba el fenómeno de intumescencia (ebulle y funde simultáneamente bajo calentamiento). Zeo: ebulir y lithos: piedra ^[1,19].

Por definición, son aluminosilicatos cristalinos constituidos por una red tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 donde los átomos metálicos denominados sitios T se unen entre sí a través de átomos de oxígeno. Se evidencia tal arreglo como consecuencia de la diferencia entre las valencias del Si (4+) y Al (3+), que genera una carga negativa en exceso por cada átomo de Al en la red y éste exceso de carga negativa debe ser compensada por cationes para mantener la electroneutralidad de la estructura ^[1,19].

Una **celda unitaria cristalográfica** define el número de átomos que conforman el ordenamiento espacial básico que se repite a través de todo el cristal. Ésta celda unitaria presenta una forma geométrica (simetría determinada), que caracteriza a cada estructura (parámetros de celda). En las zeolitas con simetría ortorrómbica, tal como la



ZSM-5 se definen tres parámetros: a , b y c [1,19]. Para algunos tipos de zeolitas el parámetro de celda disminuye monótonicamente al incrementarse la relación Si/Al, debido a la sustitución de enlaces Al-O más largos (1.74Å) por enlaces Si-O de menor longitud (1.61Å). Se tiene además un aumento significativo de la electronegatividad ecualizada al incrementarse la relación Si/Al. Ello se explica por la mayor electronegatividad relativa del Si (2.84) en comparación con la del Al (2.22), lo que origina una menor interacción (mayor labilidad) de los cationes y en particular de los protones asociados con estructuras más electronegativas. Es decir, la actividad de los protones (su capacidad de disociarse de la estructura) se incrementa al incrementarse la electronegatividad de la zeolita. Dicha labilidad de los cationes modifica la acidez superficial según el orden mostrado en el siguiente ejemplo [1,19]:

Orden creciente de acidez superficial.



Las zeolitas ricas en Al presentan alto poder polarizante y una gran capacidad de intercambio iónico que, unidos a su volumen microporoso particularmente grande, las hace atractivas en procesos de separación y almacenamiento de gases, purificación por intercambio iónico y aditivos de detergentes.

Entre las Características generales de las zeolitas están:

- Diámetro de poro: 2 a 13 Å
- Diámetro de cavidades: 6 a 13 Å
- Superficie interna: varios cientos de m²/g.
- Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq/100g.
- Capacidad de adsorción: >0.35cm³/g.
- Estabilidad térmica: desde 200°C hasta 1000°C.



El tamizado depende del tamaño y de la forma de los canales y cavidades de la zeolita y de las dimensiones de las moléculas de reactivos y productos que quieran ingresar hacia estos canales y cavidades o difundir desde los mismos. Se debe señalar que el tipo de estructura es independiente de la composición, de la distribución de los varios posibles átomos T (Si, Al, B, Ga, P) de la celda unitaria y de la simetría. Las zeolitas sintéticas son obtenidas de manera reproducible y con una pureza cercana al 100 % [1,19].

III.4 Zeolitas Pentasil: ZSM-5.

Las zeolitas pentasil son una familia de zeolitas caracterizadas por un alto porcentaje de silicio (relación Si/Al comprendida entre 15 e infinito) y comprenden un número infinito de estructuras intermedias entre las que se encuentra la zeolita ZSM-5 [20,21].

Dichas estructuras se construyen a partir de unidades de 8 ciclos de 5 tetraedros. La asociación de estas unidades conduce a cadenas, las cuales al combinarse producen láminas características de las zeolitas pentasil y esta combinación conduce a la estructura tridimensional de las zeolitas. En la zeolita ZSM-5 la combinación de láminas se hace en forma tal que existe una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas. Su estructura tridimensional es de simetría ortorrómbica.

La ZSM-5 presenta 2 sistemas de canales elípticos que se entrecruzan, uno de los cuales es rectilíneo y el otro sinusoidal, y se ingresa a los mismos por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro cercano a los 6Å [22]. La figura 3 muestra esta disposición.

Según ciertos autores, los átomos de aluminio y por ende los cationes de compensación, están localizados en la intersección de los canales. Su tamaño de poro, su alta resistencia térmica e hidrotérmica y su fuerte acidez dan a las zeolitas pentasil grandes posibilidades de aplicación no sólo en la industria petrolera, sino también en petroquímica y química fina [23,24].

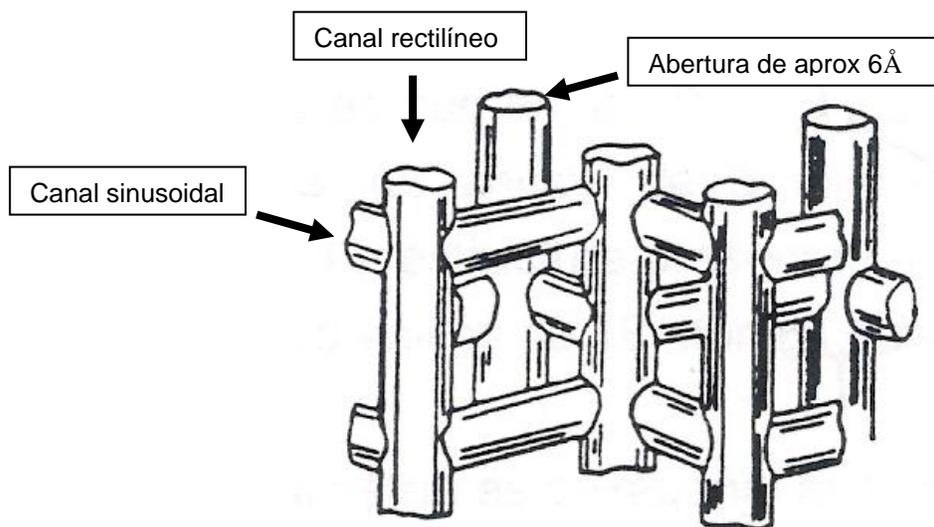


Figura 3. Sistema poroso de la zeolita tipo ZSM-5.

III.5 Tamices moleculares mesoporosos.

Los materiales mesoporosos ocupan un lugar primordial en esta nueva visión de la tecnología moderna, ya que como se ha reportado en los últimos años, estos tienen múltiples aplicaciones ^[25]. Existe una gran variedad de este tipo de materiales entre los cuales se pueden mencionar: Arcillas Pilareadas, Materiales MCM-41, etc.

El papel de agente estructurante o directores de estructura de moléculas orgánicas en la síntesis de zeolitas ha sido ampliamente estudiado. En estos casos las interacciones se producen entre especies inorgánicas y moléculas orgánicas individuales. Sin embargo, en materiales como la sílice MCM-41 y demás materiales mesoporosos ordenados, las moléculas orgánicas forman inicialmente agregados micelares que son los que interactúan con las especies inorgánicas ^[25], por tanto, como se ha mencionado anteriormente, la especie clave en la síntesis de los materiales tipo M41S es el surfactante, agente orgánico utilizado como orientador y capaz de generar arreglos micelares en solución.

Los surfactantes son moléculas anfifílicas que contienen dos grupos funcionales distintos, uno polar denominado grupo cabeza (head group) y que es soluble en agua, y una cadena no polar llamada cola (tail), soluble en disolventes apolares pero sólo parcialmente soluble en agua. Existe una gran variedad de tipos de surfactantes naturales y sintéticos dependiendo del grupo hidrofílico y de la cadena alquílica. Se clasifican en catiónicos ($C_{16}H_{25}N^+Me_3Br^-$), aniónicos ($C_{11}H_{25}SO_4^-Na^+$), no iónicos ($C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$) y zwitteriónicos ($C_{16}H_{25}N^+Me_2C_3H_6SO_3^-$). Cuando los surfactantes se disuelven en agua, a partir de una concentración determinada, que se denomina “concentración crítica micelar” (CMC) forman agregados micelares. Una micela típica consta de 50 a 120 monómeros [26].

Las micelas sólo se forman si el surfactante tiene una determinada solubilidad que viene dada por una temperatura específica denominada “Temperatura de Kraff”. Esta temperatura se define como la temperatura a la cual el surfactante es lo suficientemente soluble para formar micelas. La solubilidad propia de los surfactantes, induce la organización supramolecular o autoensamblaje de estas moléculas en micelas con distintas geometrías (figura 4).

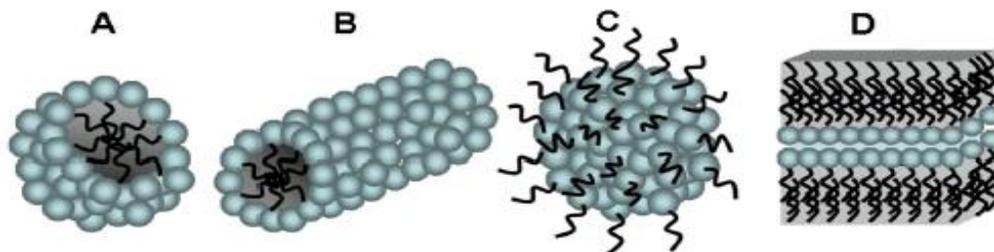


Figura 4. Esquema de algunas estructuras micelares: **A)** esfera, **B)** cilindro, **C)** micela inversa y **D)** laminar.

Las estructuras preparadas mediante autoensamblaje molecular son, en general, más grandes que las que se obtienen con plantillas orgánicas [27]. La síntesis mediante autoensamblaje molecular produce ordenamiento a escalas en torno al nanómetro, originando materiales mesoporosos (**Figura 5**).

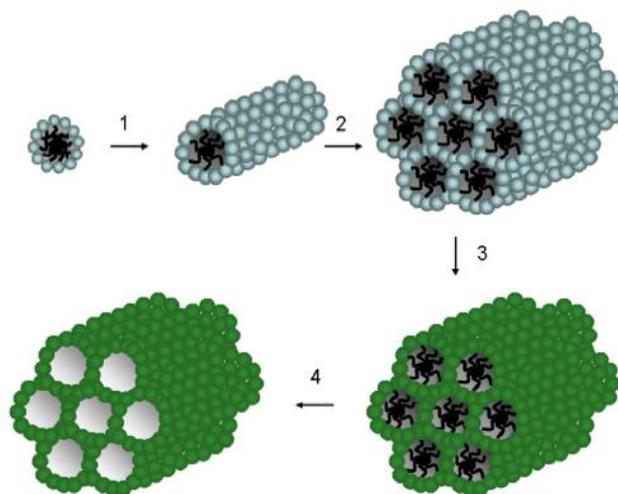


Figura 5. Esquema del mecanismo de síntesis del MCM-41 mediante el modelo de cristal líquido. **1)** Formación de micelas cilíndricas de surfactante, **2)** organización hexagonal de micelas cilíndricas, **3)** formación de la capa de sílice y **4)** eliminación del surfactante [27].

En el caso particular de los sólidos mesoporosos con base a sílice, el origen de las propiedades catalíticas proviene de la sustitución parcial de silicio por otros elementos apropiados, introduciéndolos en la mezcla de reacción durante el proceso de formación de la mesoestructura (síntesis directa) o después de ésta (síntesis indirecta) [28].

III.6 Sílice mesoporosa MCM-41.

El sólido MCM-41 el cual pertenece a la familia M41S es el que ha generado mayor interés, por sus ventajas las cuales son altas áreas superficiales mayores a los 700 m²/g, esto permite que las fases metálicas como por ejemplo el Al³⁺ se dispersen con mayor facilidad, situándose este en las posiciones ocupadas por los átomos de silicio (posiciones tetraédricas), lo cual le confiere al sólido una acidez mayor que la matriz de sílice. Por otra parte un volumen de poro cercano a 0.7 mL/g y diámetros entre 1.5 y 10 nm, permiten albergar moléculas de mayor tamaño que las que pueden acceder a los tamices moleculares microporosos [29].

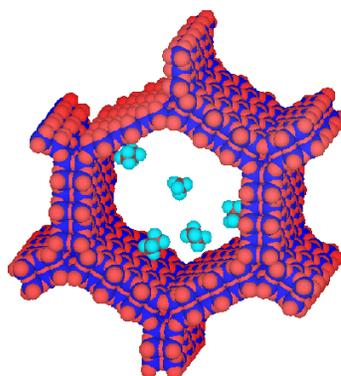


Figura 6. Moléculas etano y metano alojadas en los canales del MCM-41 ^[30].

En la figura 6, se muestra la imagen de un poro de MCM-41 simulado por computadora. Las esferas de color azul oscuro representan átomos de silicio, las de color rojo representan átomos de O, y las de color azul claro y marrón dentro del poro representan átomos de hidrógeno y de carbono respectivamente correspondientes a moléculas de etano y metano. El diámetro de poro representado es de 30Å.

III.6.1 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE SÓLIDOS MESOPOROSOS CON ORDENAMIENTO HEXAGONAL.

Los investigadores de la corporación Mobil ^[31,32], propusieron en 1992 un mecanismo de síntesis para explicar la formación de los tamices moleculares MCM-41 y Al-MCM-41 conocido como el mecanismo de “liquid crystal templating” (LTC), el cual es mostrado en la figura 5 y consiste en la formación de las micelas cilíndricas del surfactante, las cuales a su vez forman el arreglo hexagonal (H1), característico de los MCM-41 y posteriormente sobre estos arreglos tubulares se produce la condensación de los polímeros de sílice. Luego, el surfactante es removido del arreglo hexagonal mediante calcinación.

Si bien los materiales mesoporosos ordenados presentan buena accesibilidad gracias a su mayor tamaño de poro ^[32], su naturaleza amorfa reduce su estabilidad, capacidad de intercambio y acidez comparados con las zeolitas, lo cual ha limitado sus aplicaciones.



Mediante el uso de moléculas poliméricas autoensambladas en grandes superestructuras ha sido posible preparar sólidos con poros muy grandes, de varias decenas de nanómetros de diámetro. Un buen ejemplo de este tipo de materiales es la sílice SBA-15, que es una sílice mesoporosa con ordenamiento hexagonal cuyo diámetro de poro se ubica entre los 6 y 10nm. En su preparación se utilizan copolímeros en bloque como surfactantes ^[33].

Para la posterior funcionalización del sólido hay que prestar atención a la naturaleza del precursor inorgánico ^[4,8-9]. En particular, los alcóxidos metálicos son reactivos adecuados para la síntesis de numerosos sólidos nanoestructurados: **I)** debido a su alta pureza, **II)** que pueden hidrolizarse lentamente favoreciendo una interacción adecuada con plantillas y surfactantes y **III)** la gran variedad de tipos en los que se encuentran disponibles comercialmente. Pueden utilizarse alcóxidos metálicos sustituidos con grupos que sean de interés, esto es, organotrialcóxidos, en especial, alcoxisilanos, tales como: mercaptotrialcóxidos, aminotrialcóxidos o epoxialcoxisilanos.

Otro reto importante es la preparación de sólidos mesoporosos cristalinos. En este sentido, es interesante destacar la posibilidad de introducir mesoporosidad en sólidos microporosos como las zeolitas preparados con plantillas, mediante el uso de surfactantes ^[34]. Así, el tratamiento hidrotérmico de zeolitas convencionales en presencia de surfactantes (tales como los que se utilizan en la síntesis de MCM-41), permite la incorporación de mesoporosidad controlada en la estructura microporosa, lo que constituye un excelente ejemplo de material híbrido micro/mesoporoso. La presencia de micro y mesoporosidad en el mismo sólido ha demostrado ser una ventaja para numerosas aplicaciones, en especial para la catálisis de moléculas orgánicas voluminosas, lo que hasta ahora era una limitación de las zeolitas, debido a su reducido tamaño de poro.



III.6.2 ALÚMINOSILICATO MESOPOROSO AI-MCM-41.

La estructura del AI-MCM-41 posee canales uniformes y el diámetro de poro puede variarse sistemáticamente entre 1.5 y 10 nm mediante la elección adecuada del surfactante usado como agente plantilla, las condiciones de reacción y los materiales de partida empleados para la síntesis. El MCM-41 consiste en un arreglo hexagonal de poros unidimensionales de gran interés para la adsorción de varios gases y de gran aplicabilidad en técnicas de separación tales como cromatografía líquida de alta presión (HPLC) y cromatografía de fluidos supercríticos ^[35]. En general, el sólido AI-MCM-41 se prepara por tratamiento hidrotérmico de geles de aluminosilicatos o silicatos en presencia de sales de amonios cuaternarios como agente plantilla a temperaturas entre 100 y 200°C. Los materiales de partida más comúnmente usados son metasilicato de sodio, TEOS y Ludox AS-30 como fuentes de silicio y como fuentes de aluminio el aluminato de sodio o sulfato de aluminio. Actualmente, el tetraetilortosilicato (TEOS), libre de sodio y aluminio, es considerado la fuente de silicio más apropiada para la síntesis del AI-MCM-41 ^[35].

Algunas de las más recientes aplicaciones de éste material es su utilización como adsorbente en sistemas de almacenamiento de gas ^[4,36,37,38] o para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV), depurador de aguas residuales ^[31,36,37] y liberación controlada de fármacos.

El AI-MCM-41 no presenta un arreglo cristalino a largo alcance como se observa en los patrones de difracción de rayos X (figura 7b). A modo de ejemplo en la (figura 7a) se muestra el patrón de Rayos X de la zeolita A, la misma presenta un difractograma característico de una estructura cristalina mientras que el AI-MCM-41 presenta el aspecto característico de una estructura amorfa pero espacialmente organizada ^[31].

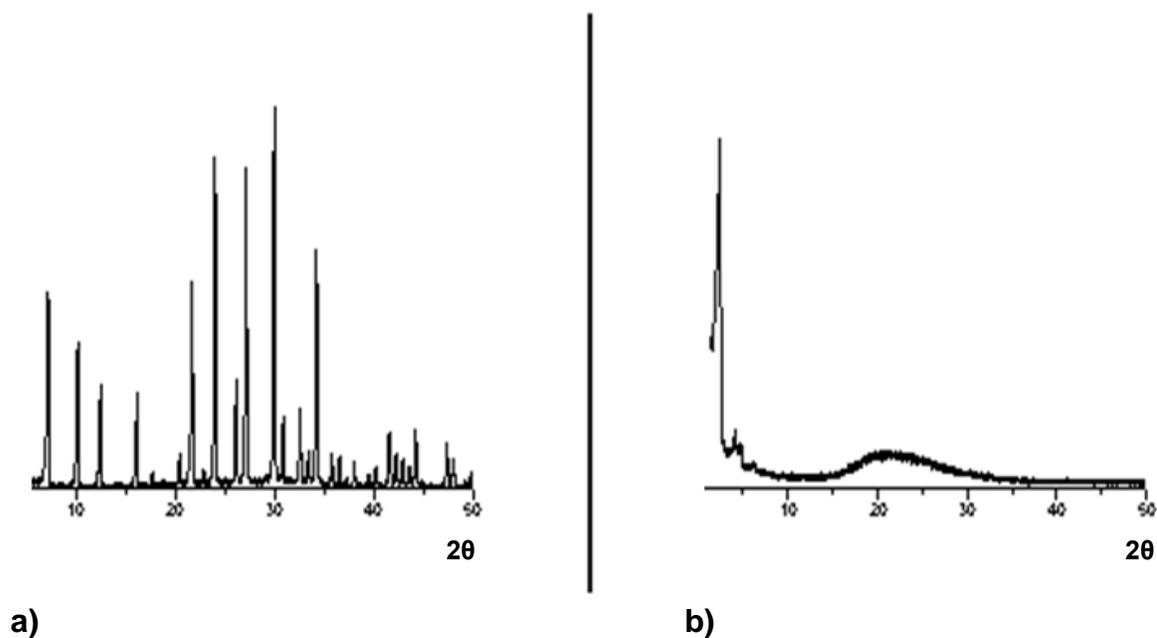


Figura 7. a) Difractograma de rayos X de la Zeolita A, **b)** Difractograma de rayos X AI-MCM-41.

En los últimos 15 años se han realizado varios estudios de síntesis de sólidos mesoporosos ordenados, entre los cuales se pueden mencionar:

Beck y Col. ^[31,32]: Proponen que en el mecanismo general para la formación de sílices mesoporosas de la familia M41S, la estructura directora primaria es el surfactante en agua en una fase llamada cristal líquido.

Stucky y Col ^[39]: realizaron dos trabajos entre 1993 y 1994, donde proponen un segundo mecanismo que establece un ensamble cooperativo, es decir, se logra una inducción a la formación de cilindros por parte del silicato en solución. Se tiene que los diversos factores que intervienen en la síntesis de los tamices moleculares MCM-41 vienen dados por la naturaleza del surfactante, incluyendo la longitud de la cadena, la concentración en solución acuosa, la relación molar Si/Surfactante, la adición de compuestos orgánicos auxiliares y las condiciones de reacción como; el orden de agregado de los reactivos, temperatura y velocidad de agitación.

Este modelo supone una transición desde la fase laminar hasta la fase hexagonal durante la síntesis del MCM-41, la cual se puede observar en la figura 8.

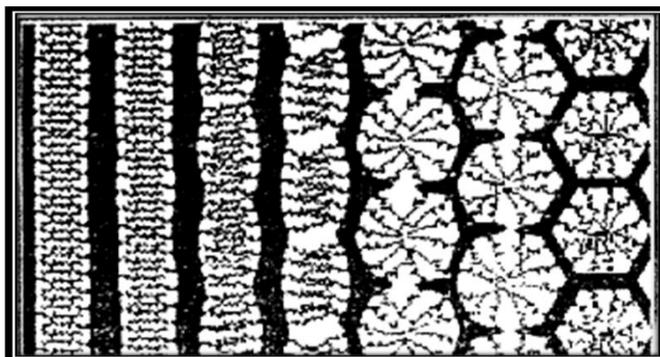


Figura 8. Diagrama esquemático del mecanismo propuesto por el Dr. Stucky, para la transformación de una fase laminar a una fase hexagonal, durante la formación del MCM-41.



En este mecanismo no es necesaria la presencia inicial de cilindros o arreglos hexagonales de micelas de surfactante. A medida que las especies inorgánicas ya unidas con el surfactante, se van condensando, comienzan a curvarse los arreglos micelares para disminuir la tensión superficial; éste mecanismo se basa en las interacciones electrostáticas entre las especies moleculares inorgánicas aniónicas y las moléculas de surfactante por lo que no es necesaria la organización previa del surfactante.

Davis y col. ^[40]: Sintetizaron y caracterizaron MCM-41 mediante difracción rayos X, adsorción y desorción de nitrógeno, análisis termogravimétrico, desorción de amoníaco a temperatura programada y RMN¹³C. Encontraron que la porción inorgánica del silicato MCM-41 se asemeja a la sílice amorfa o aluminosilicatos en lugar de tamices moleculares cristalinos en términos de la estructura local. El sólido MCM-41 (sílice pura) puede ser calentado a 850°C en aire seco y 800°C en aire con 8 Torr de vapor de agua antes de que colapse la estructura. Usando aluminato de sodio, el Al-MCM-41 puede ser preparado con una relación Si/Al = 29 sin formación de aluminio octaédrico. Basados en la desorción de amoníaco a temperatura programada se ha determinado que el Al-MCM-41 tiene una acidez similar a los aluminosilicatos amorfos.

Torres L y Col. ^[41]: estudiaron las condiciones de síntesis de sólidos con la topología del sólido mesoporoso MCM-41 con y sin Al en la estructura, encontrando que la adición de aluminio al gel de síntesis ejerce un efecto acelerador en la cristalización, además de generar acidez superficial, la cual aumenta con el contenido de aluminio. Un resultado importante, es la gran influencia que ejerce la velocidad de agitación del gel de síntesis en el sólido, obteniendo mejores resultados catalíticos y ordenamiento hexagonal a velocidades de agitación fuerte (>1500 rpm) para una relación Si/Al =50. Ajustando el pH del gel de síntesis a 11, se pudo lograr la síntesis de Al-MCM-41 en 12h de cristalización a 90°C. Por último, se determinó que el TEOS fue mejor fuente de silicio que el Ludox, ya que con este último se obtiene una sílice amorfa macroporosa



con características texturales de inferior calidad que la obtenida con TEOS como fuente de silicio.

Matthae y Col ^[42]: En 1998, realizan una serie de síntesis del Al-MCM-41 utilizando como surfactante C_n TMABr, donde $n = 8, 12, 14, 16, 18$, con diferentes temperaturas de cristalización entre 40 y 150°C, y variando el contenido del cotemplante (CTMAOH), entre 0 y 24.3 moles. Concluyen que las condiciones de síntesis óptimas para obtener la mejor distribución del tamaño de poro, junto con un buen diámetro de poro, son con C_{16} TMABr, a 90°C y con una relación de cotemplante/Si = 0.15.

Ribeiro Carrott ^[43]: Hizo una comparación de las propiedades estructurales del poro y actividad catalítica de Al-MCM-41. Las muestras de Al-MCM-41 se prepararon por síntesis directa a temperatura ambiente con TEOS e isopropóxido de aluminio, sulfato de aluminio o aluminato sódico, y con dos fuentes de sílice utilizando Ludox y aluminato sódico (en 100°C) o Cab-O-Sil y alúmina (en 100 y 150°C).

Las muestras preparadas a temperatura ambiente presentaron menor volumen de poros, pero mejor uniformidad del tamaño de poros que los preparados por un procedimiento hidrotermal a 377 K utilizando aluminato de sodio y sílice Ludox. Aunque el mejor material Al-MCM-41 con respecto a la regularidad estructural se obtuvo por síntesis hidrotermal a 377 K y 423 K utilizando alúmina y sílice-Cab O-Sil.

Saraji y col. ^[44]: En el 2000, utilizaron mezclas diferentes de agua, CTMABr, SiO_2 y TMAOH y lograron unificar diferentes métodos de síntesis para el MCM-41 en un diagrama de fases (figura 9) basado en la composición de la mezcla, donde se pueden obtener las tres fases que forman la familia M41S sin contaminaciones.

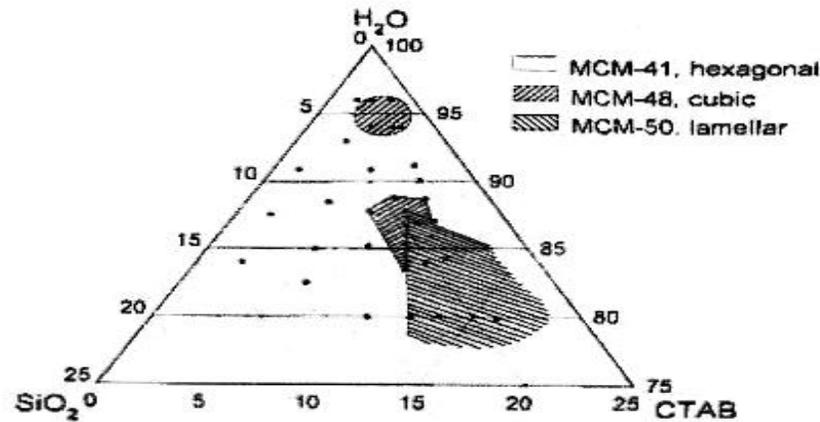


Figura 9. Diagrama de fases para la obtención de los materiales M41S.

D. Zhao y D. Goldfarb ^[45]: realizaron la síntesis de Manganosilicatos mesoporosos Mn-M41S y obtuvieron estructuras hexagonales Mn-MCM-41, cúbicas Mn-MCM-48, laminares Mn-MCM-L, a bajas concentraciones de surfactantes, con relación Si : Mn de 0.12:1. Ellos reportaron que la adición de iones Mn induce la formación de la fase cúbica a baja concentración de surfactante, empleando como fuente de silicio TEOS y silicato de sodio. La fase laminar fue inestable a la calcinación. El Mn-MCM-41 se obtuvo en rango de temperatura baja (21-100°C); pero no detectaron una fase precursora laminar para bajas concentraciones de surfactantes. El Mn-MCM-48 fue obtenido a altas temperaturas (100-120°C) y la fase laminar requirió temperaturas (>130°C) ó altas concentraciones de surfactante.

A una composición fija de gel de síntesis, ellos observaron que la estructura del material obtenido depende de la temperatura. Con el incremento de la temperatura se observó la siguiente secuencia de fases:

Hexagonal → Mezcla Hexagonal / Laminar → Cúbica → Laminar.

Indicando que la temperatura juega un rol importante en términos de la organización del “Templante” y la condensación de los grupos silanoles.



Cuando utilizaron TEOS como fuente de silicio, incrementando la concentración de NaOH y manteniendo la temperatura en (100°C) la secuencia obtenida fue:

Hexagonal → Laminar → Cúbica → Hexagonal.

Sin embargo cuando se utilizó Silicato de Sodio no se obtuvo la fase cúbica. El orden observado con el incremento de la concentración de NaOH es:

Hexagonal → Laminar

Los autores explicaron que esta diferencia puede deberse a la rápida velocidad de hidrólisis del silicato de sodio en comparación al TEOS, produciendo un aumento en la condensación de los silanoles y la formación de sílice amorfa que impide o inhibe la transformación a la fase cúbica. Los iones Mn debido a su gran movilidad no se encuentran localizados en las paredes inorgánicas sino dentro de los poros.

S. Kawi ^[46]: En su trabajo postula que la diferencia entre la síntesis de los materiales mesoporosos amorfos y microporosos cristalinos se debe al tipo de agente orgánico estructurante que se utilice. Cadenas largas ($\geq C_{12}$) inducen a la formación de micelas orientadas a la formación de la mesoestructura y cadenas cortas (C_1 - C_4) inducen a la formación del templante de las zeolitas microporosas cristalinas. En un estudio más detallado sobre los surfactantes utilizados, se tiene que con cadenas de (C_6) se obtiene un tipo de material tipo MFI mientras que con cadenas largas (C_{14} - C_{16}) se obtienen mesoporosos del tipo MCM-41, y una mezcla de fases se observa si se utiliza una mezcla consistente entre C_6 y C_{14} . Sus resultados muestran la transformación de CTA^+ -MCM-41 en un tipo de zeolita MFI que presenta supermicroporos uniformes en su estructura ($\sim 17\text{\AA}$). Emplearon silicato de sodio como fuente de silicio, una temperatura de 170°C y diferentes tiempos de cristalización (6, 12, 24, 72, 144 h).

Por difracción de rayos X se observó que el sólido obtenido a 170°C con un tiempo de cristalización de 6 horas poseía una morfología del tipo hexagonal MCM-41. El sólido obtenido bajo las mismas condiciones de temperatura y con un tiempo de cristalización



de 24 horas resultó en una fase laminar. El material obtenido con un tiempo de cristalización de 144 horas presentó una estructura tipo MFI que colapsa después de dos meses de sintetizada. Para una baja relación de surfactante/silicio se obtiene una mezcla de MFI y cristobalita.

C. Huiyong y col ^[47]: Sus trabajos están orientados a la síntesis de tamices moleculares micro-mesoporosos constituidos por canales mesoporosos paralelos periódicos de sílice que están conectados entre sí a través de paredes microporosas de zeolitas. En este trabajo ^[47], se presentó un estudio de la formación de un tamiz molecular tipo ZSM-5-MCM-41 mediante tecnología de modelado molecular para investigar la estructura a nivel atómico. El modelo teórico se comparó con un material combinado ZSM-5-MCM-41 obtenido por un proceso de cristalización en 2 etapas, basado en la polimerización de ZSM-5 confinado en el agente direccionador de la estructura MCM-41 y se eligió la radiación de microondas como método para la cristalización.

Los valores de área y volumen de poro reportados para la estructura modelo fueron más altos que los obtenidos en la síntesis real, debido a que la estructura simulada se basa en la arquitectura perfecta de la unidad ZSM-5, lo que hace que la estructura modelo contenga alta microporosidad.

La baja cristalinidad de la zeolita en el sólido combinado comparado con el modelo computacional, se atribuyó a que la pared de MCM41 es muy delgada, menos de 2 nm, y es difícil que el cristal de la zeolita crezca en un espacio tan pequeño. Proponen que las unidades básicas ($[\text{SiO}_4]$ o SBU) de ZSM-5 se introducen en la pared de los poros de MCM-41, y estas unidades básicas, que tienen diferentes tamaños y orientaciones al azar, no pueden ser detectados en difracción de rayos X.

Basándonos en las evidencias experimentales que muestran estos autores, no es posible concluir de manera definitiva si el sólido que confrontan con el modelo teórico



es realmente una zeolita meso estructurada, o si más bien es una mezcla de sílice amorfa con cierto grado de composición zeolítica.

Pedro Pérez y Col ^[48]: estudiaron la síntesis de zeolitas ZSM-5 a partir de geles aluminosilicatos, utilizando el surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio como plantilla para la formación de una estructura mesoporosa. El TEOS, Ludox y Gomasil fueron utilizados como fuente de silicio y el aluminato de sodio como fuente de aluminio. Encontraron que para los sólidos Al-MCM-41 se evidencia un ordenamiento hexagonal típico cuando la fuente de silicio es TEOS mientras que el LUDOX y GOMASIL no fueron efectivas para obtener materiales tipo Al-MCM-41. Un aumento en la temperatura mejoró el patrón de difracción de estos materiales, obteniéndose picos principales mejor definidos como consecuencia de la disposición más regular de los poros. Se percataron además que un aumento en el tiempo de cristalización mejora el ordenamiento del sólido.

Las fuentes de silicio LUDOX y GOMASIL son efectivas en la obtención de la fase ZSM-5. A ángulos bajos de difracción de rayos X no se observa la presencia de una fase hexagonal con un aumento en el tiempo de cristalización, sin embargo: un aumento en el tiempo de cristalización ayuda a la formación de la fase ZSM-5. Por otra parte un aumento de la temperatura de cristalización tiende a disminuir el ordenamiento hexagonal de los poros.

INTEVEP ^[49]: se desarrolló en Venezuela un sólido mesoporoso con ordenamiento de corto alcance que posee una potencial aplicación para reacciones de transformación química en productos derivados del petróleo. Este material es la sílice mesoporosa MM1. Esta, al igual que otras sílices de estructura desordenada, posee múltiples interconexiones en sus canales, característica que le aporta grandes ventajas en su uso como catalizador, ya que, a consecuencia de la interconectividad, el material posee un área más accesible para las moléculas.

Huo y col ^[50,51]: propusieron las rutas posibles y la nomenclatura para la interacción electrostática entre el tensoactivo y el precursor inorgánico. Los tensoactivos catiónicos se representan como S^+ , mientras los aniónicos como S^- . El precursor inorgánico catiónico es I^+ y el aniónico es I^- . La síntesis de los materiales que pertenecen a la familia M41S, involucra a los halogenuros de alquiltrimetilamonio en agua, los que se comportan como tensoactivos catiónicos (S^+), mientras que los precursores inorgánicos provenientes de una fuente de sílice (y debido a que el pH del sistema de síntesis es básico) se encuentran en forma aniónica (I^-), por lo tanto, la síntesis puede categorizarse como una trayectoria del tipo S^+I^- . Por extensión, las otras trayectorias de interacción electrostática posibles son S^-I^+ , $S^+X^-I^+$ (en donde X^- es el contraión), y $S^-M^+I^-$ (en donde M^+ es el catión metálico). Este sistema de clasificación es útil especialmente cuando se consideran otros tipos de interacciones orgánicas e inorgánicas. Las trayectorias de síntesis de los materiales de sílice de acuerdo al tipo de surfactante que se utilice se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 2. Características de diferentes estructuras mesoporosas ^[52].

Material	Estructura	Mecanismo	Tipo de poro
FSM-16	hexagonal plana	a partir de kanemita	canales
MCM-41	hexagonal plana	$S^+ I^-$	canales
MCM-48	cúbica bicontinua	$S^+ I^-$	canales
MCM-50	laminar	$S^+ I^-$	bicapa
HMS	hexagonal desordenada	$S^0 I^0$	canales
MSU	hexagonal desordenada	$N^0 I^0$	canales
KIT-1	3D desordenada	$S^+ I^-$	canales
SBA-1	cúbica	$S^+ X^- I^+$	2 cavidades
SBA-2	hexagonal 3D	$S^+ I^-$ geminal	cavidades/canales
SBA-3	hexagonal plana	$S^+ X^- I^+$	canales
SBA-6	hexagonal 3D	$S^+ I^-$	2 cavidades
SBA-8	rómbica	$S^+ I^-$ geminal	?
SBA-11	cúbica	$N^0 H^+ X^- I^+$?
SBA-12	hexagonal 3D	$N^0 H^+ X^- I^+$	cavidades/canales
SBA-14	Cúbica	$N^0 H^+ X^- I^+$?
SBA-15	hexagonal plana	$N^0 H^+ X^- I^+$	canales
SBA-16	cúbica 3D	$N^0 H^+ X^- I^+$	cavidades/canales
FDU-1	cúbica 3D	$N^0 H^+ X^- I^+$	cavidades/canales
FDU-2	cúbica 3D	$N^0 H^+ X^- I^+$	cavidades/canales
FDU-12	cúbica 3D	$N^0 H^+ X^- I^+$	cavidades/canales
FDU-5	cúbica bicontinua	$N^0 H^+ X^- I^+$	cavidades/canales
AMS	varias	$S^- I^+$	varias cavidades

En la figura 10 se presenta un diagrama binario de fases del CTABr en un solvente polar (agua), en el cual se observa que manteniendo una de las dos variables fija, la temperatura ó la concentración de surfactante, ocurren transiciones de fase.

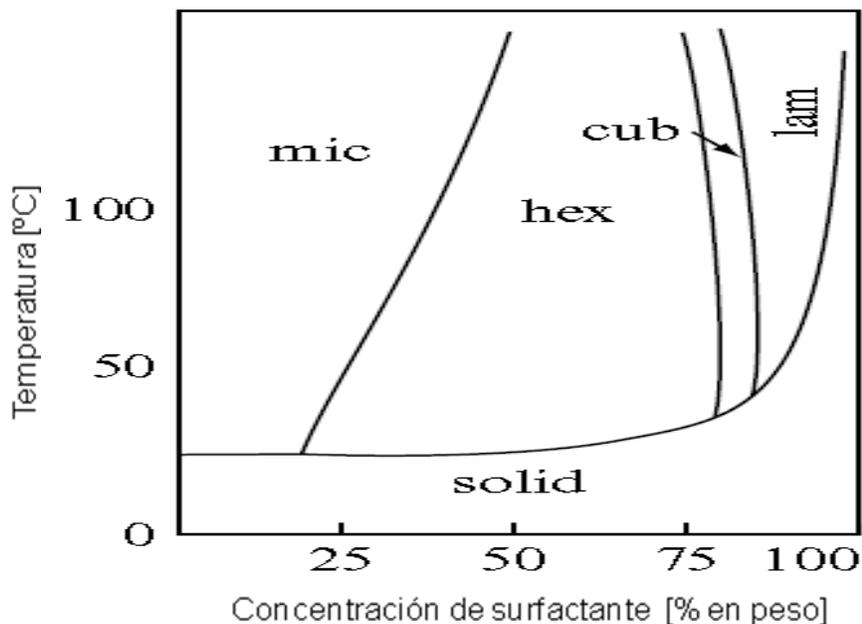


Figura 10. Diagrama binario de fases del CTABr en un solvente polar (agua) ^[53].

H.G.M. Edwards y col ^[54]: sus trabajos están orientados en la síntesis de materiales mesoporosos y concluyeron que puede variarse el diámetro de poro del material final ajustando las condiciones de síntesis, en especial la temperatura y el tiempo de cristalización, pudiéndose obtener materiales ordenados con poros entre 2 y 5 nm.



IV. Técnicas de Caracterización de sólidos.

Los sólidos fueron caracterizados por las siguientes técnicas:

IV.1 Determinación de las propiedades texturales.

Área específica:

Esta técnica se basa en la adsorción física de gases inertes, como por ejemplo el nitrógeno, donde no ocurre ninguna interacción de orden químico. Esta técnica consiste en medir la cantidad de gas necesario para formar una monocapa de moléculas fisisorbidas. El área (S) es determinada por la ecuación (1) donde V_m es el volumen de la monocapa y m es el peso de adsorbente sólido. La siguiente ecuación es válida para las condiciones de presión y temperatura estándares.

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = 4.35 \times V_m / m \quad (1)$$

Actualmente existen equipos automatizados que realizan las medidas de área trabajando de acuerdo a la teoría de BET, en estos equipos se realiza la lectura directa del área superficial en unidades de m^2 , y posteriormente este valor es dividido entre la masa seca del sólido usado en la determinación, obteniendo el área específica en unidades de $\text{m}^2\text{/g}$.

Otras de las aplicaciones o parámetros que se pueden determinar mediante las isotermas de adsorción, es el volumen de poro y la distribución del tamaño de poro empleando las ecuaciones correspondientes.



IV.2 Isotermas de adsorción.

Una isoterma de adsorción o desorción es una medida de la cantidad molar de gas “n” o volumen estándar (V_a) adsorbida o desorbida a una temperatura constante T, por una superficie sólida inicialmente limpia, como una función de la presión del gas. Comúnmente la prueba se realiza a temperatura criogénica, como lo es la temperatura normal de ebullición del nitrógeno (77.35 K a presión atmosférica).

Las isotermas de adsorción siguen generalmente una de seis formas según lo establece la IUPAC.

- Isoterma de tipo I: son características de adsorbentes que poseen microporos o poros muy pequeños.
- Isotermas de tipo II y IV: son indicativas de adsorbentes no porosos o adsorbentes que presentan poros relativamente grandes (mesoporos y macroporos). En la isoterma tipo IV que se muestra en la figura 11, se observa un aumento rápido del volumen de gas adsorbido (V_a) en la zona intermedia de presión relativa y un ciclo de histéresis ancho el cual implica que la desorción no ocurre por la misma vía de la adsorción; este comportamiento es típico de materiales mesoporosos y macroporosos. Mientras más pronunciado sea el ancho del ciclo de histéresis mayor será la diferencia entre el proceso de evaporación y el de condensación; procesos que se dan como consecuencia del aumento de las fuerzas atractivas que sufren las moléculas de adsorbato encerradas en las paredes de un poro.
- Isotermas tipo III y V: aparecen bajo condiciones donde las moléculas adsorbidas tienen mayor afinidad entre ellas mismas que las que tiene por el adsorbente.
- Isotermas tipo VI: Se conoce también como isoterma “tipo escalonada” y representa a sólidos no porosos con una superficie bien uniforme. La adsorción en este caso se ve incrementada por la interacción entre la molécula del adsorbato y la superficie del adsorbente.

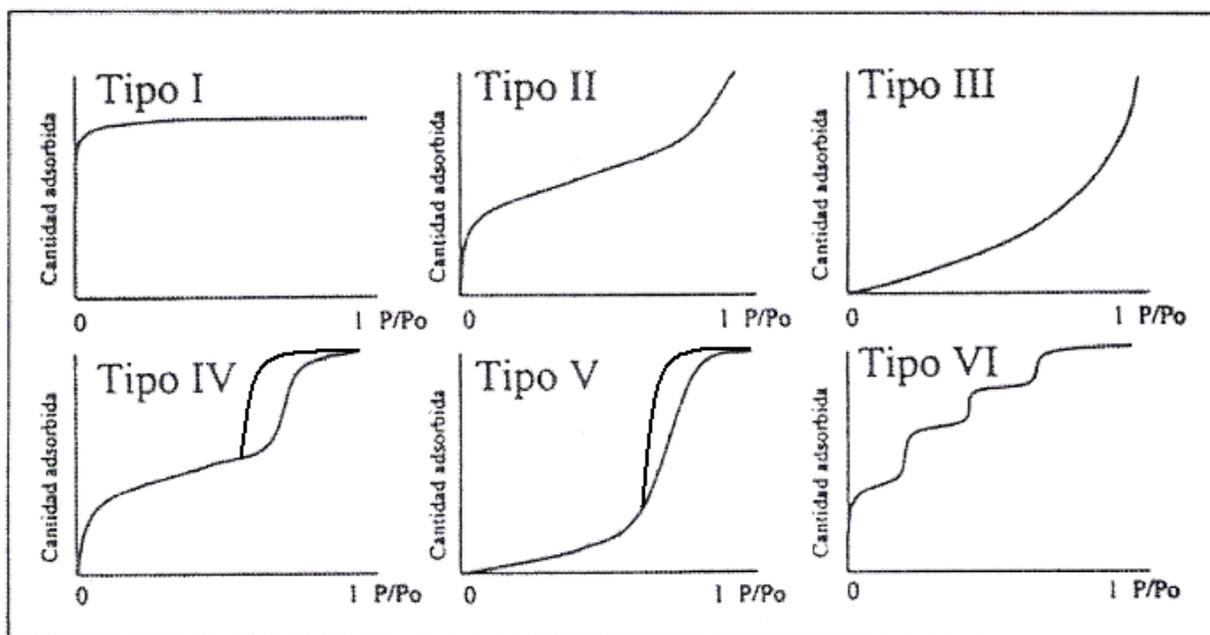


Figura 11. Clasificación de las Isotermas de adsorción ^[55].

La mayoría de las isotermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC. Las isotermas tipo H_1 , H_2 y H_3 fueron propuestas por primera vez por de Boer como isotermas tipo A, E y B respectivamente (figura 12). La H_1 presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H_2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado. La tipo H_3 y H_4 no presentan un plateau a presiones altas, por lo que a veces es difícil determinar la rama de desorción.

Cada una de estas isotermas está asociada con una o varias estructuras porosas, por ejemplo la isoterma H_1 es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílica gels) producen la tipo H_2 .

Los lazos tipo H_3 y H_4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (slit-shaped), como lo son las arcillas piraleadas. La tipo H_4 también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poro está en el rango de los microporos. En efecto, la geometría y el tamaño de los poros afectan la forma de la isoterma. En la figura 12 se muestra la clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.

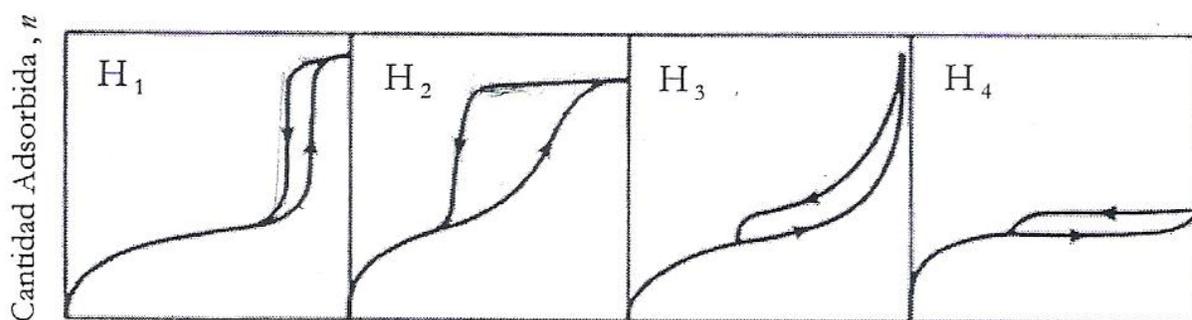


Figura 12. Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC [55].

Para caracterizar la distribución de mesoporos del adsorbente es necesario que se combine una función que relacione el tamaño de poro con la presión de condensación crítica. La función de correlación más usada es la ecuación de Kelvin para poros cilíndricos, la cual es descrita en la ecuación (2).

$$\ln(P^*/P_0) = -((2Y v \cos(\theta)) / RT r_m) \quad (2)$$

Donde:

P: Presión crítica de condensación; Y: Tensión superficial del líquido; V: Volumen molar del adsorbato condensado; θ : Angulo de contacto entre el sólido y la fase condensada (se tomó $\theta = 0$ cuando el adsorbato es nitrógeno, así $\cos(\theta) = 1$); r_m : Radio medio de curvatura del menisco del líquido; P^*/P_0 : Presión critica relativa; R: constante universal de los gases; T: temperatura absoluta.



El radio del poro (r) determina si la condensación puede o no llevarse a cabo a una presión relativa dada. En isotermas de adsorción con histéresis, el radio de poro medido durante la adsorción corresponderá al diámetro de la cavidad; mientras que el medido durante la desorción corresponde al diámetro de entrada del poro.

El procedimiento para calcular la distribución de tamaños de poros usando la ecuación de Kelvin, comprende un vaciado imaginario por etapas del condensado adsorbido, al disminuir la presión relativa. El método de cálculo seguido generalmente es el descrito por Barret, Joyner y Halenda, llamado método BJH. Los equipos modernos para la determinación de propiedades texturales, disponen de software adecuados para la aplicación de este método.

IV.3 Difracción de rayos X.

Es una técnica considerada imprescindible en la ciencia de los materiales. En la mayoría de los casos es posible obtener un patrón característico de rayos X de una sustancia, lo que constituye su huella distintiva, permitiendo la identificación en su estado puro o como parte de una mezcla. Debido a que cada sustancia presenta un patrón de difracción único, puede hallarse una coincidencia exacta entre el patrón de difracción de una sustancia desconocida y una conocida tomada como patrón. La relación de los patrones de DRX de las muestras sintetizadas con los patrones reportados, se hace por comparación de los ángulos 2θ de las líneas de difracción observadas, o bien por comparación de las distancias interplanares d , calculadas de acuerdo a la ecuación:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\phi} \quad (3)$$

donde d es la distancia interplanar y λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de difracción y n el número de línea de difracción considerada. Para una simetría

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

$$a_o = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

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:

$$a_o = t + d_p \quad (5)$$

Donde d_p es el diámetro de poro determinado a partir de las isotermas de adsorción como puede apreciarse en la (figura 13). En general, la ecuación (5) 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.

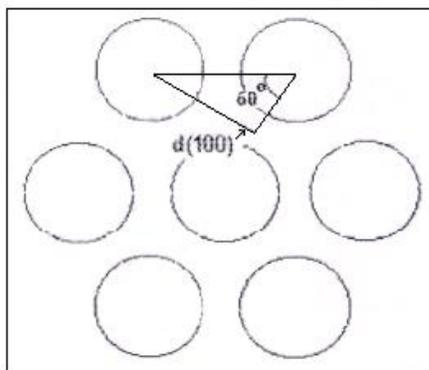


Figura 13. Geometría para un arreglo hexagonal de poros ^[56].



IV.4 Análisis Termogravimétrico (TGA-DTA)

El análisis térmico permite la identificación, control de pureza y estabilidad de los materiales, ya que las transiciones de estado ocurren a temperaturas características para cada una de ellos ^[57]. El análisis termogravimétrico, TGA, registra la masa de la muestra en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento, mediante el empleo de una termobalanza. Incluye programas de calentamiento dinámico o de temperatura fija (proceso isotérmico).

La muestra es colocada en un porta muestra, que está constituido de materiales como (Al, Cu, Pt, etc) u óxidos refractarios (alúminas, cerámicas, etc). La atmósfera o gases empleados pueden ser reactivos (O_2 , H_2 , H_2S , NH_3 , etc), es decir, pueden reaccionar con el material, o no reactivos (N_2 , Ar, He, etc) en ambos casos el tratamiento térmico induce un cambio en el material tratado y el mismo se puede representar gráficamente.

El conjunto de un sistema termogravimétrico, está constituido por los elementos propios de una microbalanza. Son capaces de detectar variaciones de masa del orden de 10^{-6} - 10^{-8} g con precisiones cercanas al 1%.

Dado que el Análisis Termogravimétrico no identifica específicamente los productos de reacción, pueden analizarse los gases desprendidos con metodologías apropiadas por ejemplo un cuadrupolo de masas. El Análisis Térmico Diferencial (DTA) mide la diferencia de temperatura entre la muestra en ensayo y una referencia inerte, ambas calentadas bajo las mismas condiciones, y nos permite observar cambios energéticos en la muestra, tales como cambios de estado, transiciones vítreas, de fase etc.



IV.5 Microscopía electrónica de transmisión.

La microscopía electrónica es utilizada para la caracterización de la forma y estructura de sólidos catalíticos. Se basa en la interacción de un haz de electrones con la muestra. Dentro de la microscopía electrónica pueden destacarse dos tipos básicos, microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

En la microscopía electrónica de transmisión los electrones que traspasan la muestra son recogidos en la pantalla de observación o en una placa fotográfica, las muestras deben cumplir algunos requisitos antes de ser observadas en un microscopio electrónico de transmisión:

- Estabilidad a la radiación del haz y a las bajas presiones existentes en el microscopio.
- Tener un espesor apropiado (menor de 500 nm), para ser atravesadas por el haz de electrones.
- Poseer suficiente contraste que permita ver detalles.

Las muestras deben cumplir un protocolo de preparación antes de ser introducidas al microscopio, deben depositarse sobre un soporte, que consiste en una rejilla (2 o 3 nm de diámetro) de Cu, C, Au o Ni, recubiertas de una película transparente a los electrones (colodión o formvar).

Existen muchas maneras de preparar la muestra para su observación por MET, la empleada en este trabajo es la dispersión por ultrasonido que consiste en dispersar la muestra, que está en forma de polvo en un líquido que no interfiera con la muestra como agua, etanol. Posteriormente se lleva a un equipo de ultrasonido por unos cinco minutos, se deja reposar y se coloca una gota de la suspensión obtenida sobre una rejilla soporte para su observación ^[56].



V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

V.1 Reactivos empleados en la síntesis de los sólidos Al-MCM-41.

- CTABr = Bromuro de Cetiltrimetilamonio $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, PM (peso molecular) = 364.46 g/mol, m.p > 230 °C.
- TEOS = Tetraetilortosilicato $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, d = 0.933, PM = 208.33 g/mol, b.p = 167°C, f.p = 48 °C, 98% pureza.
- NaOH = Hidróxido de sodio, PM = 39.99 g/mol, m.p = 318°C, d = 2.130, 97% de pureza.
- H₂O = Agua destilada.
- NaAlO₂ = Aluminato de sodio, composición 49.1%Al₂O₃; 27.2%Na₂O; 23.7%H₂O.
- Na₂Si₃O₇ = silicato de sodio, composición 29.64%SiO₂; 9.32%Na₂O; 62%H₂O d = 1.4, PM = 242.23 g/mol.

V.2 Preparación del Al-MCM-41 empleando TEOS como fuente de silicio.

Se preparó siguiendo el procedimiento de síntesis empleado por Pedro Pérez y colaboradores ^[48,58], modificando el paso de añadido del surfactante.

Composición molar del gel se síntesis:

SiO₂/Al₂O₃ : 70 ; H₂O/SiO₂ : 132 ; Na₂O/SiO₂ : 0.27 ; CTABr/SiO₂ : 0.12.

Para la síntesis de los sólidos Al-MCM-41 se pesó y se disolvió una cierta cantidad de NaOH_(s) en H₂O destilada a temperatura ambiente con agitación magnética (Solución A). Luego se disolvió la cantidad apropiada de aluminato de sodio en un cierto volumen de H₂O destilada para obtener una relación SiO₂/Al₂O₃ = 70; ésta solución homogénea se añadió a la solución A. Se agregó una cantidad de H₂O a la mezcla anterior manteniendo la agitación constante y posteriormente se añadió gota a gota el TEOS ó silicato de sodio (fuente de silicio) a la mezcla y se agitó por 1 hora.



Simultáneamente se preparó una solución del surfactante disolviéndolo en H₂O, el surfactante disuelto se añadió a la mezcla anterior 1 hora después de la adición de TEOS y el conjunto permaneció en agitación durante 1 hora más.

La mezcla se transfirió a una funda de teflón y se colocó dentro de un Reactor Parr a presión autógena donde se varió las temperaturas de trabajo: 150°C, 170°C y 190°C. Los tiempos de cristalización hidrotérmica fueron de 6, 12, 18, 24, 30, 36, 48 y 72 horas.

El sólido resultante se separó por filtración, seguido de lavados repetidos con agua destilada hasta la obtención de un pH neutro. Posteriormente, se colocó el sólido en una estufa a 70°C por 24 horas. Finalmente el sólido se calcinó en dos etapas, la primera en un reactor tubular con N₂ a 1°C/min desde temperatura ambiente hasta 250°C por 3 horas y la segunda en una mufla con aire desde temperatura ambiente hasta 550°C a 1°C/min durante 8 horas para la eliminación del surfactante.

A continuación se presenta un esquema de la secuencia de pasos de la síntesis realizada (figura 14-1 y 14-2):

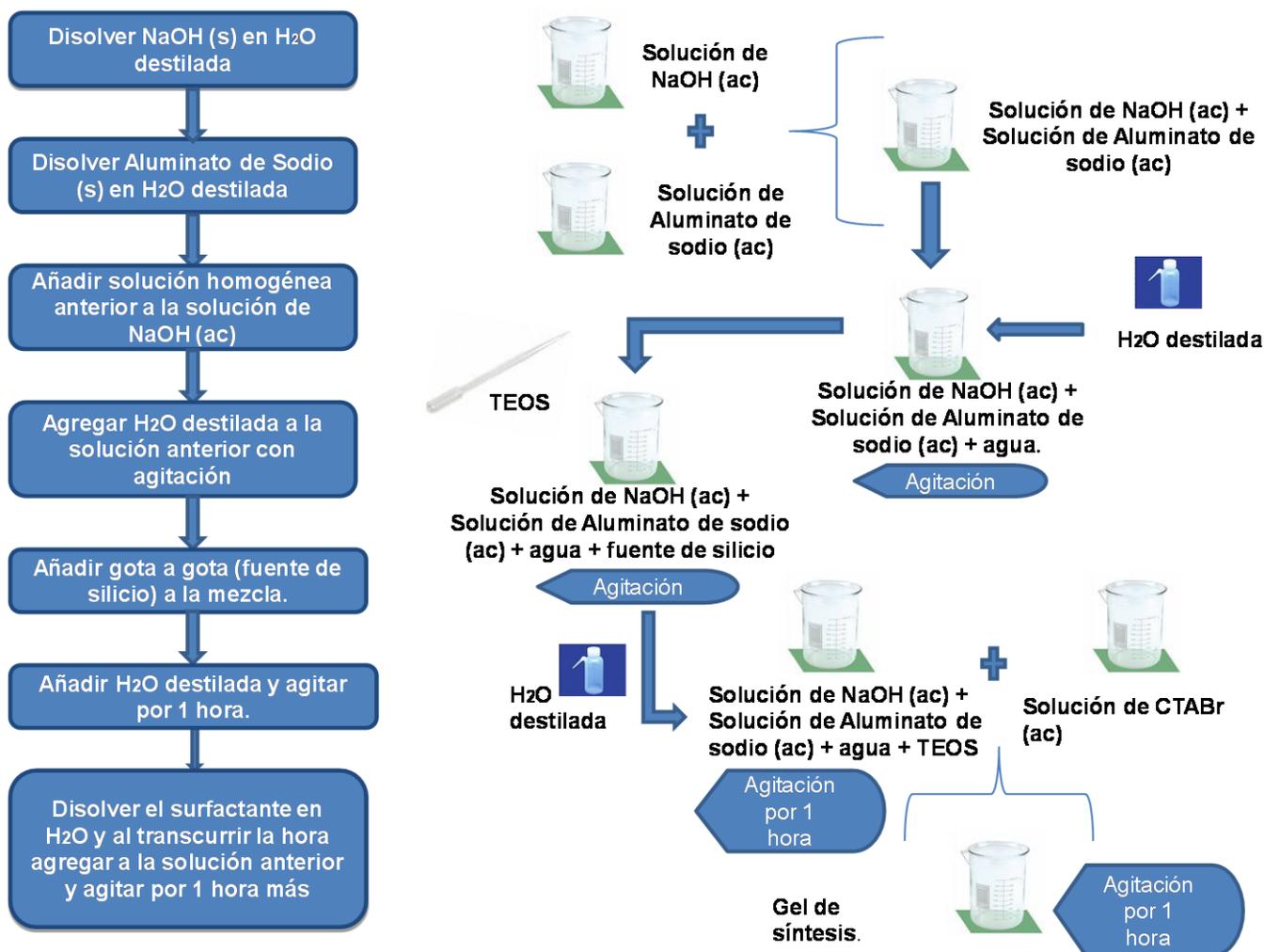


Figura 14-1. Esquema de preparación del AI-MCM-41. Formación del gel de síntesis.

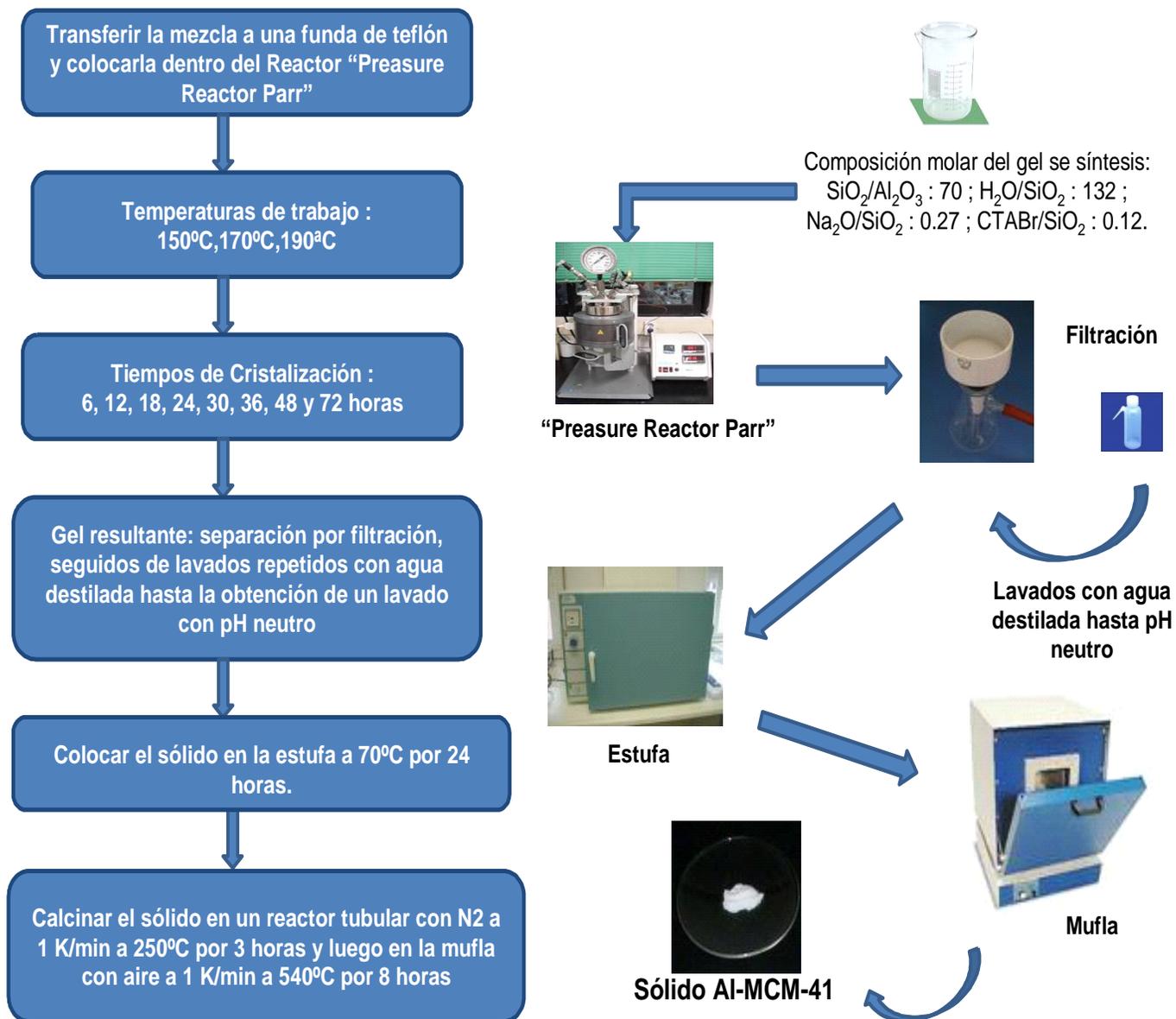


Figura 14-2. Esquema de preparación del AI-MCM-41. Tratamiento hidrotermal y secado-calcinación del sólido.



VI. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Tabla 3. Resumen de los sólidos sintetizados con TEOS.

Muestra	Temperatura de Cristalización [°C]	Tiempo de Cristalización [h]
AI-MCM-41 150-6	150	6
AI-MCM-41 170-6	170	
AI-MCM-41 190-6	190	
AI-MCM-41 150-12	150	12
AI-MCM-41 170-12	170	
AI-MCM-41 190-12	190	
AI-MCM-41 150-18	150	18
AI-MCM-41 170-18	170	
AI-MCM-41 190-18	190	
AI-MCM-41 150-24	150	24
AI-MCM-41 170-24	170	
AI-MCM-41 190-24	190	
AI-MCM-41 150-30	150	30
AI-MCM-41 170-30	170	
AI-MCM-41 190-30	190	
AI-MCM-41 150-36	150	36
AI-MCM-41 170-36	170	
AI-MCM-41 190-36	190	
AI-MCM-41 150-48	150	48
AI-MCM-41 170-48	170	
AI-MCM-41 190-48	190	
AI-MCM-41 150-72	150	72
AI-MCM-41 170-72	170	
AI-MCM-41 190-72	190	

VI.1 Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades texturales de los sólidos sintetizados con TEOS.

En la figura 15 se muestran las isothermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para los sólidos sintetizados a 150°C empleando TEOS con tiempos de cristalización entre 6 y 72 horas.

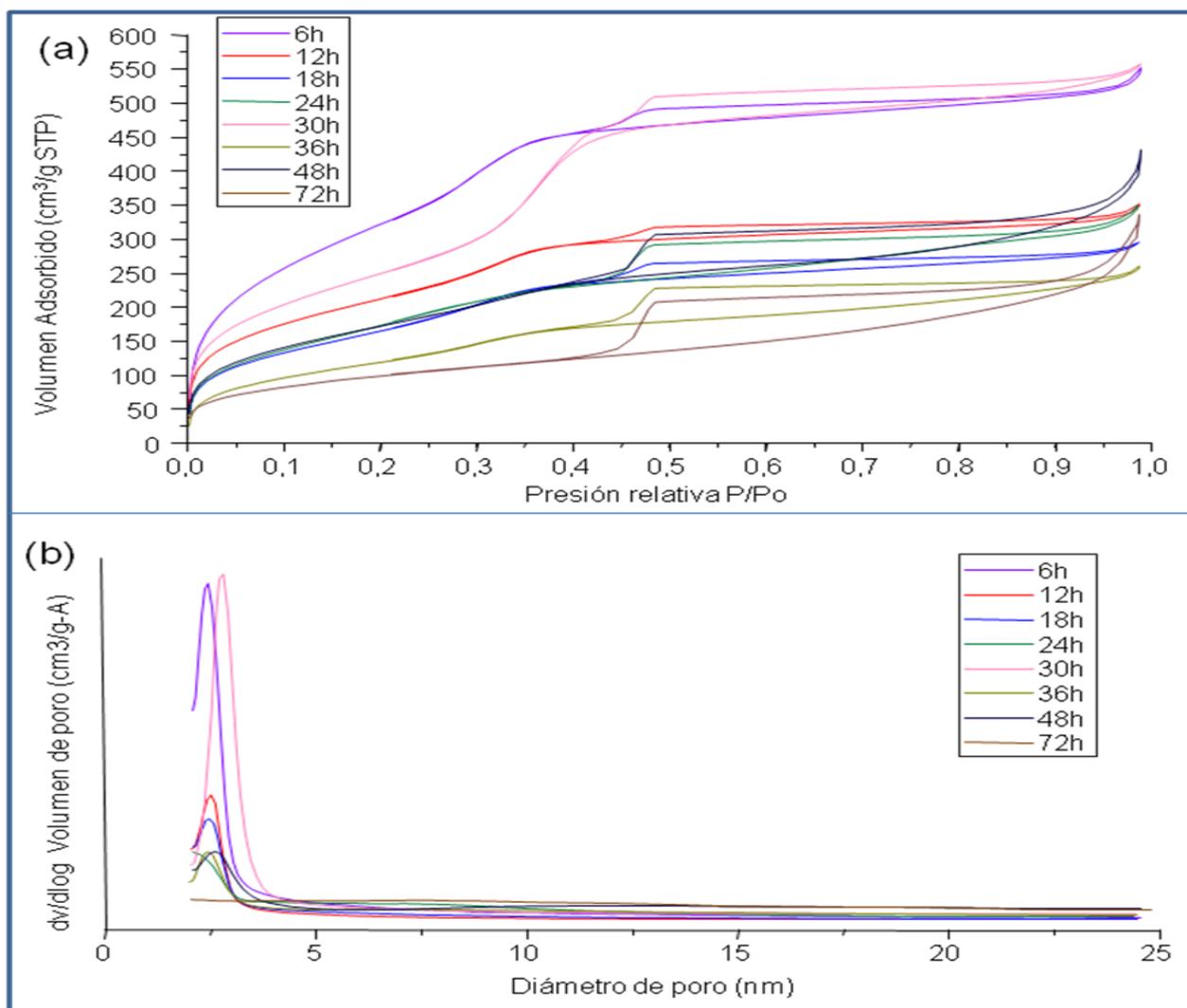


Figura 15. Isothermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro (b) para los sólidos sintetizados a una temperatura de 150°C empleando TEOS como fuente de silicio.



Para los sólidos sintetizados a 150°C obtenidos entre las 6 y 48 horas se observa un punto de inflexión característico de sólidos mesoporosos a presiones relativas entre 0.3 y 0.4 aproximadamente, así mismo se nota un ciclo de histéresis el cual se asocia normalmente con la condensación capilar del N₂ en la estructura de los mesoporos. La forma de la curva permite clasificar las isothermas como tipo IV según la IUPAC. A las 30 horas se observa una isoterma mucho más definida y parecida a la de materiales MCM-41 [48] y su distribución de tamaños de poro al igual que el sólido sintetizado a las 6 horas son más estrechas que las otras de la serie, como puede notarse en la figura 15b.

A medida que aumenta el tiempo de cristalización de 6 a 72 horas excluyendo la de 30 horas, se observa un punto de inflexión menos definido y un corrimiento de los mismos a presiones relativas mayores, debido a la formación de mesoporos de tamaño no uniforme como se puede observar en la figura 15b.

Para la isoterma del sólido sintetizado a las 72 horas, se observa la ausencia de un punto de inflexión, debido a la ausencia de mesoporosidad como se puede notar en la figura 15b. La falta de mesoporosidad sugiere que la histéresis puede ser atribuida a un fenómeno de adsorción interpartícula.

En la figura 16 se presentan las isothermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para los sólidos sintetizados a 170°C empleando TEOS con tiempos de cristalización entre 6 y 72 horas.

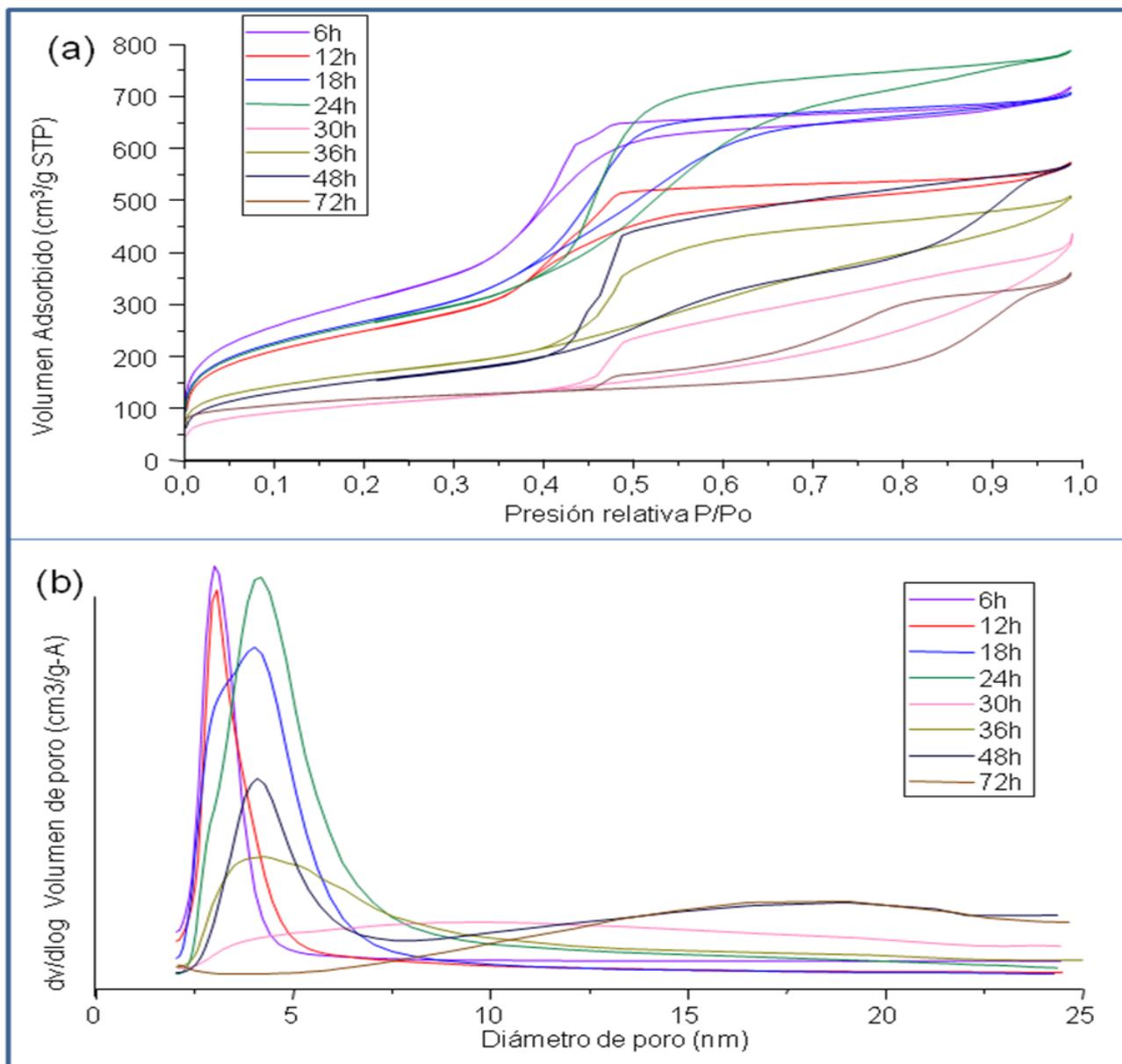


Figura 16. Isothermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro (b) para los sólidos sintetizados a una temperatura de 170°C empleando TEOS como fuente de silicio.



Para los sólidos sintetizados a 170°C entre las 6 y 24 horas se observa a presiones relativas entre 0.3 y 0.4 aproximadamente, un punto de inflexión característico de sólidos mesoporosos que disminuye su intensidad a medida que aumenta el tiempo de cristalización así mismo se nota la presencia de histéresis característica de poros de tamaños uniformes. La forma de las isothermas hace que las mismas se clasifiquen como tipo IV según la IUPAC.

Una distribución de tamaño de poro más estrecha es observada para los sólidos con tiempo de cristalización de 6 y 12 horas en comparación con las otras de la serie, ésta distribución se hace más amplia a medida que aumenta el tiempo de cristalización como se observa en la figura 16b. Una distribución de tamaño de poros muy próximos es observada para el sólido sintetizado a las 18 horas. Toda la serie muestra una distribución de tamaños de poro más amplia que la obtenida para los sólidos sintetizados a 150°C (figura 15b), esto se atribuye a la formación de mesoporos de gran tamaño.

Sin embargo, para las isothermas de los sólidos sintetizados entre las 30 y 72 horas se observa una pérdida total del punto de inflexión debido a la pérdida de mesoporosidad como se observa en la figura 16b, así mismo se nota la presencia de histéresis características de poros formados por dos láminas paralelas. La forma de las isothermas y la adsorción de gas a presiones relativas bajas permiten clasificar éstas isothermas como una combinación entre una isoterma tipo I y tipo IV. La histéresis puede ser atribuida a un fenómeno de adsorción interpartícula.

En la figura 17 se muestran las isothermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para los sólidos sintetizados a 190°C empleando TEOS con tiempos de cristalización entre 6 y 72 horas.

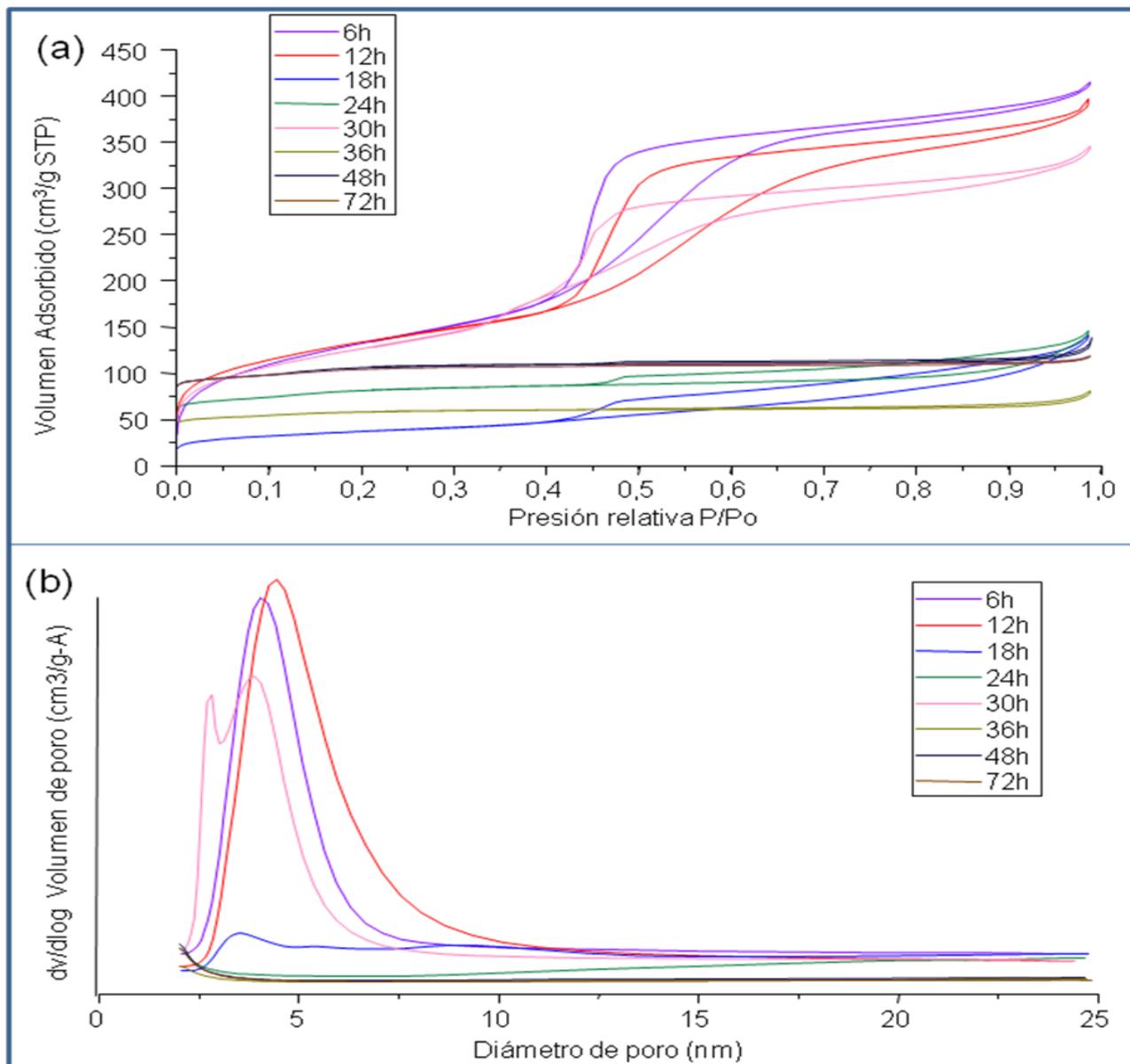


Figura 17. Isothermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro (b) para los sólidos sintetizados a una temperatura de 190°C empleando TEOS como fuente de silicio.



Para los sólidos sintetizados a 190°C a las 6, 12 y 30 horas se observa a presiones relativas entre 0.3 y 0.4 aproximadamente, y un punto de inflexión y ciclo de histéresis característico de sólidos mesoporosos. Éstas isotermas pueden clasificarse como tipo IV. La forma de éstas isotermas se asemejan a las obtenidas a 170°C con tiempos de cristalización entre 6 y 24 horas.

Una distribución amplia de tamaños de poro es observada para la síntesis de 6 y 12 horas. A tiempos mayores de cristalización no se observa una distribución definida en el rango de tamaños de poros estudiados.

Para el sólido sintetizado a las 18 horas, se observa una disminución notable en la distribución mesoporosa. La adsorción a presiones relativas bajas indica la presencia de microporos, por lo que puede clasificarse como una combinación entre tipo I y tipo IV.

Para los sólidos con tiempos de cristalización de 24-72 horas se observa una isoterma tipo I característica de materiales microporosos, la distribución de tamaño de poros figura 17b, muestra ausencia de poros en la región de mesoporos.

A ésta temperatura, un aumento en el tiempo de cristalización de 6 a 30 horas no favorece una distribución de poros uniforme. Además se puede apreciar una distribución bimodal de tamaños de poro para el sólido sintetizado a las 30 horas.



En general, para las temperaturas estudiadas al mantener un tiempo de cristalización fijo entre 6 y 12 horas, un aumento en la temperatura no produjo cambios importantes en la forma de las isothermas, siendo de tipo IV como se espera para un material Al-MCM-41, también se evidencia una distribución mesoporosa que se hace más amplia a medida que aumenta la temperatura.

Para la serie de isothermas obtenidas a las 30 horas, al variar la temperatura de cristalización de 150 a 190°C, se producen cambios importantes en la forma de las isothermas, a bajas temperaturas se evidencia una distribución mesoporosa estrecha que se pierde completamente a 170°C, a 190°C se observa una distribución bimodal de mesoporos (figura 17b).

A tiempos de cristalización intermedios 18 y 24 horas se observa que al aumentar la temperatura de 150 a 170°C se obtienen isothermas típicas de un material Al-MCM-41. Un aumento de la temperatura de 170°C a 190°C modifica drásticamente la forma de la isoterma e incrementa la heterogeneidad de la distribución porosa.

A tiempos de cristalización altos 36, 48 y 72 horas un aumento en la temperatura de cristalización de 150 a 190°C conduce a la obtención de isothermas tipo I características de sólidos microporosos.



Tabla 4: Resumen de los sólidos sintetizados con silicato de sodio.

Muestra	Temperatura de Cristalización [°C]	Tiempo de Cristalización [h]
AI-MCM-41 150-6 S	150	6
AI-MCM-41 170-6 S	170	
AI-MCM-41 190-6 S	190	
AI-MCM-41 150-12 S	150	12
AI-MCM-41 170-12 S	170	
AI-MCM-41 190-12 S	190	
AI-MCM-41 150-18 S	150	18
AI-MCM-41 170-18 S	170	
AI-MCM-41 190-18 S	190	
AI-MCM-41 150-24 S	150	24
AI-MCM-41 170-24 S	170	
AI-MCM-41 190-24 S	190	
AI-MCM-41 150-30 S	150	30
AI-MCM-41 170-30 S	170	
AI-MCM-41 190-30 S	190	
AI-MCM-41 150-36 S	150	26
AI-MCM-41 170-36 S	170	
AI-MCM-41 190-36 S	190	
AI-MCM-41 150-48 S	150	48
AI-MCM-41 170-48 S	170	
AI-MCM-41 190-48 S	190	
AI-MCM-41 150-72 S	150	72
AI-MCM-41 170-72 S	170	
AI-MCM-41 190-72 S	190	

VI.2 Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades texturales de los sólidos sintetizados con silicato de sodio.

En la figura 18 se presentan las isothermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para los sólidos sintetizados a 150°C empleando silicato de sodio con tiempos de cristalización entre 6 y 72 horas.

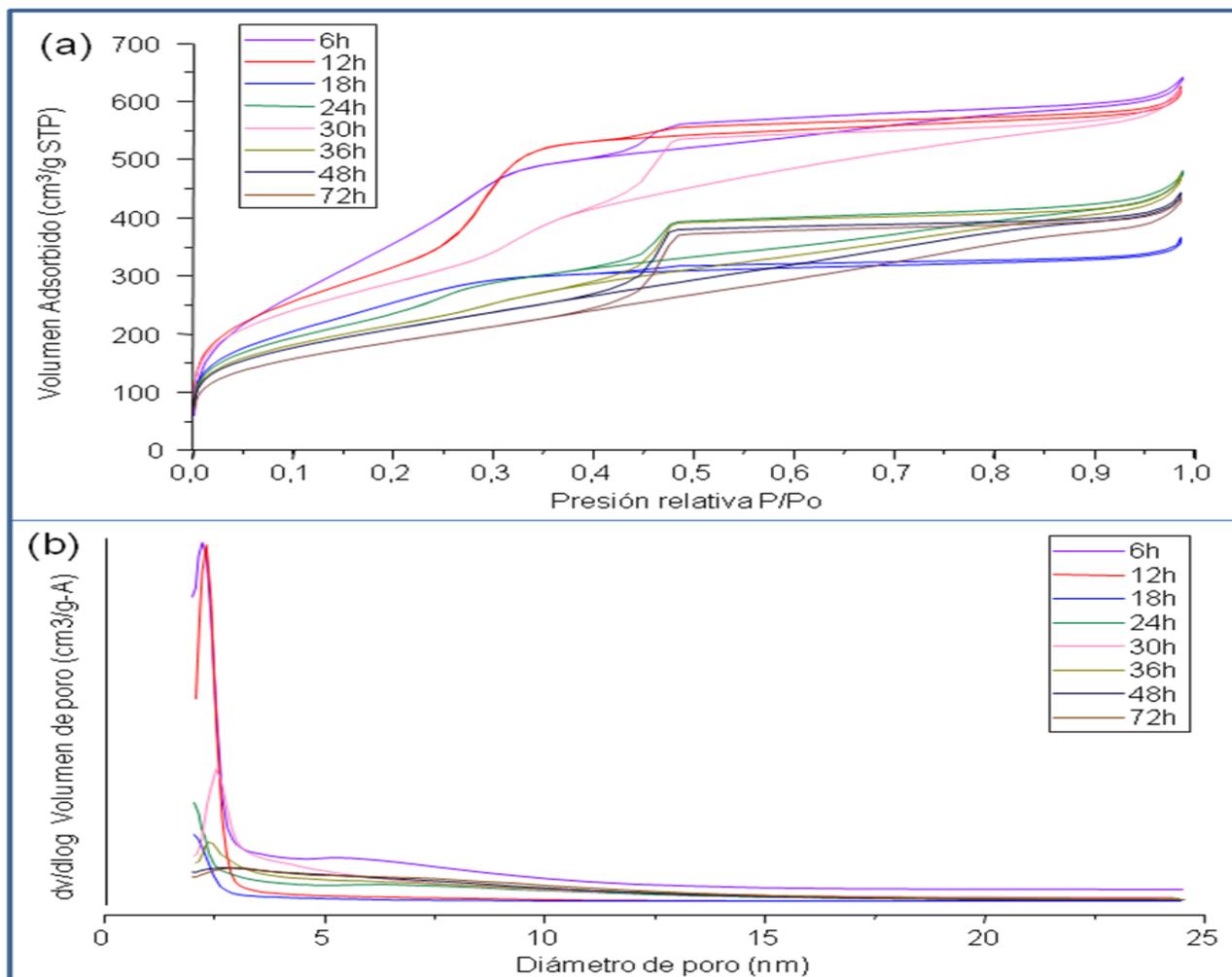


Figura 18. Isothermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro (b) para los sólidos sintetizados a una temperatura de 150°C empleando silicato de sodio como fuente de silicio.



Para los sólidos sintetizados a 150°C entre las 6 y 36 horas se observa a presiones relativas entre 0.3 y 0.4 aproximadamente, un punto de inflexión característico de sólidos mesoporosos; por su forma éstas isotermas pueden clasificarse como de tipo IV según la IUPAC, además muestra la presencia de histéresis. A las 12 horas se obtiene una isoterma con un punto de inflexión bien definido a $P/P_0 \approx 0.3$ que se corresponde a materiales AI-MCM-41 según la literatura ^[59], la distribución de tamaños de poro a las 6 y 12 horas es más estrecha que para el resto de los sólidos mostrados en la figura 18b.

En la isoterma correspondiente al sólido sintetizado a las 18 horas se presenta un ciclo de histéresis casi paralelo a la isoterma de adsorción, lo que sugiere que los mesoporos de dicho material tienen un diámetro muy pequeño y son uniformes.

Para las isotermas de los sólidos sintetizados entre las 48 y 72 horas se observa la ausencia del punto de inflexión característico de materiales mesoporosos y una adsorción de nitrógeno importante a bajas presiones, lo que indica una alta microporosidad en esos materiales.

A una temperatura de 150°C un aumento del tiempo de cristalización de 6 a 72 horas conduce a un cambio en la porosidad del sólido observándose una distribución más estrecha para los sólidos sintetizados entre las 6 y 12 primeras horas. Dicha distribución porosa se hace más ancha a tiempos intermedios de cristalización y una pérdida de mesoporosidad casi total es observada para las 72 horas de cristalización.

En la figura 19 se muestran las isothermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para los sólidos sintetizados a 170°C empleando silicato de sodio con tiempos de cristalización entre 6 y 72 horas.

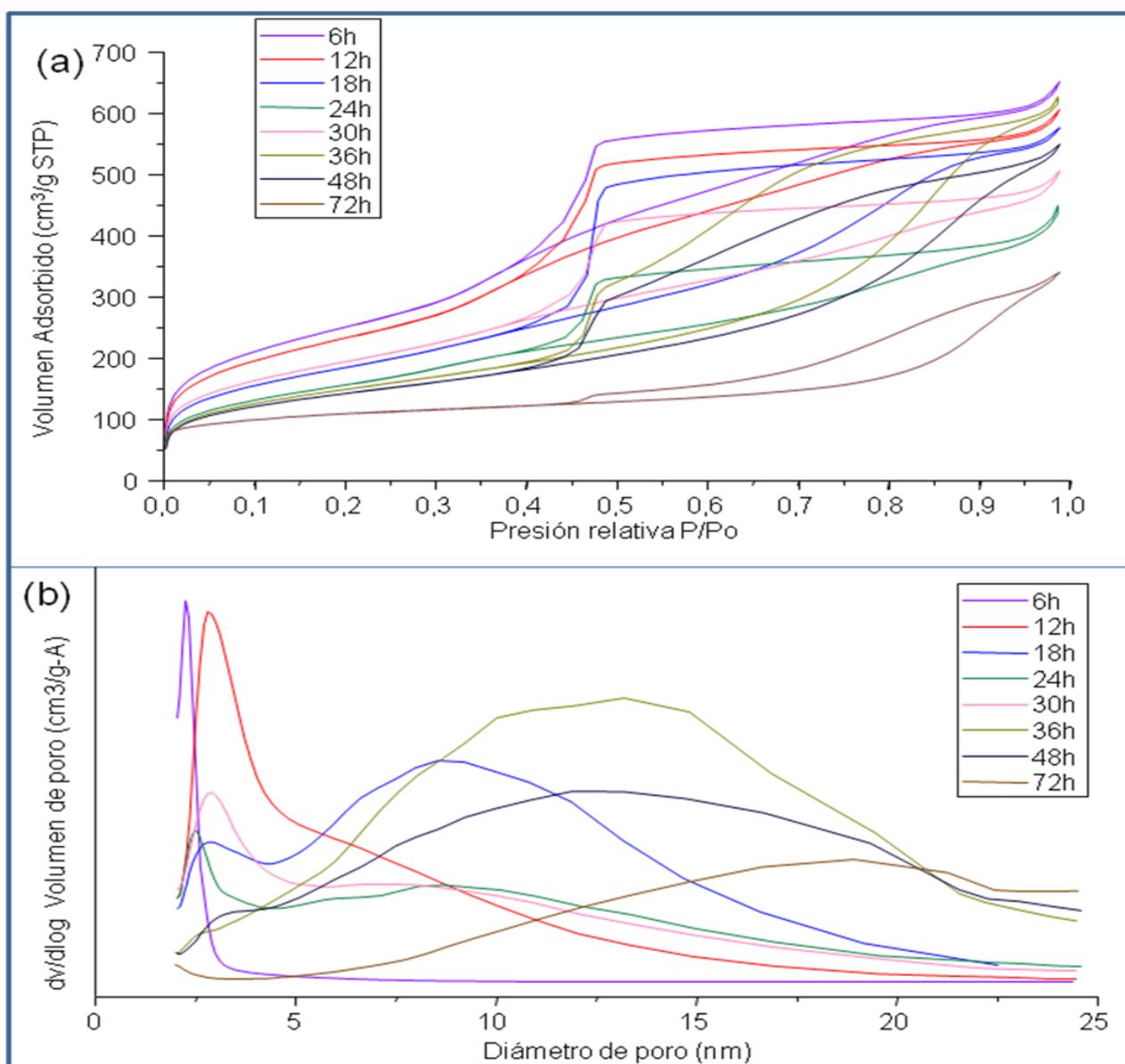


Figura 19. Isothermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro (b) para los sólidos sintetizados a una temperatura de 170°C empleando silicato de sodio como fuente de silicio.



Para los sólidos sintetizados a 170°C entre las 6 y 30 horas se observa a presiones relativas (P/P_0) entre 0.3 y 0.4 un punto de inflexión característico de sólidos mesoporosos poco pronunciado que desaparece a medida que aumenta el tiempo de cristalización. Estas isothermas se clasifican como del tipo IV. Para el sólido sintetizado a las 6 horas una gran cantidad de poros están alrededor de 2.5nm como se observa en la figura 19b.

En cambio para los sólidos sintetizados entre las 36-72 horas se puede notar una adsorción a P/P_0 bajas, asociada a la presencia de microporos y a presiones relativas superiores a 0.7 se puede apreciar un incremento en el volumen de gas adsorbido característico de mesoporos de gran tamaño, y una distribución ancha de poros es observada en la figura 19b.

A una temperatura de 170°C un aumento en el tiempo de cristalización de 6 a 72 horas induce a una distribución de tamaño de poros más heterogénea.

En la figura 20 se presentan las isothermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para los sólidos sintetizados a 190°C empleando silicato de sodio con tiempos de cristalización entre 6 y 72 horas.

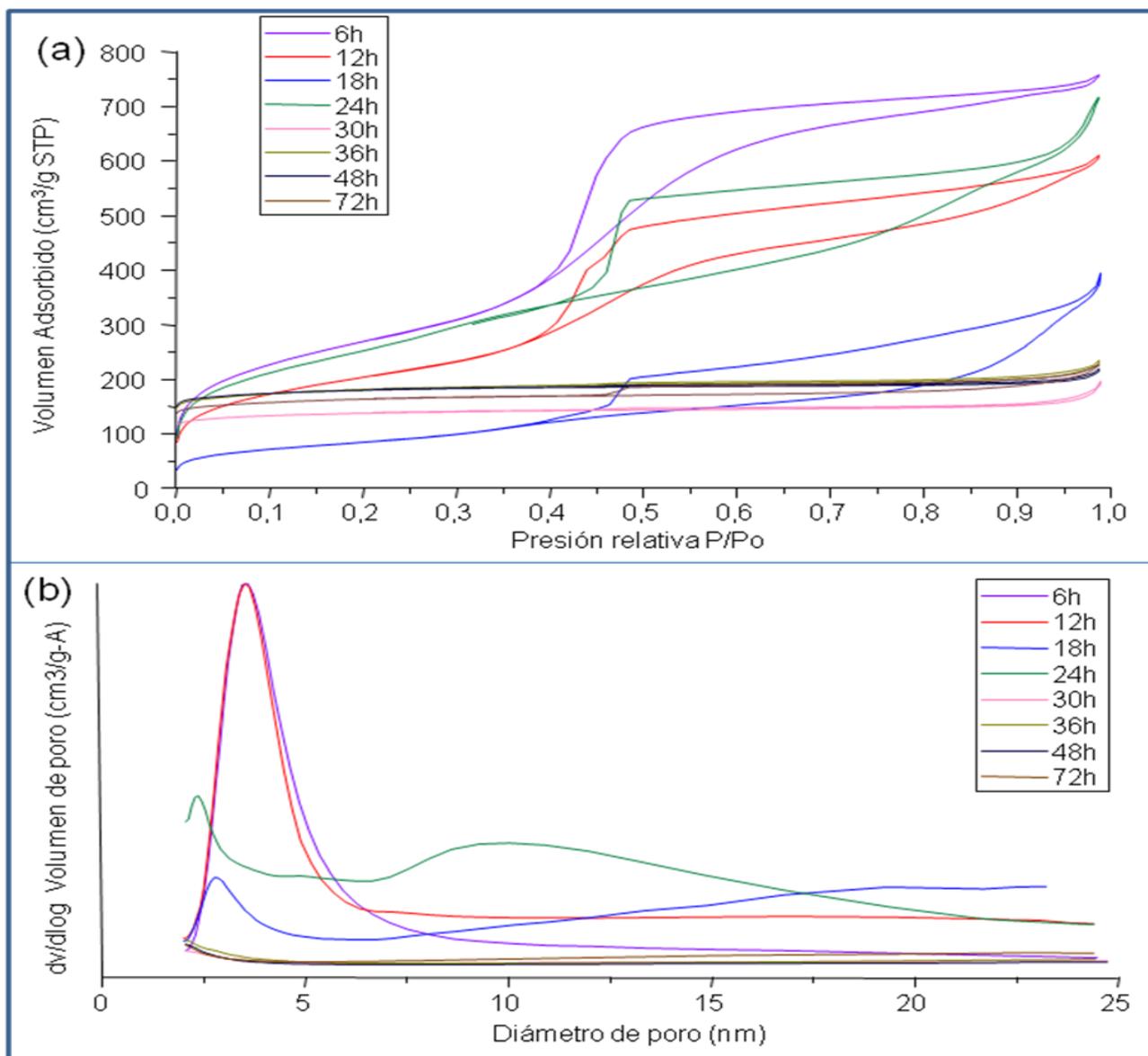


Figura 20. Isothermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro (b) para los sólidos sintetizados a una temperatura de 190°C empleando Silicato de sodio como fuente de silicio.



En las isothermas correspondientes a los sólidos sintetizados a 190°C entre las 6 y 12 horas se observa nuevamente el punto de inflexión a presiones relativas entre 0.3 y 0.4 característico de sólidos mesoporosos que va haciéndose un poco más pronunciado a medida que aumenta el tiempo de cristalización. Éstas isothermas corresponden al tipo IV. Al observar la figura 20b, se aprecia una distribución ancha de tamaño de mesoporos para los sólidos sintetizados entre 6 y 12 horas.

Las isothermas de los sólidos sintetizados a las 18 y 24 horas muestran una fuerte adsorción a presiones relativas bajas características de materiales microporosos y también a presiones relativas superiores a 0.7, atribuible a la presencia de mesoporos de gran tamaño, pudiéndose clasificar como una combinación entre una isoterma tipo I y tipo IV.

Las isothermas de los sólidos sintetizados entre 30-72 horas tienen alta adsorción a presiones relativas bajas características de sólidos microporosos y sus distribuciones de tamaño de poro (figura 20b) no muestran la presencia de mesoporos pudiéndose clasificar como isothermas tipo I según la IUPAC.

En presencia de silicato de sodio, un aumento en la temperatura de síntesis para un tiempo de cristalización fijo (figuras 18a, 19a y 20a), hace que el material obtenido a tiempos de cristalización de 6 horas se asemeje a un material tipo AI-MCM-41, lo contrario ocurre para tiempos de cristalización altos (48-72 horas), donde se puede notar la pérdida de mesoporosidad con el incremento de la temperatura.



Tabla 5: Resumen de las propiedades texturales de los sólidos sintetizados con TEOS.

	Temperatura de Cristalización											
	150 °C				170 °C				190 °C			
Tc (h)	¹ AE m ² /g	² Vp cm ³ /g	³ Dp (Å)	⁴ Dp _m (Å)	¹ AE m ² /g	² Vp cm ³ /g	³ Dp (Å)	⁴ Dp _m (Å)	¹ AE m ² /g	² Vp cm ³ /g	³ Dp (Å)	⁴ Dp _m (Å)
6	941	0.60	26	25	1055	1.02	39	30	567	0.67	47	41
12	831	0.54	26	25	905	0.87	38	30	484	0.60	49	44
18	672	0.47	28	25	969	1.08	45	40	131	0.21	64	34
24	706	0.54	31	21	957	1.21	50	41	296	0.22	-	-
30	968	0.85	35	27	387	0.65	-	-	458	0.52	46	⁺ 28 [*] 38
36	509	0.41	32	25	601	0.78	52	41	219	0.12	-	-
48	693	0.66	38	25	556	0.87	63	41	394	0.20	-	-
72	429	0.52	49	23	423	0.54	-	-	392	0.18	-	-

¹AE: El área superficial total se determinó por el método BET para $0.06 < P/P_0 < 0.21$. ²Vp: El volumen promedio de poros se determinó por el método BET para $0.001 < P/P_0 < 0.99$. ³Dp: El diámetro de poros promedio se determinó por el método BET. ⁴Dp_m: Diámetro de mesoporos se determinó por el método BJH. Tc: Tiempo de cristalización (horas). +: Primera señal en la distribución porosa. *: Segunda señal en la distribución porosa. -: No presenta señal en el rango de mesoporos.

Tabla 6: Resumen de las propiedades texturales de los sólidos sintetizados con silicato de sodio.

Tc (h)	Temperatura de Cristalización											
	150 °C				170 °C				190 °C			
	¹ AE m ² /g	² Vp cm ³ /g	³ Dp (Å)	⁴ Dp _m (Å)	¹ AE m ² /g	² Vp cm ³ /g	³ Dp (Å)	⁴ Dp _m (Å)	¹ AE m ² /g	² Vp cm ³ /g	³ Dp (Å)	⁴ Dp _m (Å)
6	1253	0.84	27	23	1184	0.93	32	22	984	1.16	47	35
12	1175	0.94	32	24	850	0.92	43	29	392	0.49	50	35
18	953	0.55	23	21	674	0.88	52	⁺²⁹ _{*88}	165	0.31	74	25
24	864	0.72	33	21	571	0.67	47	25	491	0.58	47	⁺²⁴ _{*100}
30	1058	0.95	36	26	707	0.76	43	29	287	0.15	-	-
36	788	0.71	36	24	544	0.95	70	125	371	0.19	-	-
48	760	0.66	35	29	516	0.83	64	⁺³¹ _{*117}	373	0.17	-	-
72	678	0.65	38	30	398	0.52	-	-	334	0.18	-	-

¹AE: El área superficial total se determinó por el método BET para $0.06 < P/P_0 < 0.21$. ²Vp: El volumen promedio se determinó por el método BET para $0.001 < P/P_0 < 0.99$. ³Dp: El diámetro de poros promedio se determinó por el método BET. ⁴Dp_m: Diámetro de mesoporos se determinó por el método BJH. Tc: Tiempo de cristalización (horas). +: Primera señal en la distribución porosa. *: Segunda señal en la distribución porosa. -: No presenta señal en el rango de mesoporos.



Como se puede apreciar en la tabla 5 el área superficial total (AE) de los sólidos sintetizados con TEOS en general aumenta considerablemente al incrementar la temperatura de síntesis de 150 a 170°C y posteriormente disminuye a la temperatura de 190°C para todos los tiempos de cristalización excepto para 30, 48 y 72 horas. Una tendencia diferente se observa para los sólidos sintetizados con Silicato de Sodio en donde el área superficial total (AE) disminuye al incrementar la temperatura de síntesis de 150 a 190°C para todos los tiempos de cristalización como se puede observar en la tabla 6.

A una temperatura fija se observa una tendencia a la disminución del área específica de los sólidos pasando de áreas grandes cercanas a los 1000 m²/g a áreas de alrededor de 300 m²/g para ambas series (TEOS y silicato de sodio). Los valores intermedios de área específica coinciden con la presencia de micro y mesoporosidad como se aprecia en las isotermas de adsorción. Con respecto al volumen de poros para las dos fuentes de silicio se observa que al mantener una temperatura de síntesis fija, el volumen de poro de los sólidos disminuye pasando de volúmenes grandes cercanos a los 1cm³/g hasta volúmenes menores (alrededor de los 0.18 cm³/g). Los diámetros de poro aumentan al incrementar la temperatura de síntesis de 150 a 190°C para ambas fuentes de silicio pasando de diámetros pequeños cercanos a los 23 Å hacia diámetros más grandes (alrededor de 125 Å). Dicho incremento puede estar relacionado a un ensanchamiento en las micelas del surfactante por efecto de la temperatura ^[54].

VI.3 Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a bajo ángulo del Al-MCM-41 sin calcinar, empleando TEOS como fuente de silicio.

En la figura 21 se observan los patrones de DRX a ángulos bajos ($2\theta = 0.5-10$) para los sólidos sin calcinar seleccionados y sintetizados a temperaturas entre 150 y 190°C con tiempos de cristalización variable entre 6 y 72 horas, empleando TEOS como fuente de silicio.

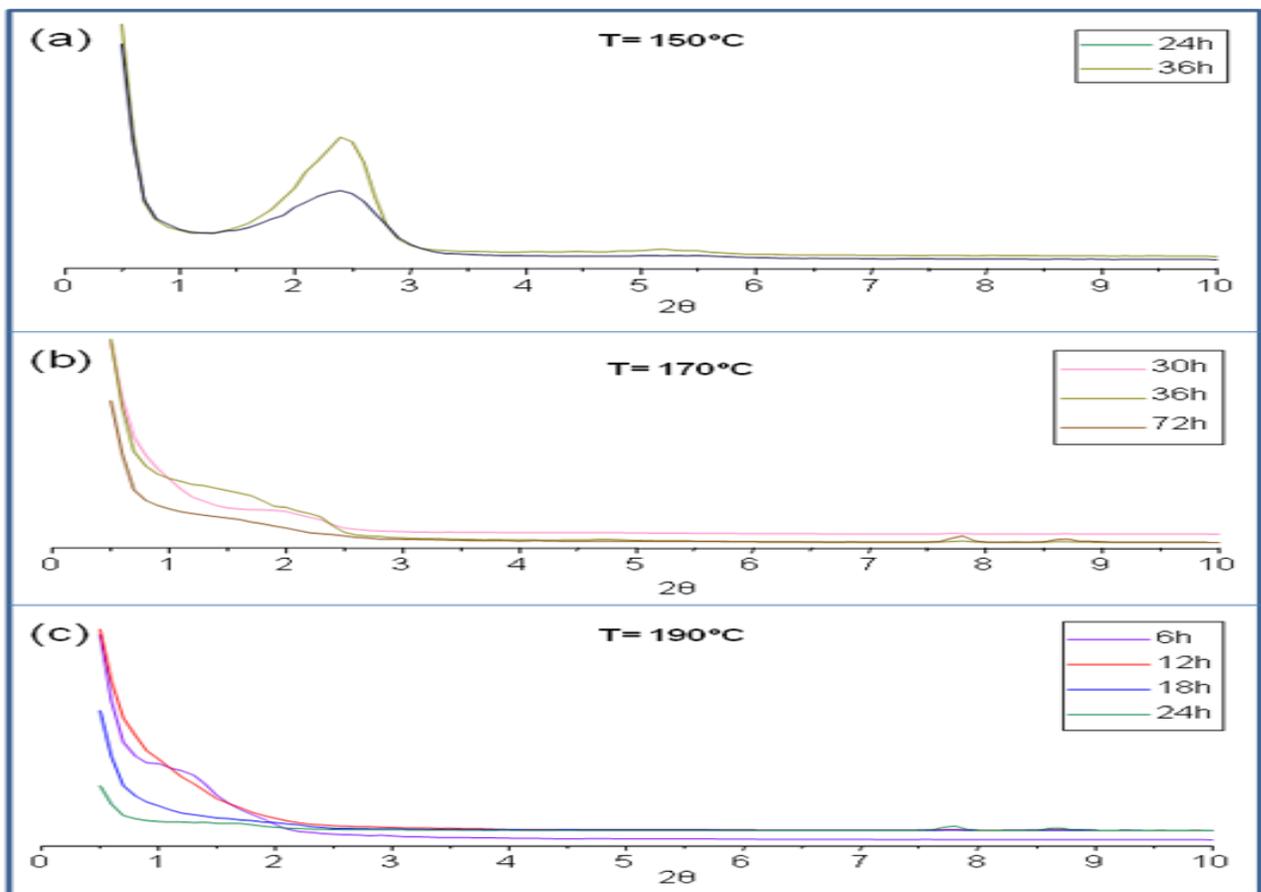


Figura 21. Patrón de DRX a ángulos bajos para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando TEOS como fuente de silicio.



El criterio de selección de muestras se basó en el estudio de las isotermas de adsorción y se decidió realizar DRX de bajo ángulo a las muestras que presentaron isotermas de adsorción característica de materiales mesoporosos.

En los DRX de los sólidos sintetizados a 150°C y tiempos de cristalización de 24 y 36 horas se evidencia un pico principal que puede asignarse a materiales mesoporosos con bajo ordenamiento correspondiente al plano cristalográfico (100) en ángulo $2\theta \approx 2.5$.

En cambio los DRX de los sólidos sintetizados a 170°C y tiempos de cristalización de 30, 36, y 72 horas muestran una disminución considerable del pico principal como consecuencia de la pérdida de ordenamiento con el incremento de la temperatura de cristalización.

Por otro lado, en los DRX de los sólidos sintetizados a 190°C y sólo para un tiempo de cristalización de 6 horas se evidencia la señal correspondiente al pico principal de materiales mesoporosos y posteriormente esta señal se pierde totalmente a tiempos de cristalización superiores.

En términos generales se observa que un aumento en la temperatura de cristalización de 150 a 190°C origina la pérdida del orden espacial mesoporosos de los sólidos. El mejor ordenamiento espacial se obtuvo a tiempos intermedios y temperatura de 150°C.

VI.4 Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a alto ángulo del Al-MCM-41 sin calcinar, empleando TEOS como fuente de silicio.

En la figura 22 se observan los patrones de DRX a ángulos altos para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura entre 150 y 190°C con tiempos de cristalización entre 6 y 72, horas empleando TEOS como fuente de silicio.

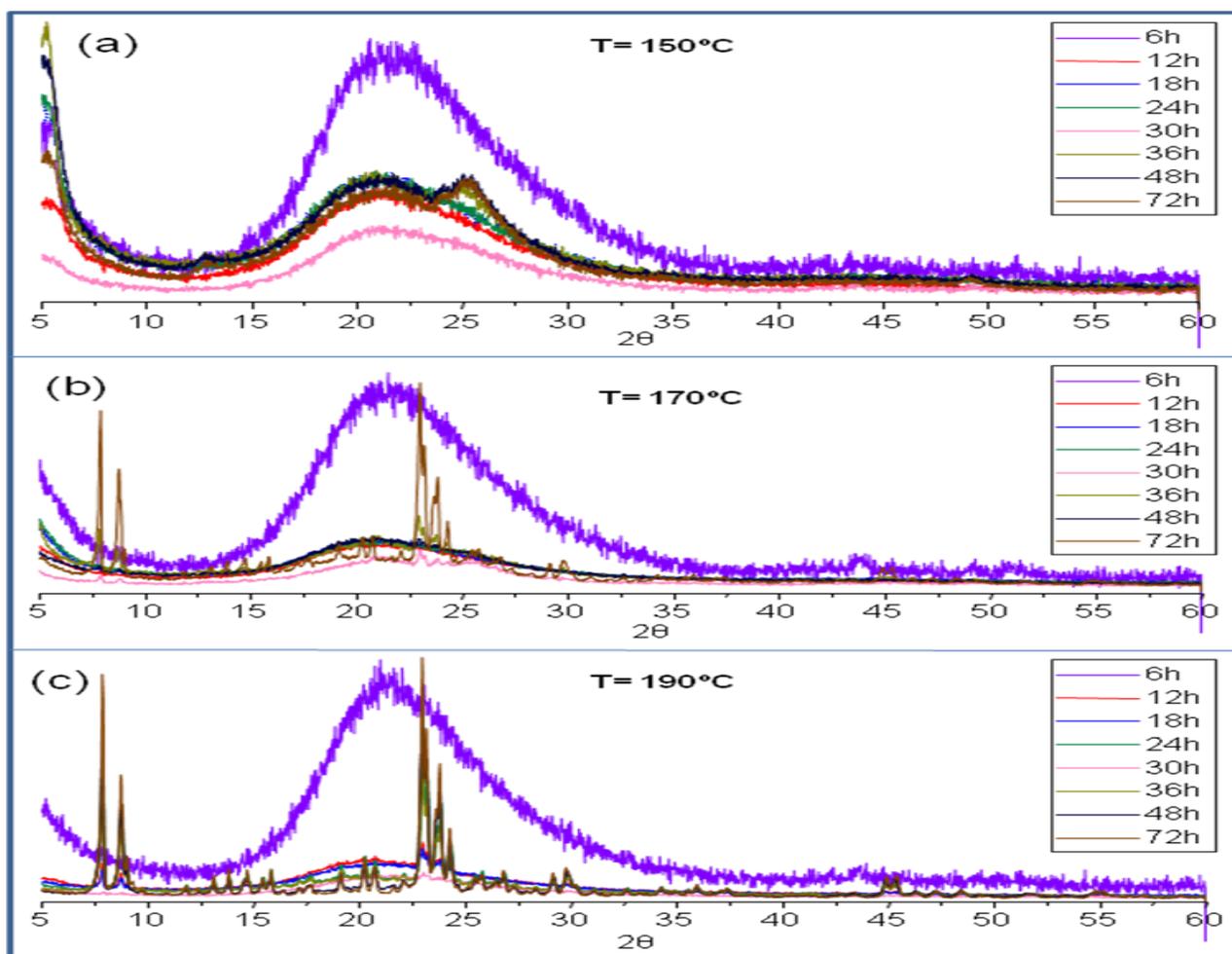


Figura 22. Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando TEOS como fuente de silicio.

Los DRX de los sólidos sintetizados a 150°C entre las 6 y 72 horas no muestran señales características de materiales cristalinos en el rango de $2\theta = 5-60^\circ$. Entre las 36 y 72 horas se observan unos picos pocos intensos que sugieren la formación incipiente de una fase cristalina mezclada con un material amorfo.

Por otra parte, los DRX de los sólidos sintetizados a 170°C entre las 6 y 24 horas no presentan señales características de un material cristalino sin embargo, en los DRX de los sólidos sintetizados entre las 30 y 36 horas se observa una formación incipiente de fase cristalina debido a la presencia de unos picos de baja intensidad que se corresponden con los de una zeolita tipo ZSM-5 sobre un sólido que presenta amorficidad. Los picos de baja intensidad observados se corresponden con los picos característicos de la ZSM-5 como se observa en la figura 23. Dichos picos se pierden a las 48 horas de cristalización.

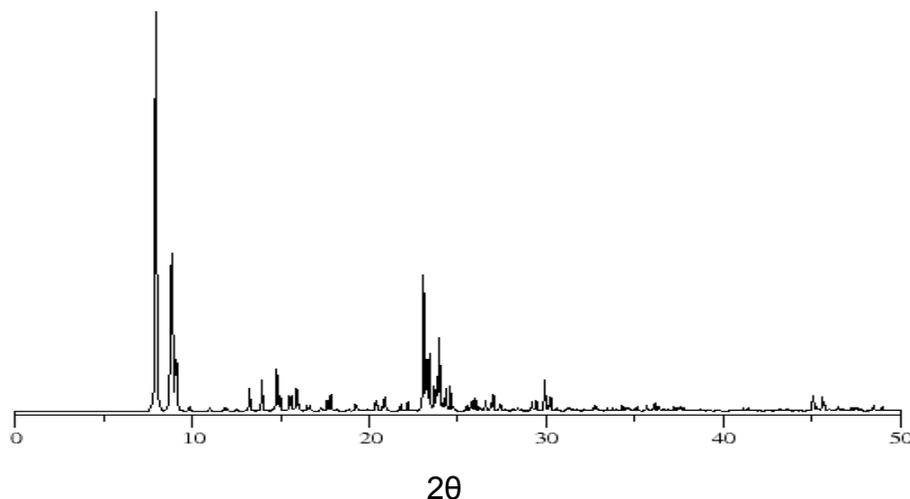


Figura 23. Patrón simulado de DRX a ángulo alto para la zeolita ZSM-5 [60].

En el DRX obtenido para el sólido sintetizado a 170°C y 72 horas de cristalización se observa la presencia de unos picos bien intensos y definidos correspondientes a la de una zeolita tipo ZSM-5 mezclada con un material que presenta una cierta amorficidad, lo que se refleja en la forma de la línea base. A medida que aumenta el tiempo de



cristalización se observa un incremento en el ordenamiento del sólido cuya transición va de una fase completamente amorfa a una fase totalmente cristalina.

Los sólidos sintetizados a 190°C entre las 6 y 18 horas muestran una señal amplia y poco definida atribuible a una fase amorfa. La aparición de unos picos de baja intensidad a las 18 horas de cristalización pudieran ser considerados como precursores de la fase ZSM-5 observada a mayores tiempos de cristalización.

Los DRX de los sólidos sintetizados a 190°C y tiempos de cristalización de 24, 36, 48 y 72 horas muestran una fase cristalina cuya intensidad de picos se incrementa a medida que aumenta el tiempo de cristalización, también se obtiene una línea base bien resuelta. En todos los casos, el patrón de difracción del material cristalino corresponde a una zeolita tipo ZSM-5. El DRX del sólido sintetizado a 190°C y 30 horas de cristalización se corresponde a una fase completamente amorfa.

A una temperatura de 190°C las transiciones de fase se observan con mayor facilidad que para menores temperaturas.

En los casos donde se obtuvo patrones de difracción atribuibles a una fase amorfa no se puede descartar que la falta de definición de picos pueda deberse a que algunos de los sólidos tengan un tamaño de partícula en el límite de detección de la técnica.

En la bibliografía no aparecen trabajos previos que estudien la cinética de cristalización a altas temperaturas la cual se estudia en éste trabajo, por ello se puede considerar un aporte nuevo a la ciencia.



El porcentaje de cristalinidad se determinó asumiendo que la intensidad de los picos es proporcional al grado de cristalinidad de la muestra. Las intensidades tomadas para el cálculo corresponden en ángulo $2\theta = (7.8; 8.7; 22.9; 23.2; 23.5)$ aproximadamente ^[56]. Se empleó una de las muestras como sólido patrón por presentar unas intensidades en sus picos mayores que los demás sólidos, a esa muestra se le asignó el 100% de cristalinidad. Dicho cálculo se llevó a cabo aplicando la siguiente ecuación:

$$\% \text{Cristalinidad} = \frac{\sum \text{Intensidad de los picos de la muestra}}{\sum \text{Intensidad de los picos del patrón}} \times 100$$

La comparación de cristalinidad de las zeolitas obtenidas se resume en la siguiente tabla:

Tabla 7: Porcentaje de cristalinidad para la serie de muestras empleando TEOS como fuente de silicio.

Muestra	% de Cristalinidad
Al-MCM-41 170-36	29
Al-MCM-41 170-72	70
Al-MCM-41 190-24	73
Al-MCM-41 190-36	54
Al-MCM-41 190-48	74
Al-MCM-41 190-72	100



Los resultados reportados en la tabla 6 fueron obtenidos de los DRX mostrados en la figura 22, tomando como patrón el sólido Al-MCM-41 190-72 ya que presentó las señales de difracción más intensas. Los porcentajes de cristalinidad concuerdan con los DRX obtenidos ya que para el sólido Al-MCM-41 170-36 se observa la formación incipiente de fase cristalina teniendo ésta una cristalinidad de 29%, mientras que el sólido Al-MCM-41 170-72 se obtiene un porcentaje de cristalinidad de 70%. Para el sólido Al-MCM-41 190-36 se observa una disminución en el porcentaje de cristalinidad ya que se evidencia cierta formación de fase amorfa en éste sólido.

Comparando la cristalinidad de las muestras obtenidas a 170°C con los sintetizados a 190°C, se puede notar que la cristalinidad de la fase zeolítica ZSM-5 mejora con el aumento en la temperatura de síntesis. A 190°C se requirió un tiempo de (24h) para obtener el porcentaje de cristalinidad que a 170°C se obtiene a 72h.

VI.5 Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a bajo ángulo del Al-MCM-41 sin calcinar, empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

En la figura 24 se observan los patrones de DRX a ángulos bajos ($2\theta = 1-10$) para los sólidos sin calcinar seleccionados y sintetizados a temperaturas entre 150 y 190°C con tiempos de cristalización variable entre 6 y 72 horas, empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

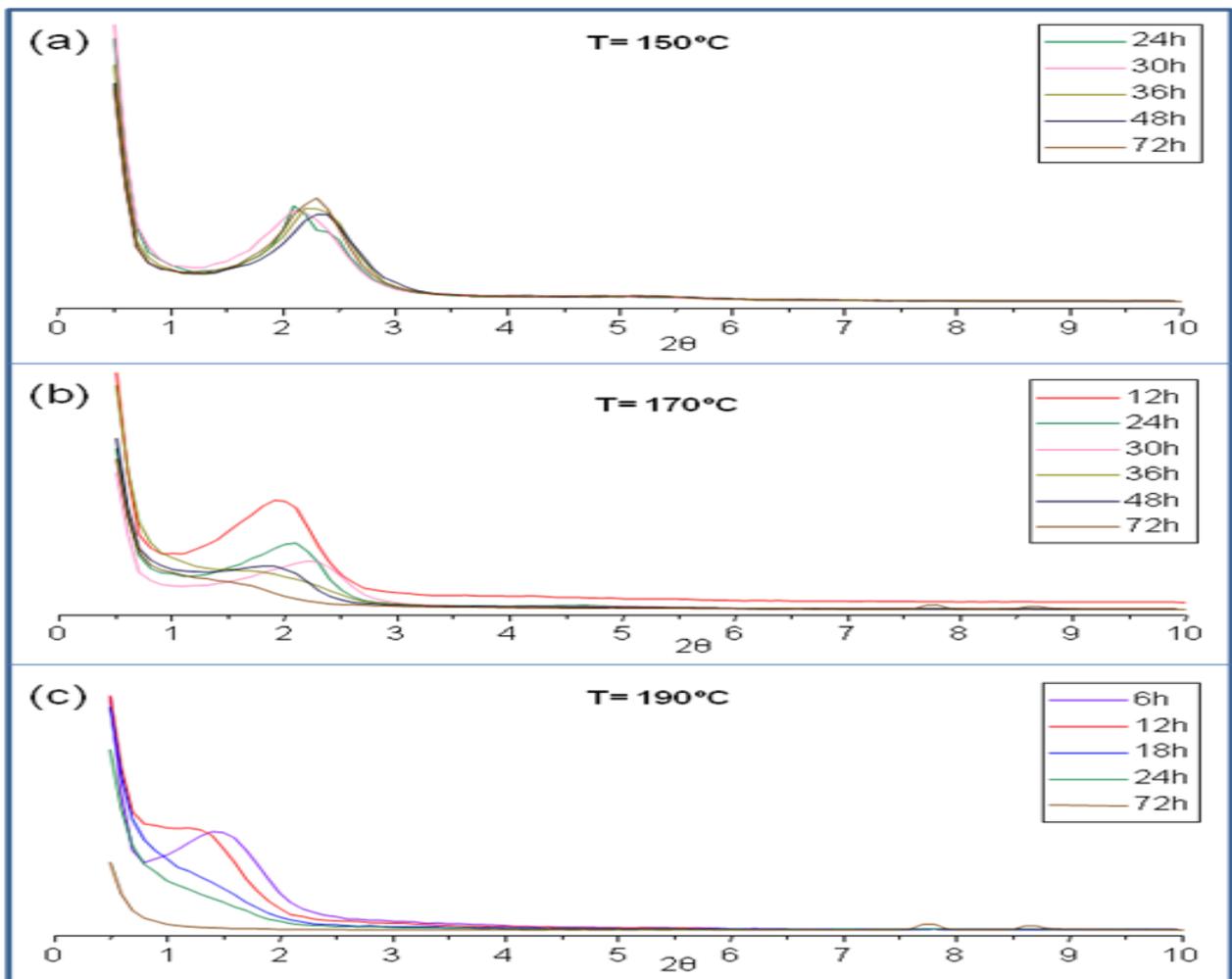


Figura 24. Patrón de DRX a ángulos bajos para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.



En la figura 24 se muestran los difractogramas de rayos X de algunos sólidos. La selección de los sólidos a estudiar se realizó analizando las isothermas de adsorción al igual que con TEOS; se eligieron para el análisis de DRX bajo ángulo aquellos sólidos que presentaron isothermas características de materiales mesoporosos.

En el DRX de los sólidos sintetizados a 150°C y tiempos de cristalización entre 24 y 72 horas se evidencia el pico principal característico de materiales mesoporosos con bajo ordenamiento correspondiente al plano cristalográfico (100) presentando una señal alrededor de $2\theta = 2,5^\circ$. Para el sólido sintetizado a las 24 horas se observan dos señales con máximos entre $2\theta = 2-2,5^\circ$, este tipo de señal indica que la muestra pudiese estar contaminada por una fase laminar del tipo MCM-50, otro miembro de la familia M41S a la cual pertenece el AI-MCM-41.

En cambio los DRX de los sólidos sintetizados a 170°C y tiempos de cristalización entre 12 y 72 horas muestran una disminución considerable en la intensidad del pico principal a medida que aumenta el tiempo de cristalización, indicando que los sólidos pierden ordenamiento mesoporoso al incrementar el tiempo de cristalización.

Para la temperatura de 190°C y tiempos de cristalización entre 6 y 72 horas se aprecia una disminución considerable de la señal característica de materiales tipo MCM-41 a medida que aumenta el tiempo de cristalización, la cual se pierde completamente a las 18 horas.

En términos generales se puede decir que para un tiempo de cristalización fijo, un aumento en la temperatura de cristalización de 150 a 190°C origina una pérdida de intensidad en la señal cercana a $2\theta = 2^\circ$, indicando que el ordenamiento espacial se ve favorecido a temperaturas bajas (150°C) en todo el rango de tiempos de cristalización estudiados.

VI.6 Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a alto ángulo del AI-MCM-41 sin calcinar, empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

En la figura 25 se muestran los patrones de DRX a ángulos altos para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 150, 170 y 190 °C con tiempos de cristalización entre 6 y 72 horas empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

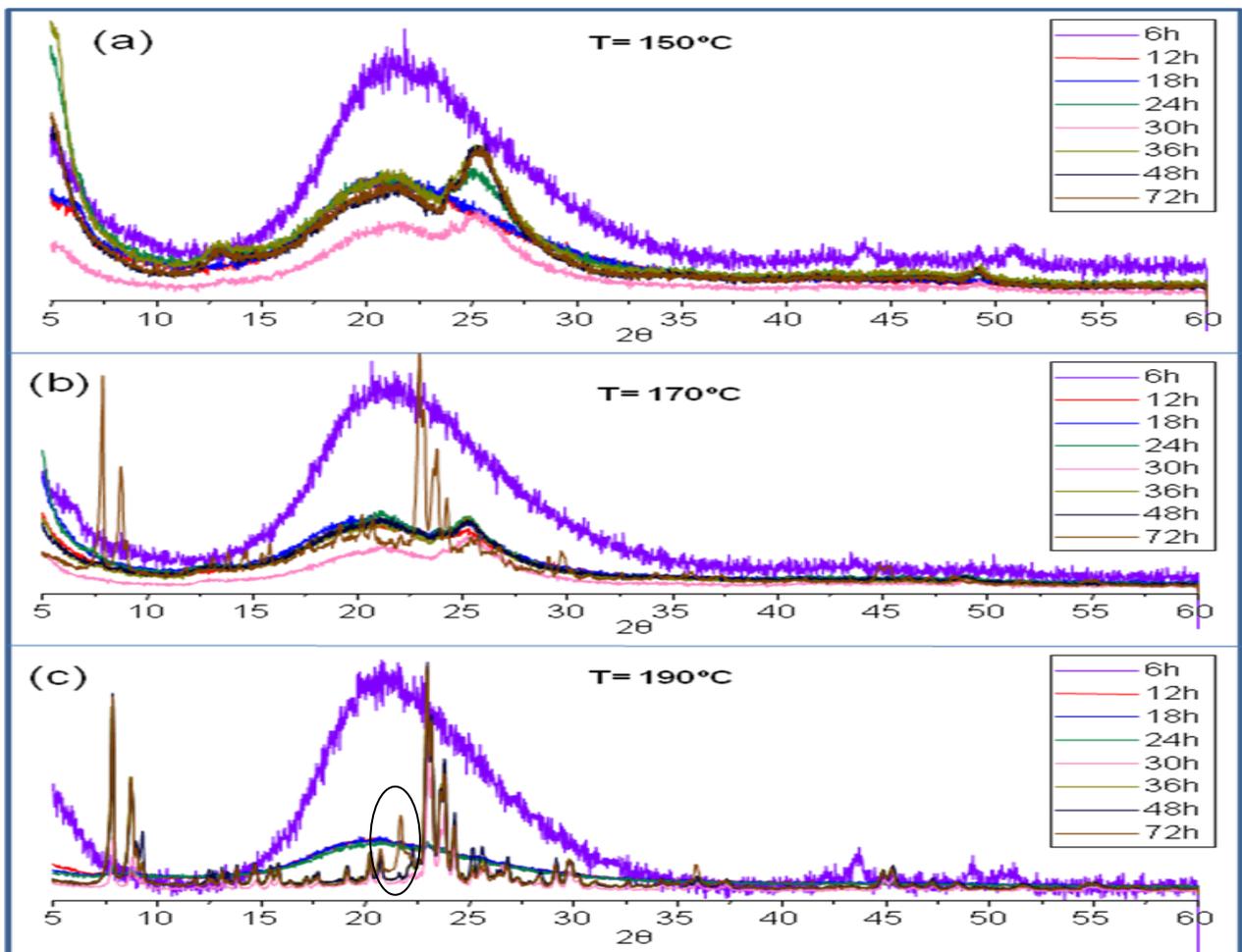


Figura 25. Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

Los DRX de los sólidos sintetizados a 150°C entre las 6 y 18 horas no presentan señales características de un material cristalino. Para los sólidos sintetizados entre las 24 y 72 horas se observa unos picos poco definidos que permiten proponer la formación incipiente de una fase cristalina, en una matriz de sílice-alúmina amorfa.

Los DRX de los sólidos sintetizados a 170°C entre las 6 y 48 horas tienen un comportamiento similar a los DRX obtenidos a 150°C. A las 72 horas el difractograma de rayos X muestra unos picos intensos y bien definidos que corresponde a la zeolita tipo ZSM-5. La línea base aumentada indica la presencia de una fase amorfa coexistiendo con la fase zeolítica.

En los DRX de los sólidos sintetizados a 190°C entre las 6 y 24 horas se evidencia la presencia de una fase amorfa. Entre las 30 y 72 horas ésta fase se ha transformado completamente en una fase cristalina que aumenta su ordenamiento hasta las 48 horas y luego disminuye por la presencia de una fase contaminante cuyos picos corresponden a una zeolita tipo mordenita, como puede comprobarse comparando el patrón de difracción a las 72 horas con el mostrado en la figura 26.

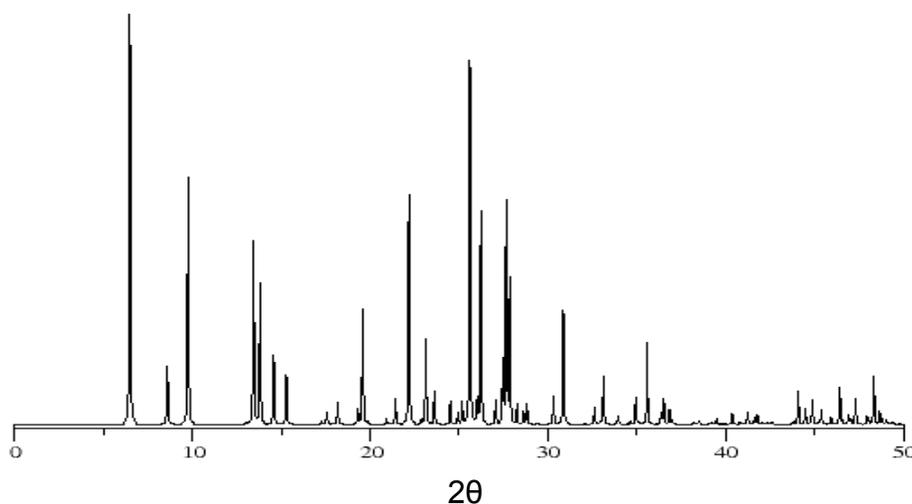


Figura 26. Patrón simulado de DRX a ángulo alto para la zeolita mordenita ^[61].



El porcentaje de cristalinidad se calculó siguiendo el procedimiento utilizado en la pagina 64, tomando en consideración la fase ZSM-5.

La comparación de cristalinidad de las zeolitas obtenidas se resume en la siguiente tabla:

Tabla 8: Porcentaje de cristalinidad para la serie de muestras empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

Muestra	% de Cristalinidad
AI-MCM-41 170-72 S	77
AI-MCM-41 190-30 S	50
AI-MCM-41 190-36 S	96
AI-MCM-41 190-48 S	100
AI-MCM-41 190-72 S	96

Los resultados reportados en la tabla 8 fueron obtenidos de los DRX mostrados en la figura 25 tomando una de las muestras como sólido patrón la cual fue AI-MCM-41 190-48 S, la cual presentó los picos con mayor intensidad. En dichos sólidos se observa un alto porcentaje de cristalinidad los cuales concuerdan con los DRX obtenidos. Para el sólido AI-MCM-41 170-72 S se obtuvo un porcentaje de cristalinidad de 77%, es necesario señalar que se evidencia la presencia de una fase amorfa coexistiendo con una fase cristalina en dicho sólido. Para el sólido AI-MCM-41 190-72 S se observa una disminución en el porcentaje de cristalinidad debido a la presencia de la fase mordenita contaminante de la fase ZSM-5.



VI.7 Efecto de la fuente de silicio sobre las propiedades texturales y estructurales de los sólidos.

A partir del análisis de las propiedades texturales de diferentes sólidos se puede decir que, con silicato de sodio se obtienen sólidos con áreas específicas y, volumen de poro superiores a las que se obtiene con TEOS como fuente de silicio. Con TEOS se obtuvieron sólidos con una distribución de poro mucho más estrecha que con silicato de sodio.

Con respecto a las propiedades estructurales, empleando silicato de sodio como fuente de silicio se obtienen sólidos más ordenados que empleando TEOS como fuente de silicio ya que observa la presencia del pico principal característico de los materiales mesoporosos ordenados a bajos ángulos en la mayoría de los sólidos sintetizados. A altas temperaturas se observa que con TEOS se obtiene una zeolita tipo ZSM-5 a un tiempo de cristalización de 24 horas, pero la estructura de la misma se pierde a las 30 horas, sin embargo se reordena y a las 72 horas de cristalización se obtiene una zeolita tipo ZSM-5 pura. Con silicato de sodio se obtiene la zeolita a mayor tiempo de cristalización que con TEOS (30 horas) pero a las 72 horas la zeolita ZSM-5 se contamina con la fase mordenita. En ambas series de sólidos, se pudo apreciar la transformación de aluminosilicatos no cristalinos a zeolitas tipo MFI con el incremento del tiempo de cristalización y la temperatura de síntesis.

VI.8 Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a bajo ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando TEOS como fuente de silicio.

En la figura 27 se muestran los patrones de DRX a ángulos bajos para ciertos sólidos seleccionados calcinados, sintetizados a una temperatura de 150, 170 y 190°C con tiempos de cristalización entre 6 y 72 horas empleando TEOS como fuente de silicio.

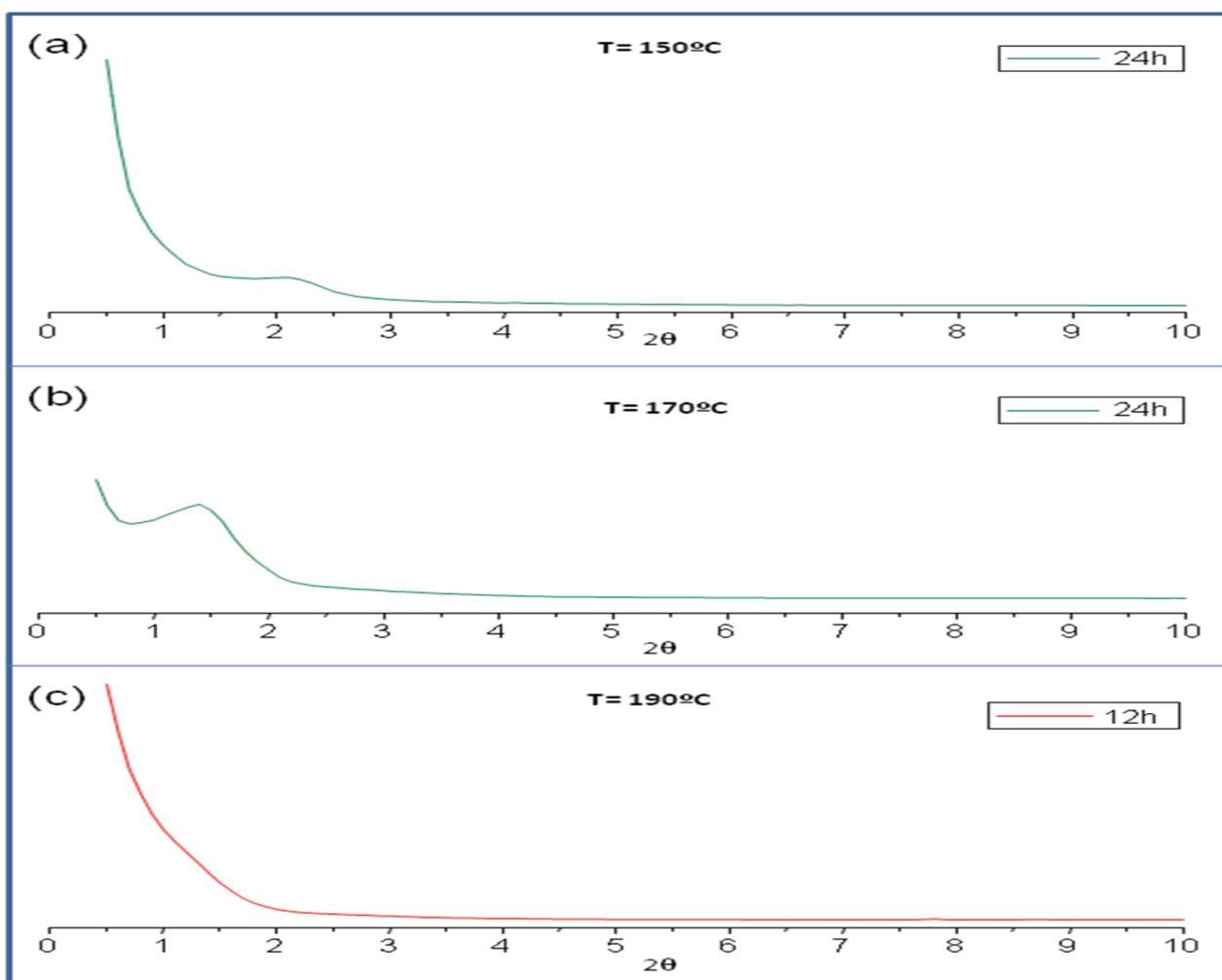


Figura 27. Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando TEOS como fuente de silicio.



Para el sólido sintetizado a 150°C y tiempo de cristalización 24 horas, se observa una señal poco definida que puede asignarse a materiales mesoporosos con bajo ordenamiento, correspondiente al plano cristalográfico (100).

En cambio para el sólido sintetizado a 170°C y tiempo de cristalización 24 horas se observa la señal correspondiente al plano (100) más pronunciada en comparación con el sólido sintetizado a 150°C al mismo tiempo de cristalización. Se evidencia además que el máximo de esta señal se desplaza a ángulos bajos indicando así un aumento en la distancia de los planos de difracción.

A 190°C y tiempo de cristalización de 12 horas se observa la ausencia total de la señal correspondiente al plano (100) que es observada para los sólidos sintetizados a 150 y 170°C con 24 horas de cristalización.

Al comparar los patrones de difracción a bajo ángulo de los sólidos sin calcinar (figura 21) con los patrones de difracción de los sólidos calcinados (figura 27) se observa que el efecto de la calcinación es importante, ya que la intensidad de la señal de difracción presente en el sólido sin calcinar disminuyó o se perdió completamente en el patrón de difracción de rayos X de los sólidos calcinados. Esto se puede explicar por un colapso de las paredes del sólido por efecto de la temperatura de calcinación. El bajo ordenamiento observado en los patrones de DRX de los sólidos sin calcinar parece estar relacionado a una dificultad del agente estructurante en mantener el empaquetamiento micelar hexagonal a temperaturas superiores a 150°C.

VI.9 Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a alto ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando TEOS como fuente de silicio.

En la figura 28 se muestran los patrones de DRX a ángulos altos para ciertos sólidos seleccionados calcinados, sintetizados a una temperatura de 150, 170 y 190°C con tiempos de cristalización entre 6 y 72 horas empleando TEOS como fuente de silicio.

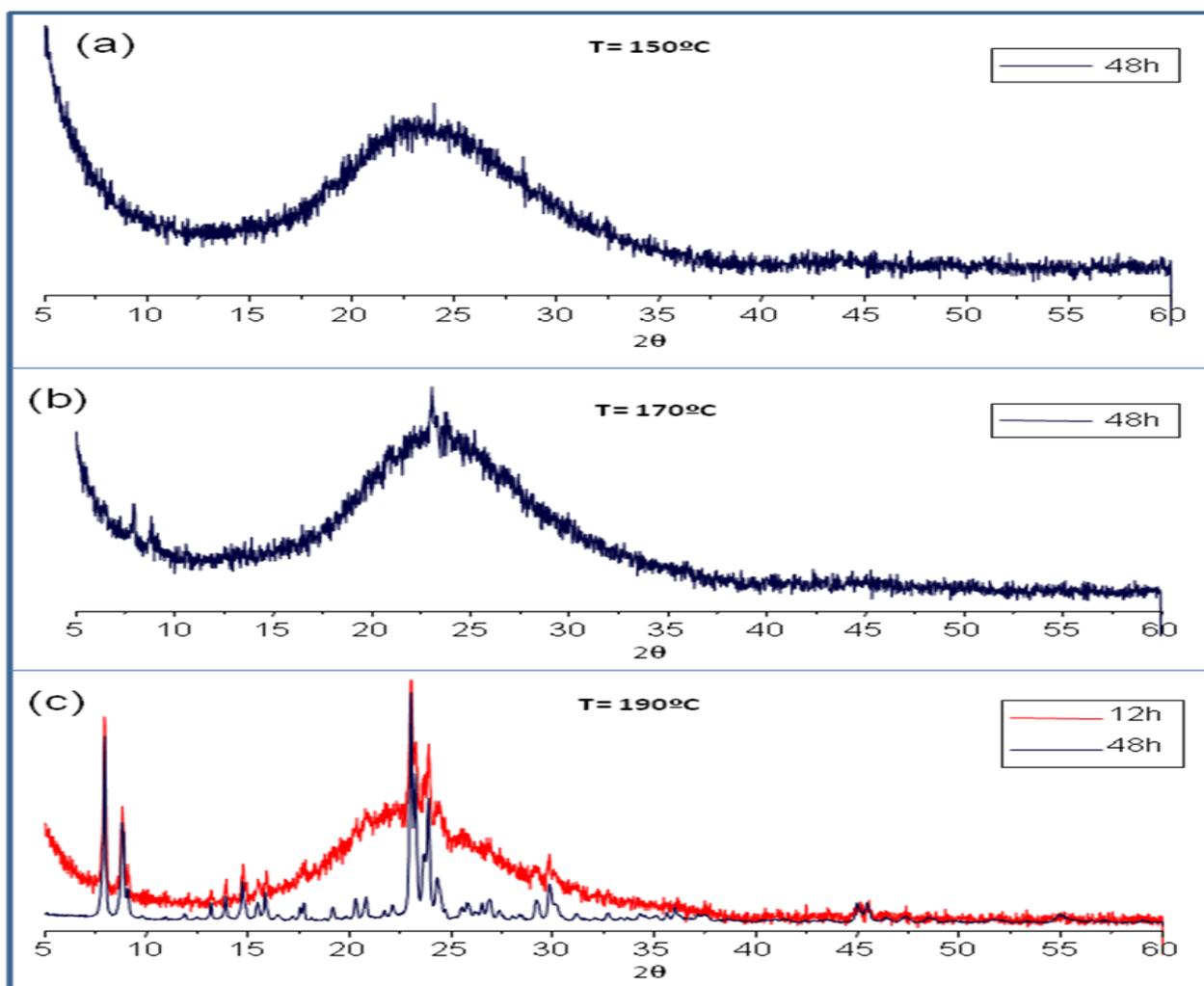


Figura 28. Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando TEOS como fuente de silicio.



Para los sólidos sintetizados a 150 y 170°C con tiempo de cristalización de 48 horas, no se observan las señales características de sólidos cristalinos. A 190°C y tiempo de cristalización de 12 horas, se observan unas señales intensas que se corresponde a un material cristalino en una matriz amorfa, es decir presencia de 2 fases coexistiendo en un mismo sólido, en cambio para el sólido sintetizado a la misma temperatura con 48 horas de cristalización se observa las señales características correspondiente a la zeolita tipo ZSM-5.

Al comparar los patrones de difracción a alto ángulo de los sólidos sin calcinar (figura 22) con los patrones de difracción a alto ángulo de los sólidos calcinados (figura 28) no se observa el efecto de la calcinación excepto para el sólido sintetizado a 190°C y 48 horas de cristalización, ya que las señales de difracción que presentan los sólidos corresponden mayoritariamente a fases amorfas que no permiten apreciar cambios en los patrones de difracción por efecto de la temperatura. Al comparar el patrón de difracción a alto ángulo del sólido sintetizado a 190°C y 48 horas sin calcinar (figura 22) con el calcinado se observa que el material fue estable a la calcinación, la calcinación no afecto sus propiedades estructurales.

VI.10 Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a bajo ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

En la figura 29 se muestran los patrones de DRX a ángulos bajos para ciertos sólidos seleccionados calcinados, sintetizados a una temperatura de 150, 170 y 190°C con tiempos de cristalización entre 6 y 72 horas empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

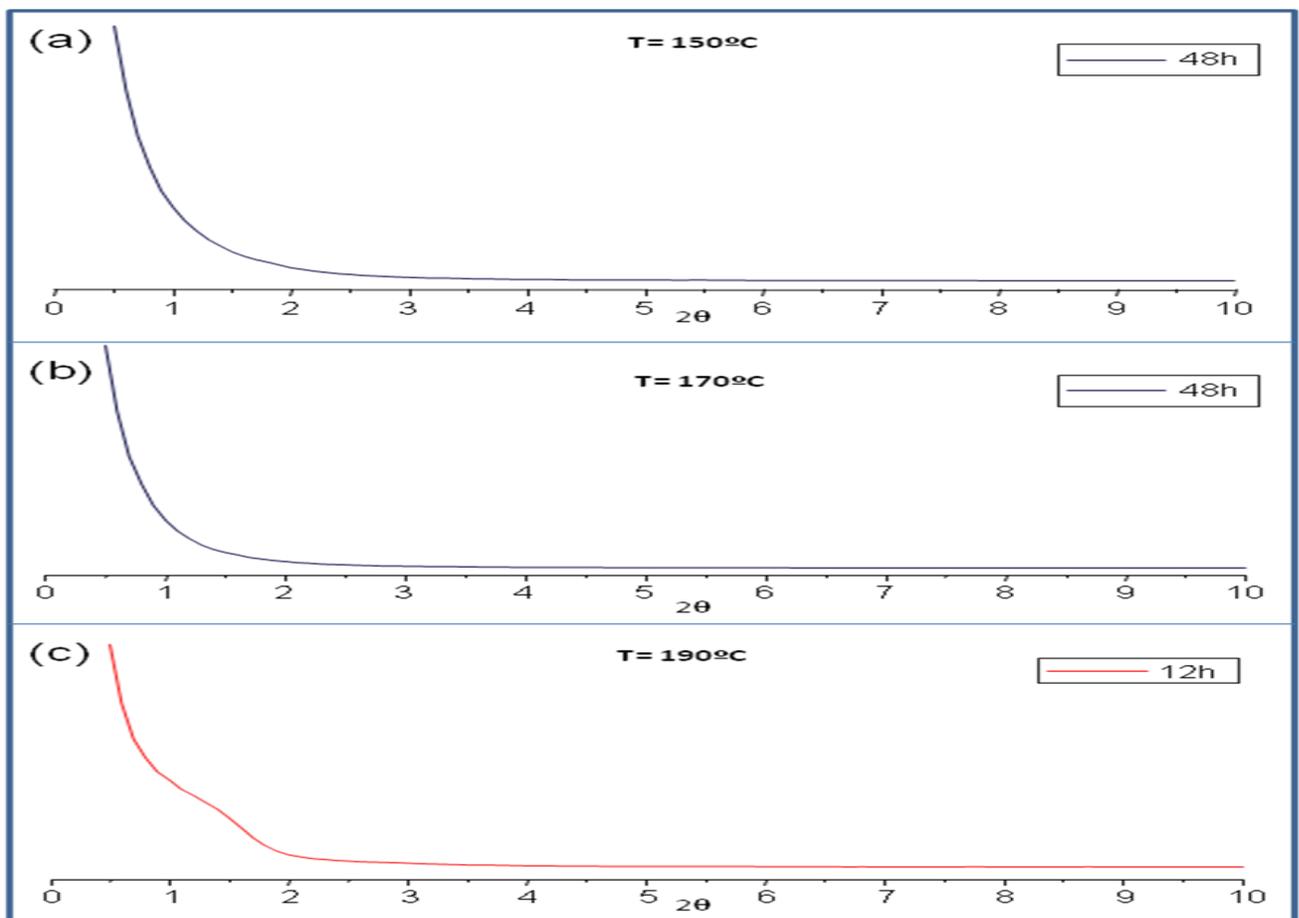


Figura 29. Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.



Para DRX de los sólidos sintetizados a 150, 170 y 190°C con tiempos de cristalización de 12 y 48 horas no se observa la presencia de la señal correspondiente al plano (100); característica de sólidos mesoporosos ordenados.

Al comparar el patrón de difracción a bajo ángulo de los sólidos sin calcinar (figura 24) con el patrón de difracción del sólido calcinado (figura 29) se observa que el efecto de la calcinación es importante, ya que la señal que presentó el patrón de DRX del sólido sin calcinar desapareció en su totalidad como puede observarse en el patrón de difracción de rayos X del sólido calcinado. Al igual que en la serie sintetizada con TEOS, con silicato de sodio también ocurre un colapso de las paredes del sólido con la temperatura de calcinación.

VI.11 Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a alto ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

En la figura 30 se muestran los patrones de DRX a ángulo alto para sólidos seleccionados calcinados sintetizados a una temperatura de 150, 170 y 190°C con tiempos de cristalización entre 6 y 72 horas empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

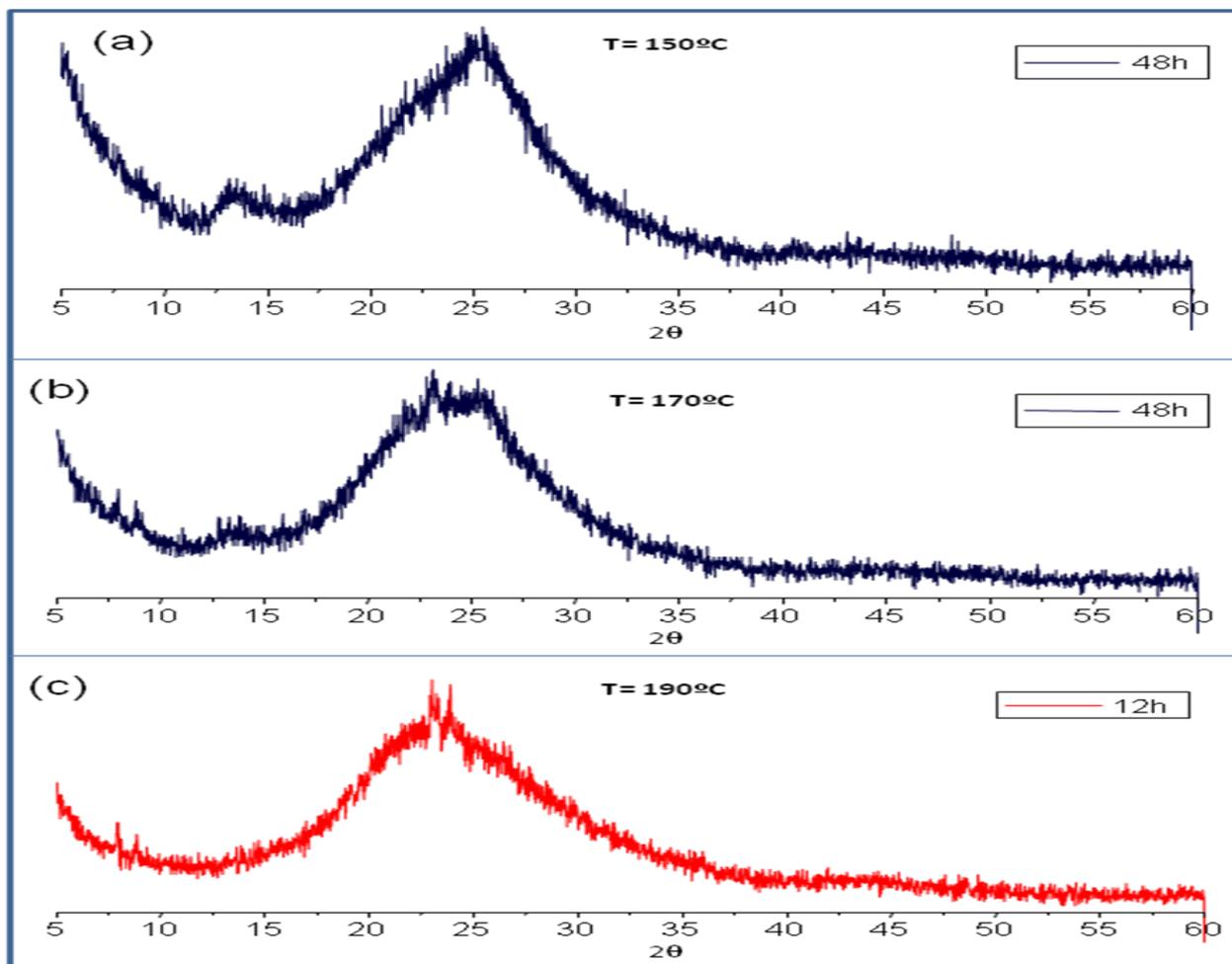


Figura 30. Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.



Para los sólidos sintetizados a 150 y 170°C con tiempo de cristalización de 48 horas no se observan señales atribuibles a una fase cristalina. A 190°C y tiempo de cristalización de 12 horas se observa la presencia de una fase amorfa, con la aparición de unos picos pocos definidos que indican la formación incipiente de una fase cristalina.

Al comparar los patrones de difracción a alto ángulo sin calcinar (figura 25) con el calcinado (figura 30), no se observan cambios apreciables en los picos característicos ya que la mayoría de las fases obtenidas son amorfas.

VI.12 Estudio de la estabilidad hidrotérmica y su efecto sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a bajo ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando TEOS como fuente de silicio.

En la figura 31 se muestran los patrones de DRX a ángulo bajo para ciertos sólidos seleccionados calcinados, sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150, 170 y 190°C con tiempos de cristalización entre 12 y 48 horas empleando TEOS como fuente de silicio.

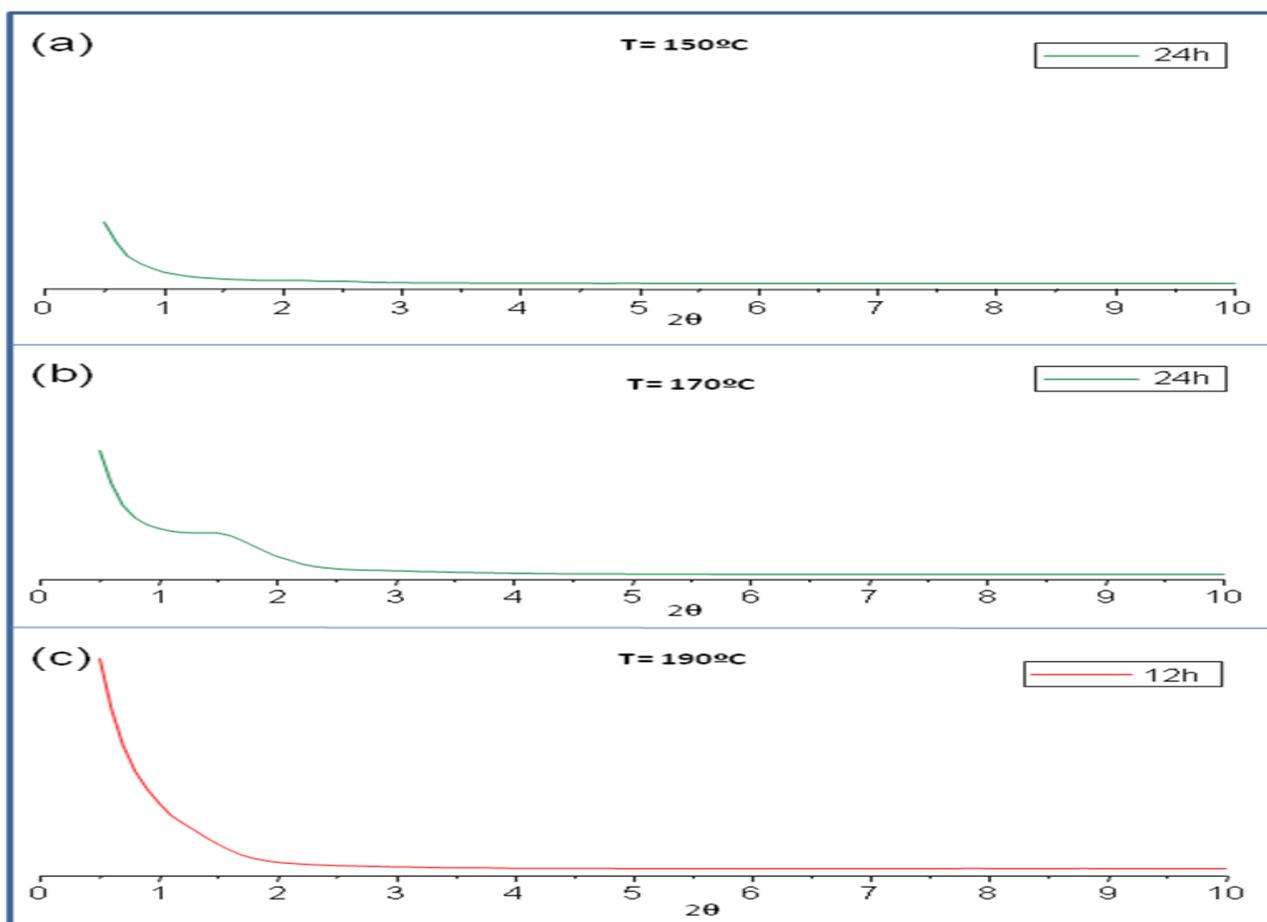


Figura 31. Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando TEOS como fuente de silicio.



En el DRX del sólido sometido a tratamiento hidrotérmico correspondiente a 150°C con tiempo de cristalización de 24 horas no se evidencia la presencia de una señal característica correspondiente al plano de difracción (100) de sólidos mesoporosos de bajo ordenamiento. El efecto del tratamiento hidrotérmico es importante, ya que la señal que presentó el patrón de DRX del sólido calcinado (figura 27) desapareció en su totalidad luego del tratamiento hidrotérmico (figura 31). Aparentemente el tratamiento hidrotérmico afectó las paredes del sólido, debilitándolas y ocasionando un colapso de las mismas.

Sin embargo, en el DRX del sólido sometido a tratamiento hidrotérmico correspondiente a 170°C y tiempo de cristalización de 24 horas se observa la señal correspondiente al plano (100) de sólidos mesoporosos con bajo ordenamiento. En este caso, el tratamiento hidrotérmico causó una pérdida parcial del ordenamiento mesoporoso del sólido calcinado (figura 27), como puede observarse en la figura 31. Aunque en términos generales se puede decir que el sólido sintetizado a 170°C y tiempo de cristalización de 24 horas en presencia de TEOS como fuente de silicio, es más estable que su homólogo sintetizado con silicato de sodio.

A 190°C y tiempo de cristalización de 12 horas no se evidencia la presencia de una señal característica de sólidos mesoporosos, tal como era de esperarse, ya que dicha señal es ausente en el sólido calcinado (figura 27).

VI.13 Estudio de la estabilidad hidrotérmica y su efecto sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a alto ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando TEOS como fuente de silicio.

En la figura 32 se muestran los patrones de DRX a ángulo alto para ciertos sólidos seleccionados calcinados, sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150, 170 y 190°C con tiempos de cristalización entre 12 y 48 horas empleando TEOS como fuente de silicio.

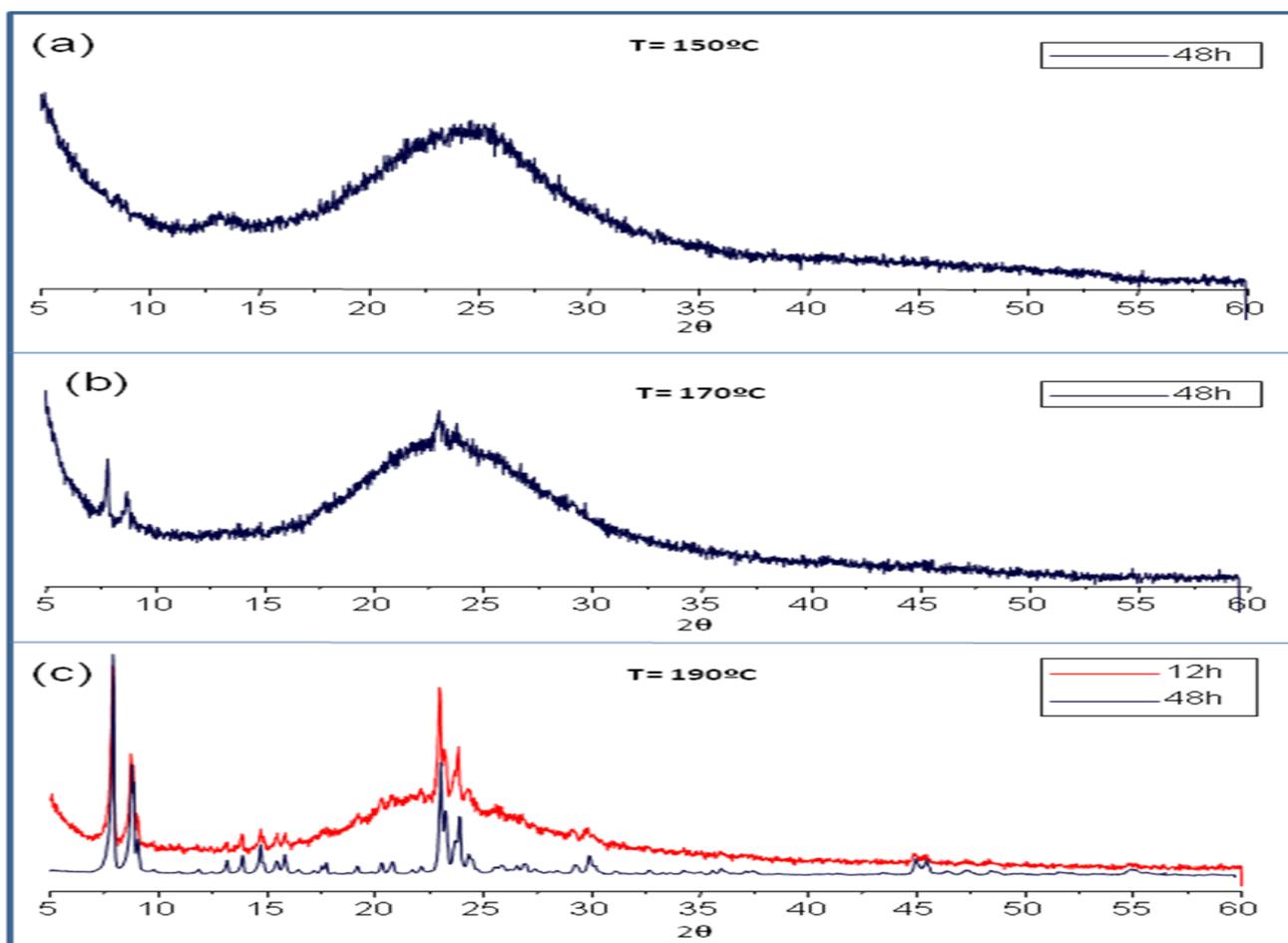


Figura 32. Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando TEOS como fuente de silicio.



En el DRX del sólido sintetizado a 150°C con tiempo de cristalización de 48 horas se observa que la fase existente es amorfa lo que no permite apreciar un efecto en el tratamiento hidrotérmico. Un comportamiento similar es observado para el sólido sintetizado a 170°C en donde se nota la presencia de unos picos pocos definidos que se atribuye a una formación de fase cristalina incipiente en una matriz amorfa.

En cambio el sólido sintetizado a 190°C con tiempo de cristalización de 12 horas, el patrón de difracción de rayos X exhibe un comportamiento parecido al sólido sintetizado a 170°C y 48 horas de cristalización en cuanto a la coexistencia de ambas fases (amorfa y cristalina). El efecto del tratamiento hidrotérmico causa una disminución de las señales de difracción de la zeolita del sólido calcinado (figura 28) como puede observarse en la figura 32.

Al comparar el patrón de difracción del sólido sintetizado a 190°C y 48 horas de cristalización tratado hidrotérmicamente con el patrón de difracción del sólido calcinado, se observa que el tratamiento hidrotérmico causa disminución de las intensidades de los picos de difracción de la zeolita tipo ZSM-5.

VI.14 Estudio de la estabilidad hidrotérmica y su efecto sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a bajo ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

En la figura 33 se muestran los patrones de DRX a ángulo bajo para los sólidos seleccionados calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150, 170 y 190°C con tiempos de cristalización entre 12 y 48 horas empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

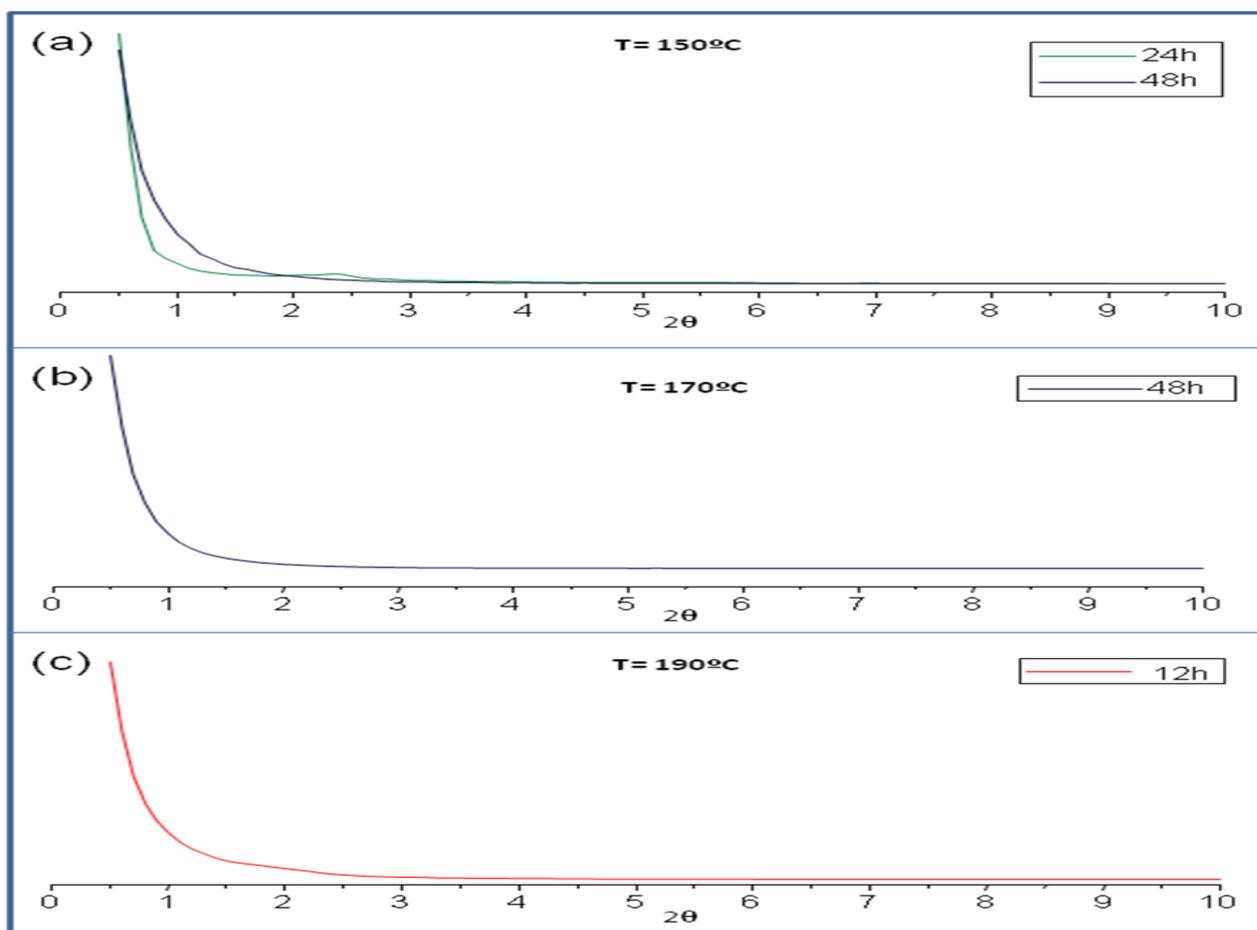


Figura 33. Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.



En los DRX de los sólidos sometidos a tratamiento hidrotérmico correspondiente a 150, 170 y 190°C con tiempo de cristalización de 12 y 48 horas no se evidencia la presencia de una señal característica correspondiente al plano de difracción (100) de sólidos mesoporosos tipo Al-MCM-41. No se pudo observar el efecto del tratamiento hidrotérmico ya que los patrones de DRX de los sólidos calcinados no presentaron la señal característica correspondiente al plano (100) (figura 29), por ende no es de esperar que los patrones de difracción de rayos X de los sólidos sometidos a tratamiento hidrotérmico (figura 33) muestren alguna señal.

Aunque no se presente el patrón de difracción del sólido calcinado sintetizado a 150°C y 24 horas de cristalización, se presenta el DRX del sólido sintetizado bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo de cristalización tratado hidrotérmicamente. Esto permitió comprobar que la fase laminar que apareció en el DRX del sólido sin calcinar es inestable tanto a la calcinación como al tratamiento hidrotérmico tal como ha sido reportado por Zhao y Goldfarb^[44].

VI.15 Estudio de la estabilidad hidrotérmica y su efecto sobre las propiedades cristalinas de los sólidos. DRX a alto ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando Silicato de Sodio como fuente de silicio.

En la figura 34 se muestran los patrones de DRX a ángulo alto para los sólidos seleccionados calcinados, sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150, 170 y 190°C con tiempos de cristalización entre 12 y 48 horas empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

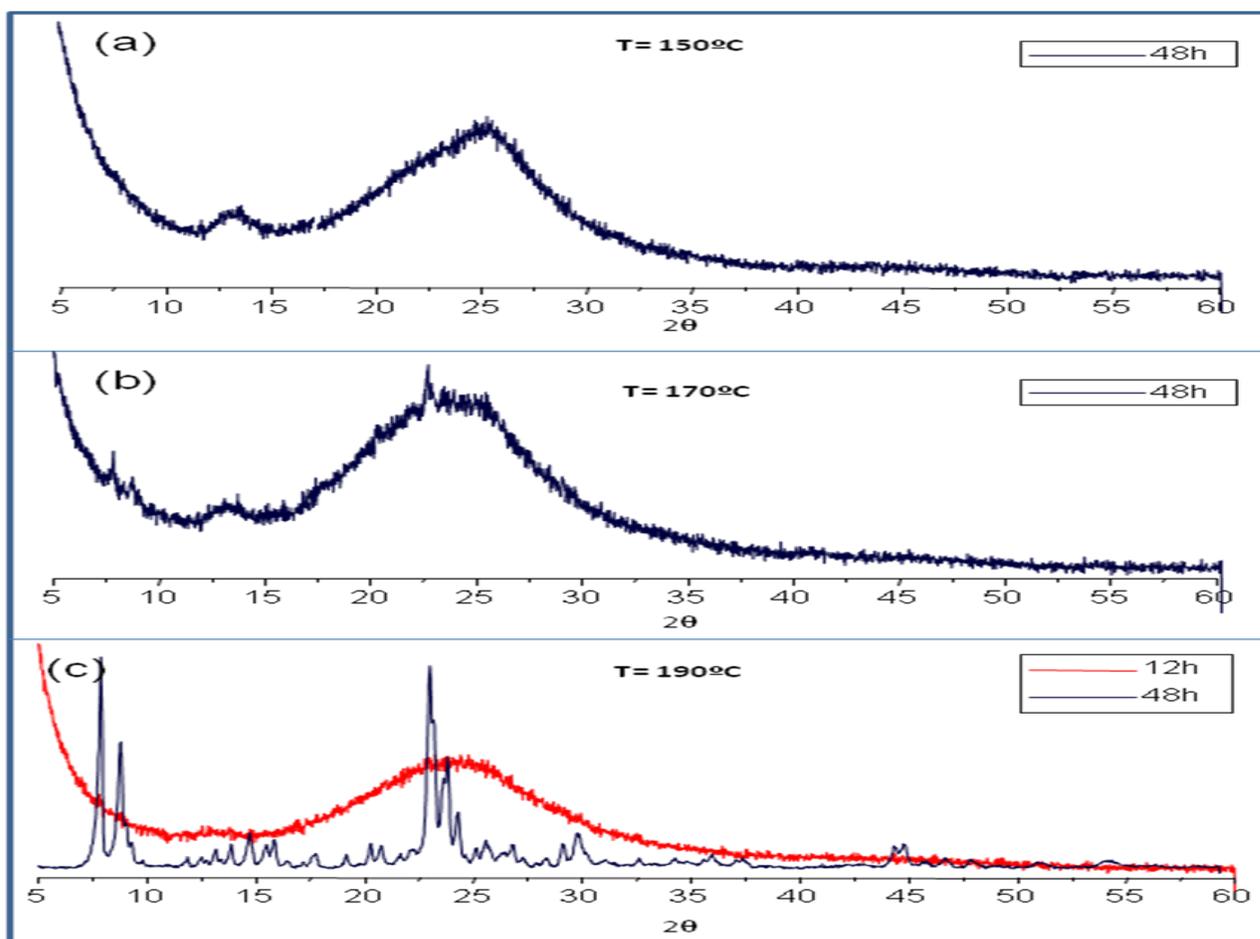


Figura 34. Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.



En el DRX del sólido sintetizado a 150 y 170°C con tiempo de cristalización de 48 horas no es posible evaluar el efecto del tratamiento hidrotérmico, ya que el material calcinado es amorfo (figura 30) y por tanto el sólido sometido a tratamiento hidrotérmico es igualmente amorfo (figura 34).

Para el sólido sintetizado a 190°C con tiempo de cristalización de 12 horas, el tratamiento hidrotérmico causa la desaparición de los picos correspondientes al material cristalino observado en el material calcinado (figura 30). Sin embargo, el sólido sintetizado a 48 horas de cristalización, se muestra resistente al tratamiento hidrotérmico (figura 34).

En general para las dos fuentes de silicio (TEOS y silicato de sodio), el bajo ordenamiento de los sólidos se pierde cuando son sometidos a tratamiento hidrotérmico.

VI.16 Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las características de los sólidos sintetizados. TGA-DTA del Al-MCM-41 sin calcinar, empleando TEOS como fuente de silicio.

A continuación se presentan los análisis de TGA-DTA de las muestras sin calcinar. Debido al gran número de sólidos sintetizados en éste trabajo se escogieron aquellos que consideramos más interesantes de acuerdo a sus propiedades texturales y estructurales.

En la figura 35 y 36 se presentan los TGA para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 150°C con tiempos de cristalización de 12, 24 y 48 horas y 170°C con tiempos de cristalización de 12 y 24 horas empleando TEOS como fuente de silicio.

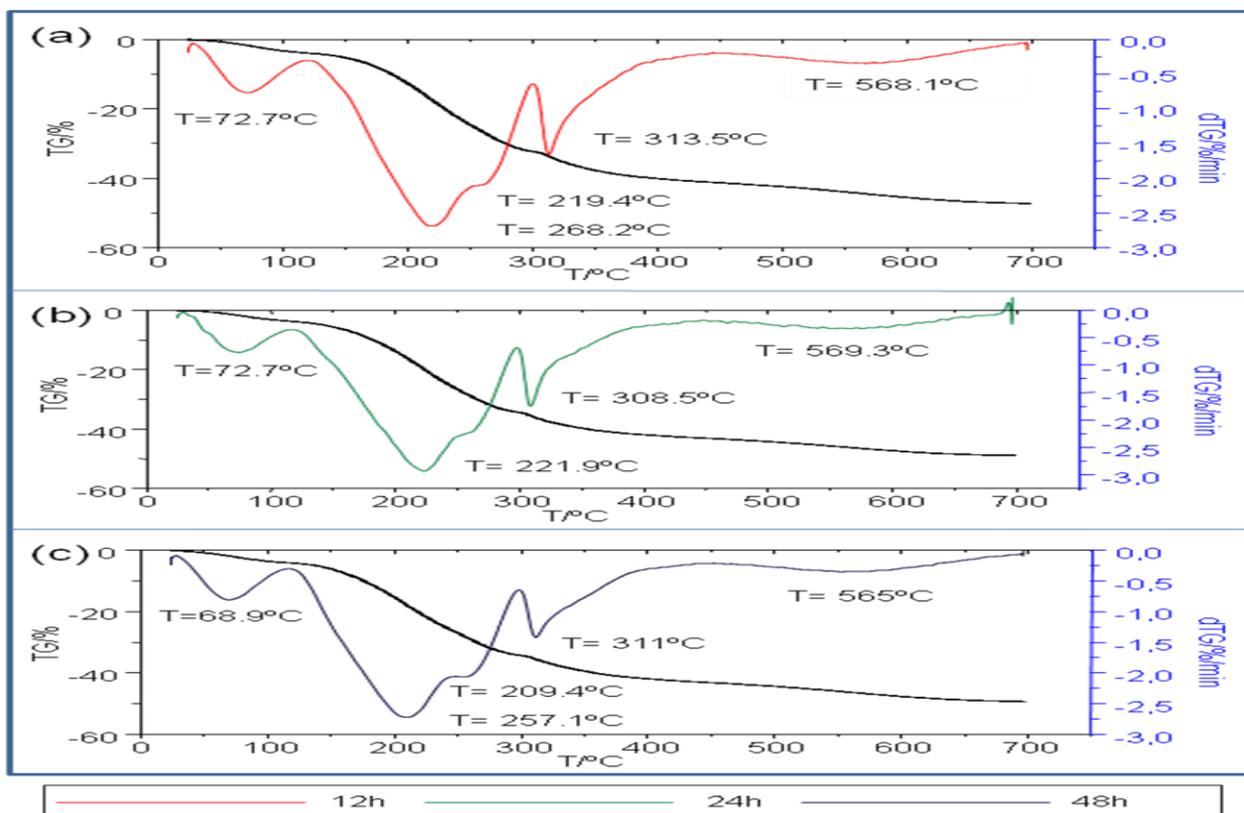


Figura 35. Análisis termogravimétrico para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 150°C con tiempos de cristalización de 12h (a), 24h (b) y 48h (c) empleando TEOS como fuente de silicio.

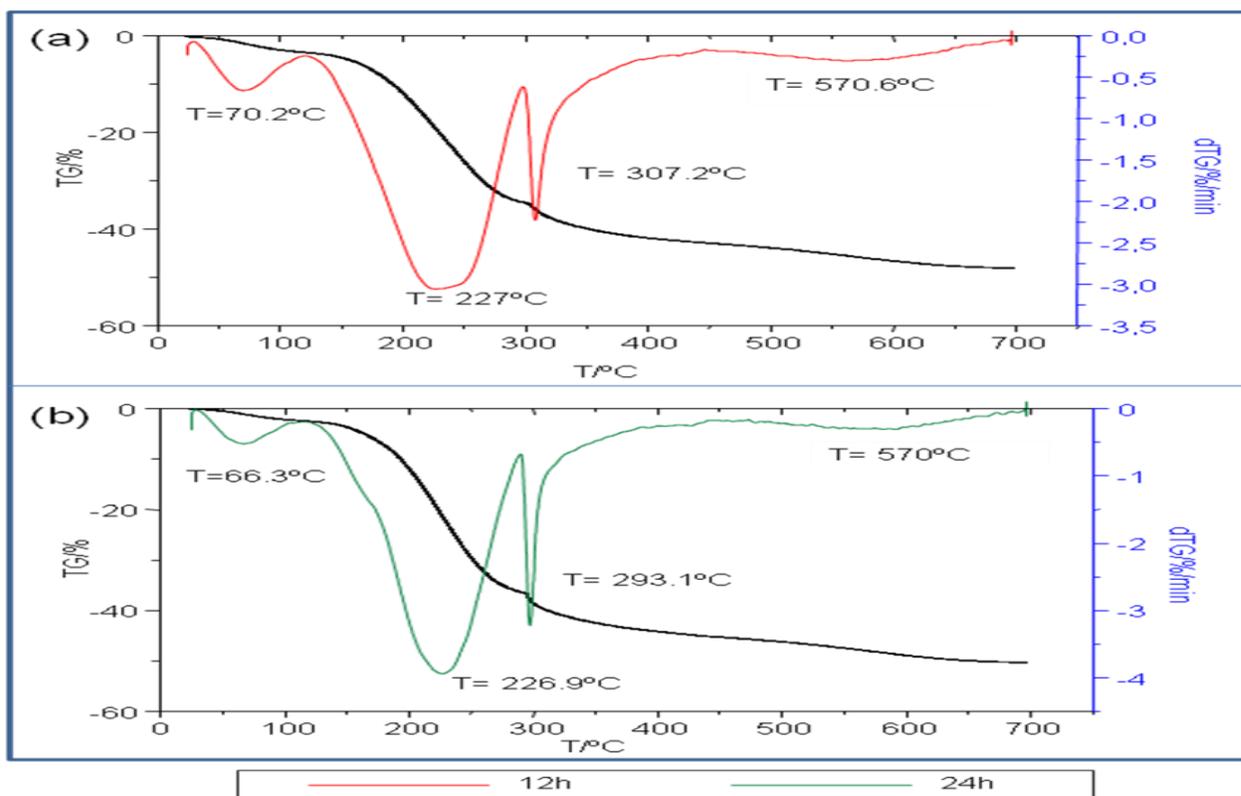


Figura 36. Análisis termogravimétrico para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 170°C con tiempos de cristalización de 12h (a), 24h (b) empleando TEOS como fuente de silicio.

Los termogramas que se presentan en la figura 35 y 36 correspondientes a los sólidos sintetizados a 150 y 170°C son muy similares en cuanto a forma y temperatura de pérdida de peso. Para ambas temperaturas de síntesis y tiempos de cristalización entre 12 y 48 horas, ocurre una pérdida de peso entre el 3-4% a una temperatura entre 66-73°C, esto se corresponde a la eliminación de agua absorbida en la superficie de los sólidos.

El surfactante ocluido en los sólidos se descompone en 3 etapas, como se propone en la bibliografía [50]. En un primer paso para los sólidos sintetizados a 150 y 170°C y tiempos de cristalización entre 12 y 48 horas se produce una pérdida de peso entre el 30-33% la cual representa entre el 64-68% del surfactante ocluido y corresponde a la



eliminación de la amina vía degradación Hoffman. Para los sólidos con tiempos de cristalización entre las 12 y 24 horas, ésta pérdida de peso ocurre a una temperatura entre 220-230°C; a mayor tiempo de cristalización (48 horas) para el sólido sintetizado a 150°C, se favorece ésta pérdida a una temperatura más baja (209°C).

En un segundo paso se produce una pérdida de 9% del peso total a una temperatura entre 290-310°C aproximadamente para los tres tiempos de cristalización, la cual corresponde al 20% del peso del surfactante ocluido y a la eliminación de la cadena carbonada. Ésta reacción viene acompañada de un proceso de oxidación, el cual origina diferentes productos como CO₂, NO₂, H₂O, etc. Finalmente en una última etapa, se produce la pérdida del 6% en peso a una temperatura entre 545-569°C lo cual representa un 12% en peso del surfactante ocluido y corresponde a la combustión de surfactante remanente. En términos generales, a una misma temperatura de síntesis, un aumento en el tiempo de cristalización induce una eliminación de las especies ocluidas en los sólidos a temperaturas más bajas.

En la figura 37 se presentan los TGA para ciertos sólidos sin calcinar seleccionados, sintetizados a una temperatura de 190°C con tiempos de cristalización de 12 y 48 horas empleando TEOS como fuente de silicio.

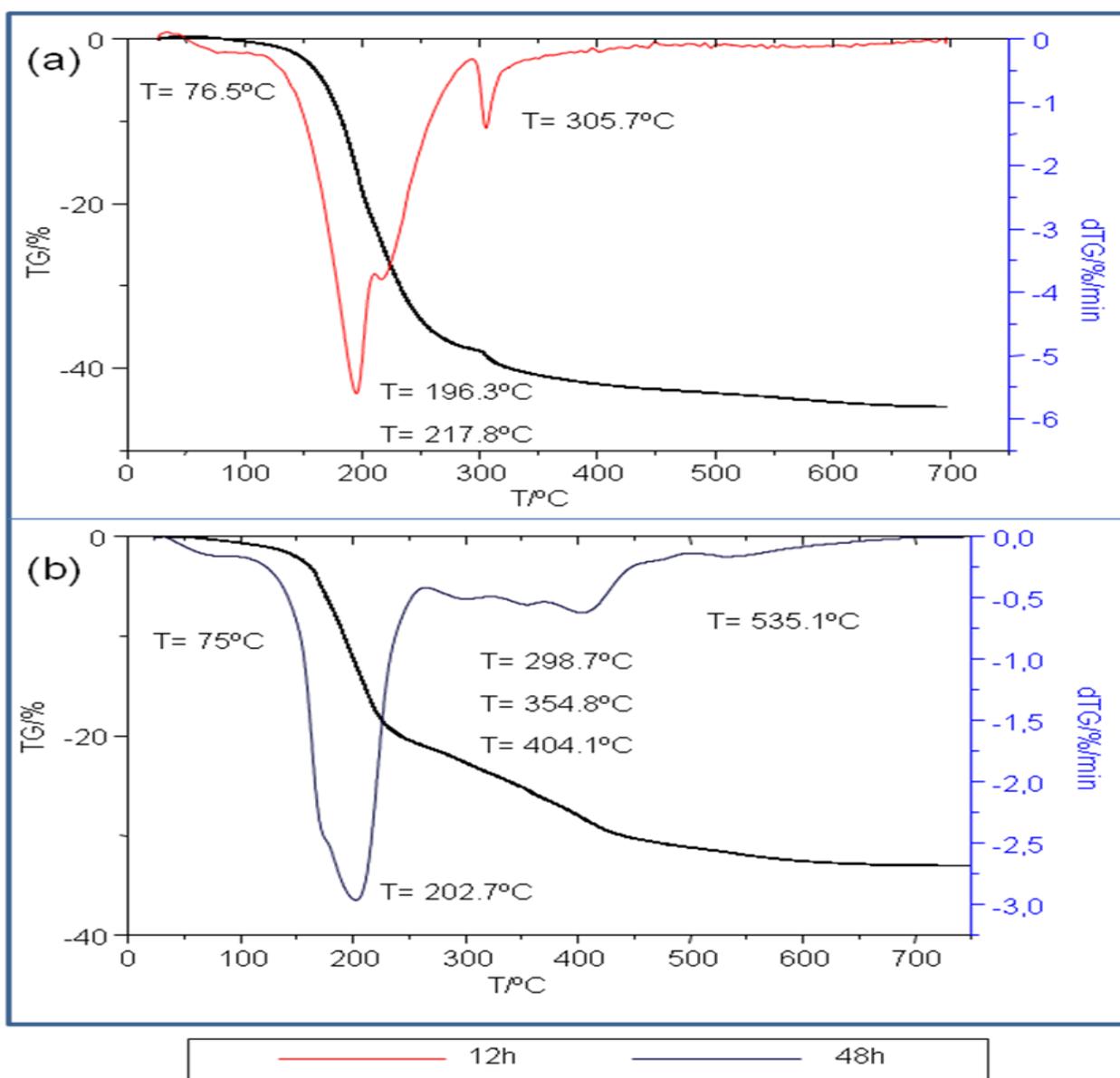


Figura 37. Análisis termogravimétrico para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 190°C con tiempos de cristalización de 12h (a) y 48h (c) empleando TEOS como fuente de silicio.



Los TGA de los sólidos sintetizados a 190°C y tiempos de cristalización entre las 12 y 48 horas se diferencian de los obtenidos a temperaturas más bajas de cristalización. Se produce una pérdida de peso (agua) cercana al 1% a una temperatura de 75°C. El porcentaje de pérdida de peso es menor al observado para los sólidos sintetizados a 150 y 170°C sin embargo, la temperatura a la cual se produce dicha pérdida es mayor.

El surfactante ocluido en ambos sólidos se descompone en 2 etapas. En una primera etapa se produce una pérdida de peso del 36% lo que corresponde al 86% del surfactante ocluido a una temperatura entre 195-200°C para ambos tiempos de cristalización.

En una segunda etapa se produce una pérdida entre el 4-10% del peso total lo que corresponde al 10% del peso de surfactante ocluido. A menor tiempo de cristalización (12 horas) esta segunda pérdida de peso se produce a una sola temperatura (306°C), mientras que a mayor tiempo de cristalización (48 horas), la pérdida de peso ocurre a tres temperaturas diferentes 298, 354, 404°C, esto se puede atribuir a pequeñas cadenas carbonadas que pudieran tener dificultad para difundirse libremente, es decir, estar atrapadas en el interior de pequeñas cavidades.

Manteniendo un tiempo de cristalización fijo, un aumento en la temperatura de síntesis conlleva a que el porcentaje de surfactante ocluido en la primera etapa de descomposición aumenta según la relación $190^{\circ}\text{C} > 170^{\circ}\text{C} > 150^{\circ}\text{C}$, es decir que la microporosidad originada por la formación de fase zeolítica favorece la eliminación del surfactante. En efecto, se puede notar que la eliminación de la amina requiere una temperatura menor para los sólidos sintetizados a 190°C que para sus homólogos sintetizados a 150 y 170°C, lo que implica una menor interacción del aluminosilicato con el surfactante a altas temperaturas. Por otro lado, en cuanto al agua adsorbida se puede decir en términos generales que a temperaturas bajas de síntesis se obtienen sólidos más hidrofílicos que a temperaturas altas.

VI.17 Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades de los sólidos. TGA-DTA del Al-MCM-41 sin calcinar, empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

En la figura 38 y 39 se presentan los TGA para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 150 y 170°C con tiempos de cristalización entre 12 y 48 horas empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

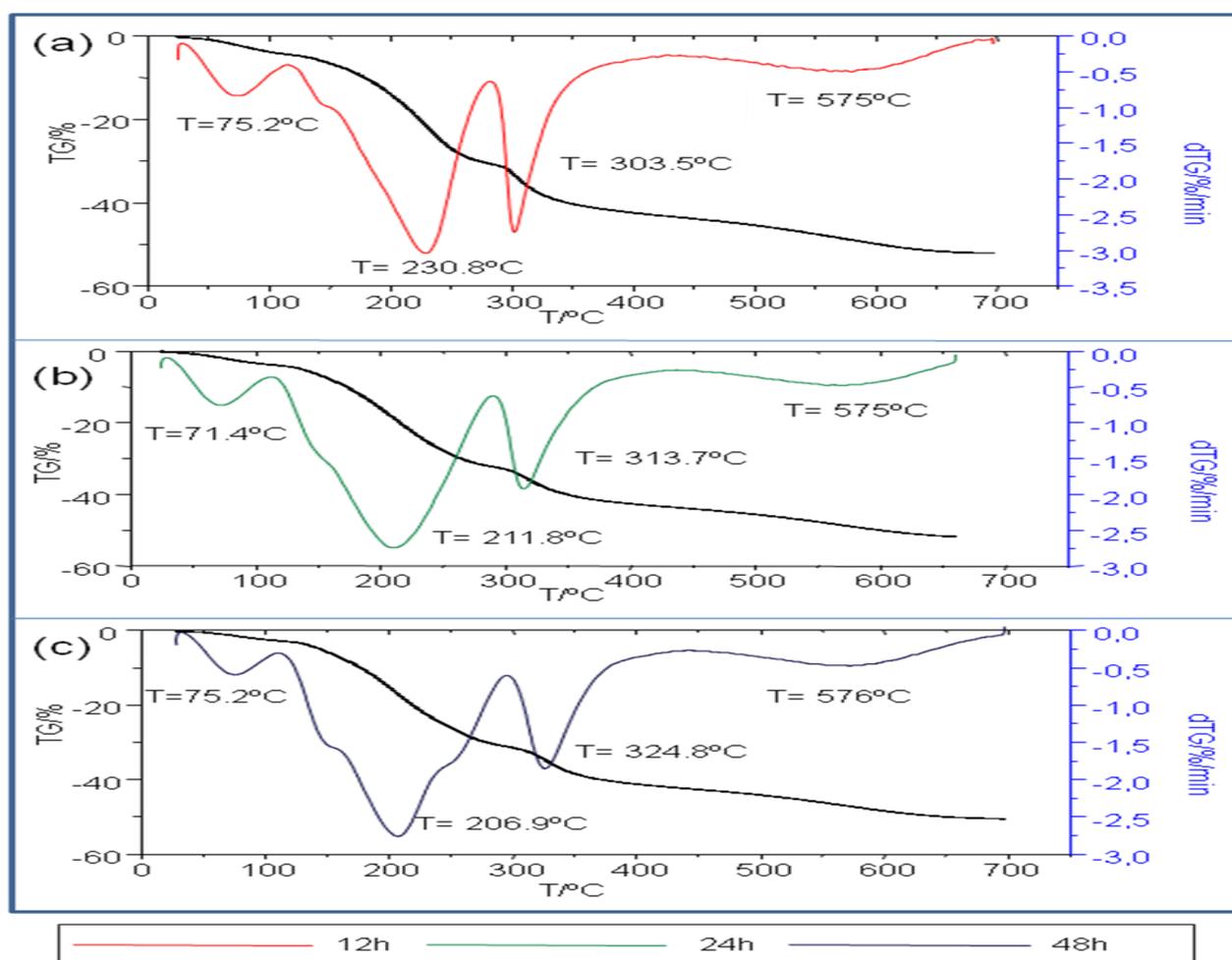


Figura 38. Análisis termogravimétrico para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 150°C con tiempos de cristalización de 12h (a), 24h (b) y 48h (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

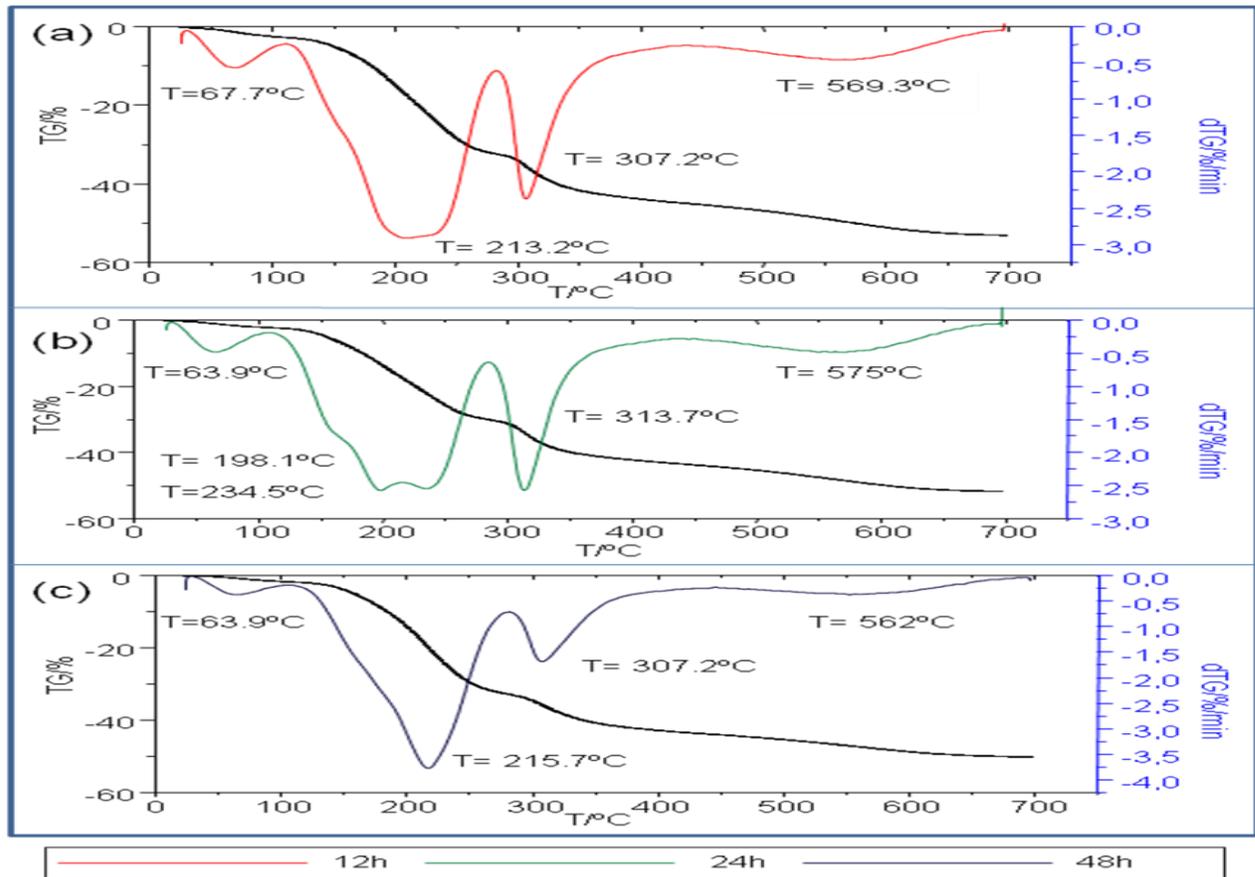


Figura 39. Análisis termogravimétrico para los sólidos sin calcinar sintetizados a una temperatura de 170°C con tiempos de cristalización de 12h (a), 24h (b) y 48h (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

Para los sólidos sintetizados a 150 y 170°C con tiempos de cristalización entre las 12 y 48 horas se observa que se produce una pérdida de peso (agua) entre el 2-4% a una temperatura entre 64-75°C. Ésta temperatura es mayor que para los sólidos sintetizados con TEOS.

En una primera etapa, en lo que se refiere al surfactante para las dos series se produce a una temperatura entre 200-230°C una pérdida de peso entre el 26-30% y esto se corresponde al 55% del peso del surfactante ocluido. En una segunda etapa se produce



una pérdida del 11% del peso total lo que corresponde al 26% del peso de surfactante ocluido a una temperatura entre 307-325°C.

En la etapa final la pérdida de peso para los tres tiempos de cristalización (12h, 24h y 48h) es del 8% y ocurre a una temperatura entre los 575-576°C, en términos generales representa un 17% del peso del surfactante ocluido.

VI.18 Efecto de la fuente de silicio sobre las propiedades de los sólidos sintetizados. Análisis termogravimétrico.

Las principales diferencias observadas en los TGA-DTA de los sólidos sintetizados con ambas fuentes de silicio, radican en la temperatura a la cual se descompone el surfactante en su primera etapa. Estas temperaturas son menores a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de cristalización cuando se utiliza Silicato de Sodio en lugar de TEOS. Sin embargo en la segunda y tercera etapa de descomposición del surfactante en todos los sólidos sintetizados a 150°C y 170°C no se observan diferencias significativas en las temperaturas asociadas a los cambios de masa. Estas etapas corresponden a la pirólisis de la cadena carbonada del surfactante. Para los sólidos sintetizados al emplear TEOS a 190°C (material microporoso), la tercera etapa en el termograma no se aprecia.

En cuanto al agua adsorbida se puede decir en términos generales que al emplear silicato de sodio como fuente de silicio, se obtienen sólidos más hidrofílicos en comparación a los sintetizados con TEOS.

Por otro lado, la eliminación del surfactante ocluido parece estar favorecida cuando el TEOS es utilizado como fuente de silicio. En efecto, el balance en eliminación del surfactante es cercano al 100% en presencia de TEOS, mientras que el mismo no supera el 93% cuando el silicato de sodio es empleado.

VI.19 Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las propiedades cristalográficas de los sólidos. Micrografías de transmisión del Al-MCM-41 calcinado, empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

A continuación se presentan las micrografías de transmisión para los sólidos sintetizados a 150°C y tiempo de cristalización de 12, 24 y 72 horas. Debido al gran número de sólidos sintetizados en éste trabajo, sólo se escogieron aquellos que fueron considerados más interesantes. Estos sólidos fueron los que presentaron un mejor arreglo, además de un área superficial más elevada y finalmente una fuente de silicio económica.

En la figura 40 A y B se muestran dos micrografías del sólido calcinado sintetizado a una temperatura de 150°C y tiempo de cristalización de 12 horas.

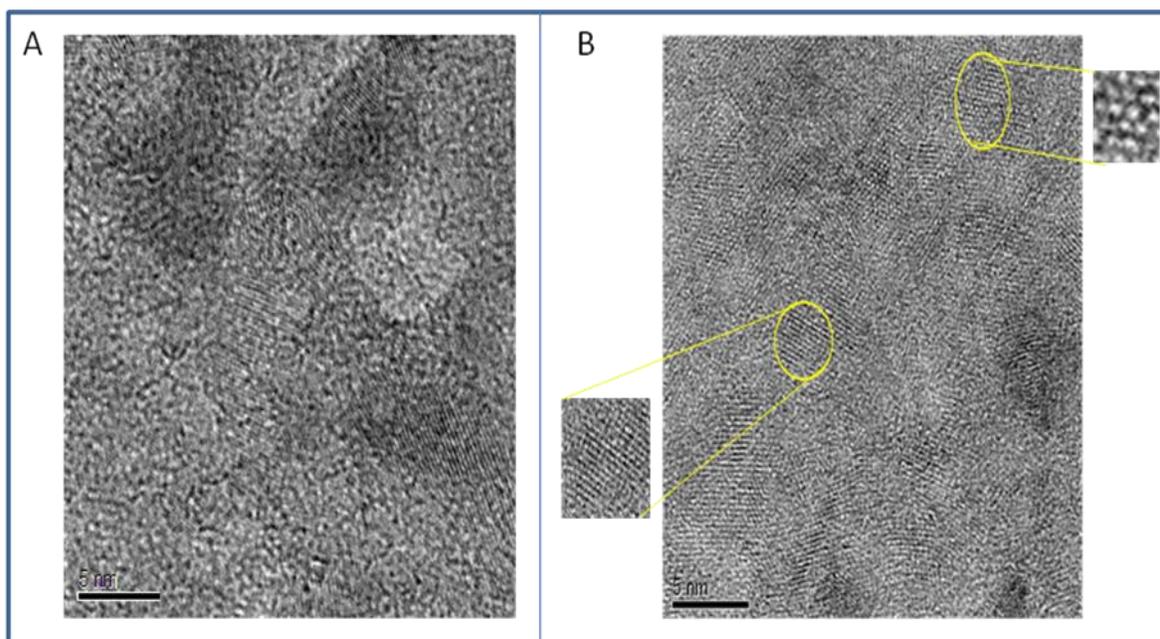


Figura 40. Microscopías de Transmisión para el sólido calcinado sintetizado a una temperatura de 150°C y tiempo de cristalización 12 horas empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

En las figuras anteriores se puede observar la contribución de dos fases. En una sección se observa (A) se observa la coexistencia de un material amorfo con un material poroso ordenado a escala nanométrica y en la otra sección (B) se puede apreciar otra orientación de los planos que constituyen el material ordenado. El material nanocrystalino observado en la figura 40 se encuentra inmerso en una matriz de sílice-alúmina amorfa. El tamaño del agregado cristalino no puede establecerse claramente en la figura 40 (A) debido a que los límites cristalino-amorfo no están bien definidos.

En la figura 41 se muestra la micrografía del sólido calcinado sintetizado a una temperatura de 150°C y tiempo de cristalización de 24 horas.

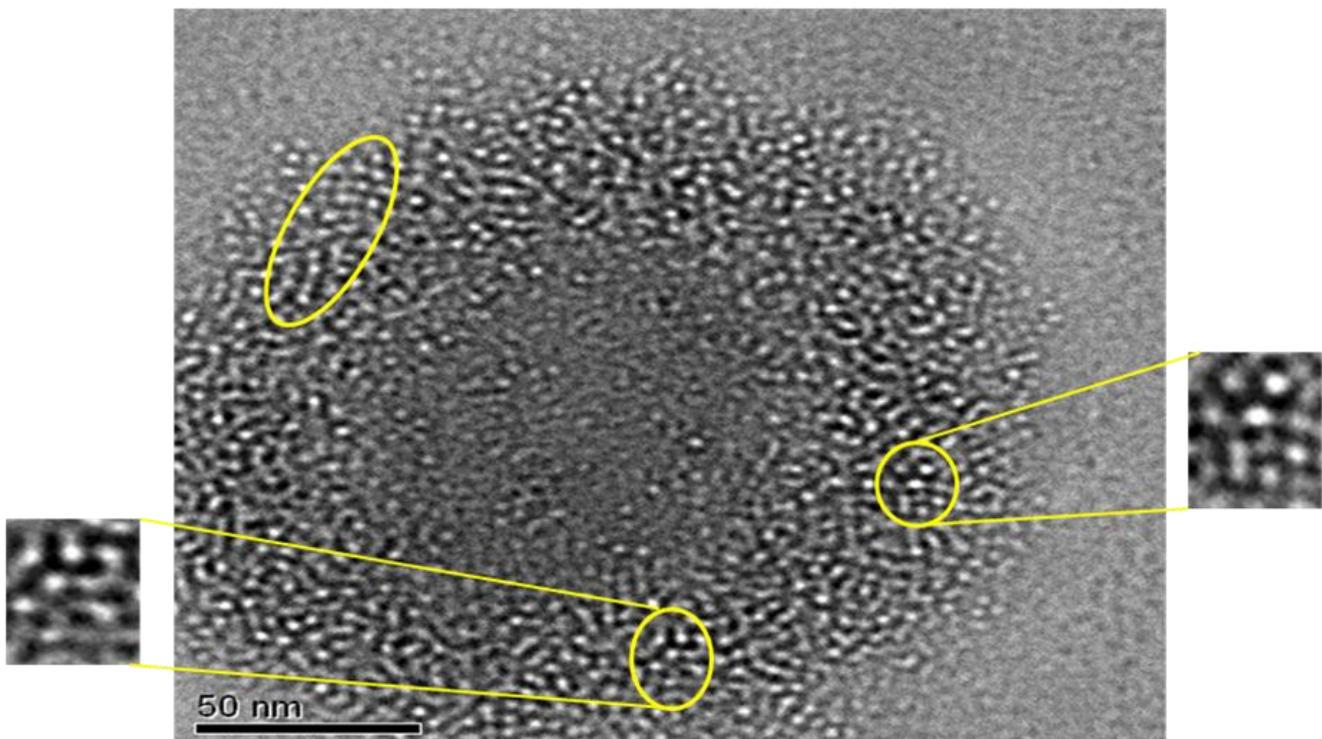


Figura 41. Microscopía de Transmisión para el sólido calcinado sintetizado a una temperatura de 150°C y tiempo de cristalización 24 horas empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

En esta micrografía se observa una distribución de poros no ordenada en su mayoría. Las zonas enmarcadas revelan la formación parcial de hexágonos y poros con arreglo tipo laminar MCM-50. En los análisis de microscopía electrónica realizados sobre este sólido no se pudo detectar formaciones ordenadas tipo zeolita como la que presentó el sólido sintetizado a las 12 horas.

En la figura 42 se muestra la micrografía del sólido calcinado sintetizado a una temperatura de 150°C y tiempo de cristalización de 72 horas.

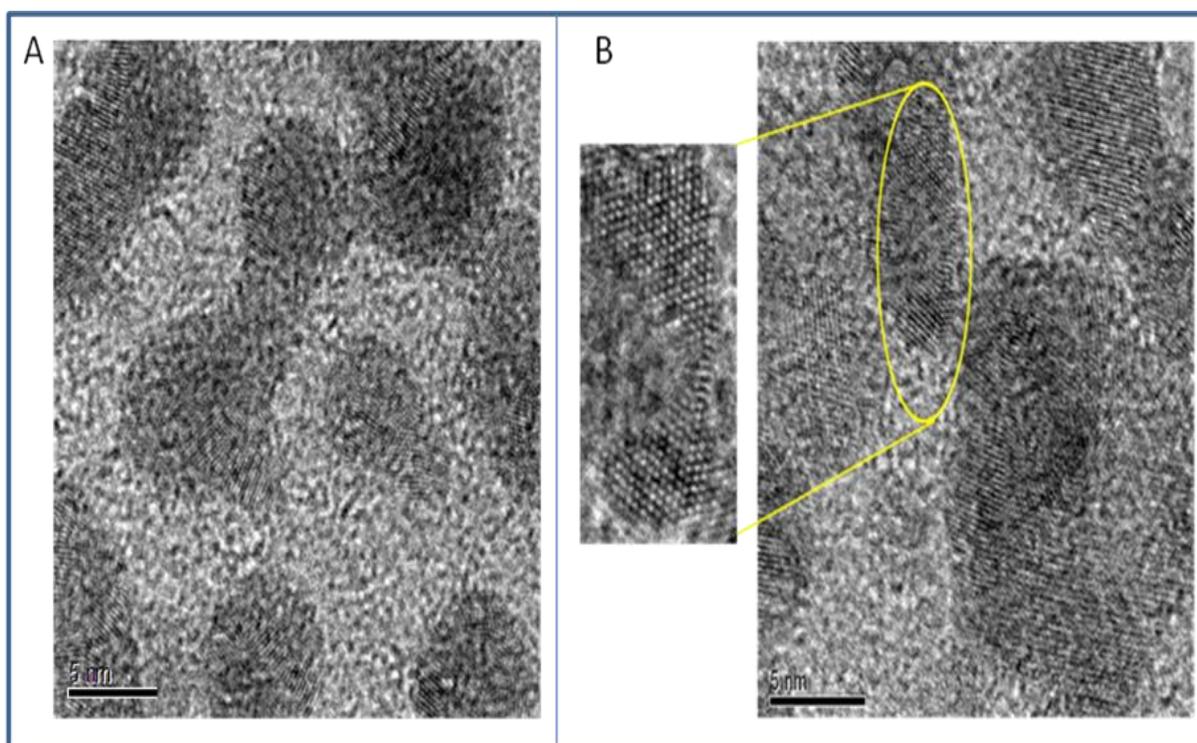


Figura 42. Microscopía de Transmisión para el sólido calcinado sintetizado a una temperatura de 150°C y tiempo de cristalización 72 horas empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

A las 72 horas de cristalización el sólido está constituido por dos fases claramente definidas como se muestra en la figura 42. Se nota claramente una alta población de



material ordenado microporoso agrupado en formaciones circulares de aproximadamente 5 nm de diámetro rodeados de un material poroso no ordenado posiblemente sílice-alúmina amorfa. Los análisis de difracción de rayos X mostraron que el material ordenado microporoso está constituido por zeolita tipo ZSM-5. El material amorfo puede ser el resultado del colapso de las paredes del componente mesoporoso observado en el DRX a bajo ángulo del sólido calcinado.

El estudio de microscopia electrónica muestra que el incremento del tiempo de cristalización a 150°C tiene un efecto en la formación de los cristales de zeolita observados. La formación de la zeolita ZSM-5 sintetizada en nuestro trabajo, ocurre a tiempos tan cortos como 12 horas, sin embargo el tamaño de los cristales dentro de la matriz de sílice-alúmina amorfa no permite su detección por DRX. Luego de transcurridas 24 horas no se apreció formación de zeolita, sin embargo, a las 72 horas la formación nanocristalina reaparece y el tamaño de los cristales y la abundancia de la zeolita permite su detección por DRX. Esto nos indica que en el rango de 12 a 72 horas de cristalización ocurre un ciclo de formación:

ZSM-5 → redisolución de zeolita → recristalización de ZSM-5.



VII. Conclusiones.

1.- Se logró sintetizar adecuadamente el sólido Al-MCM-41 a 150 y 170°C con tiempos de cristalización entre 6 y 72 horas empleando TEOS y silicato de sodio, evidenciado por la presencia de mesoporosidad, alta área específica y patrón de DRX con las líneas características de sólidos mesoporosos con arreglo hexagonal. Los sólidos sintetizados con silicato de sodio presentaron áreas superficiales mayores que los sólidos sintetizados con TEOS.

2.- En el sólido sintetizado a 190°C y 72 horas de cristalización se observó la presencia de zeolita ZSM-5 empleando TEOS, mientras que con silicato de sodio se obtuvo zeolita tipo ZSM-5 contaminada con mordenita.

3.- Para las diferentes temperaturas y a bajos tiempos de cristalización se obtuvieron isotermas tipo IV características de materiales mesoporosos, a tiempos intermedio se obtuvieron isotermas combinadas entre tipo I y tipo IV y a tiempos altos de cristalización se obtuvieron isotermas tipo I característico de sólidos microporosos.

4.- Los sólidos seleccionados no fueron estables al tratamiento térmico e hidrotérmico.

5.- Los resultados de los análisis por TGA-DTA parecen indicar que al emplear silicato de sodio como fuente de silicio se obtienen sólidos más hidrofílicos en comparación a los sintetizados con TEOS.

6.- Las imágenes de microscopia electrónica muestra que el incremento del tiempo de cristalización a 150°C tiene un efecto en la formación de los cristales de zeolita observados, en el rango de 12 a 72 horas de cristalización ocurre un ciclo de formación:

ZSM-5 → redisolución de zeolita → recristalización de ZSM-5.



VIII. Recomendaciones.

Realizar el análisis químico elemental para determinar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ experimental y así poder establecer una comparación con el nominal.

Realizar el análisis de Acidez para obtener información tanto cuantitativa como cualitativa del efecto de las condiciones de cristalización sobre las propiedades ácidas del sólido.



IX. Referencias bibliográficas.

- [1] F. Machado, C. M. López. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo. Ediciones Técnicas Intevep. Caracas Venezuela. CYTED. **(1993)**, 1.
- [2] G.J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J Pararin, Chem. Rev. **(2002)**, 102, 4093.
- [3] S. Mann, S. L. Burkett, S.A. Davis, C.E. Fawler, Chem. Mater: **(1997)**, 9, 2300.
- [4] A. Corma, Chem. Rev. **(1997)**, 97, 2373.
- [5] S.L. Burkett, M. E. Davis, J. Chem. Phys. **(1994)**, 98, 4647.
- [6] J. García Martínez, J. Pérez Pariente, publicaciones Universidad de Alicante. An. Quim. **(2006)**, 102 (1),5.
- [7] M. Antonietti , Curr. Opin. Colloid Interf. Sci., **(2001)**, 6, 244.
- [8] Introduction to Zeolite Science and Practice, de la serie Studies in Surface Science and Catalysis 137 (Eds.: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jansen), Elsevier, Amsterdam, **(2001)**.
- [9] Página web de la Internacional Zeolite Association: <http://www.iza-online.org>.
- [10] M. Antonietti, Curr. Opin. Colloid Interf. Sci. **(2001)**, 6, 244.
- [11] C. Galliot, C. Larré, A. M. Caminade, J.-P. Majoral, Science, **(1997)**, 277, 1981.
- [12] G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, Curr: Opin. Colloid Interf. Sci. **(2003)**, 8, 109.
- [13] A. Stein, Micropor. Mesopor. Mat. **(2001)**, 44-45, 227.
- [14] A. Imhof, D.J. Pine, Nature, **(1997)**, 389, 948.



- [15] D. Beckwith, R.Christou, G. Cook, C. G. Goltner, P.L. Timms, Proceedings of silica 2001, Second International Conference on Silica, **(2001)**.
- [16] M. Mertig, L. Colombi Ciacchi, R. Seidel, W. Pompe , A. DeVita, Nano Lett. **(2002)**, 2, 841.
- [17] T. Douglas, E. Strable, D. Willits, A. Aitouchen, M. Libera, Adv. Mater. **(2002)**, 14, 415.
- [18] G.J. de A. A. Soller-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Pararin, Chem. Rev. **(2002)**, 102, 4093.
- [19] G. Giannetto, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología. Ediciones Técnicas Intevep. Caracas Venezuela. CYTED. **(1993)**, 25.
- [20] G.T. Kokotailo y M.W. Meier. Soc. Chem. Ind. London, **(1980)**, 133.
- [21] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson y M. W. Meier, Nature, 272, **(1978)**, 437.
- [22] G.T. Kokotailo, P. Chu, S.L. Lawton y W.M. Meier, ibid, 272, **(1978)**, 119.
- [23] D.M. Bibby, N. B. Milestone y L.P. Aldridge, Ibid, 280 **(1979)** 664.
- [24] P. Dejafve, J.C. Vadrine, V. Bolis y E.G. Derovane, J.Catal, 631 **(1980)** 331.
- [25] G. M López. Trabajo especial de grado. Universidad Autónoma Metropolitana. México. 55
- [26] Disponible en : <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S301.pdf>.
- [27] Disponible en : www.rseq.org/ S.R. y Cajal, An.Quím, 103(1), 58.
- [28] Y. Yue, A. Gedeón, J.L. Bonardet, N. Melosh, J.B. D`Espinose, J. Fraissard, Chem. Commun. **(1999)** 1967.



- [29] C. Y.Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M, E. Davis. Micropor. Mesopor. Mater., 2 (1993) 27.
- [30] Disponible en: <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/mcm41/5tubes90.gif>.
- [31] J.S. Beck, J.C. Vartulli, W.J.Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schlenker, K.D. Schmitt, C. T. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 10834.
- [32] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature (1992), 359, 710.
- [33] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrick-son, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Science (1998), 279, 548.
- [34] a) J. Ying, J. García-Martínez, T. Lancaster, US Patent 10/830.714, (2004); b) J. García-Martínez ,PCT/USO5/14256,(2005); c) J. García-Martínez ,PCT/USO5/14129, (2005).
- [35] R. Acosta, M. L. Guzmán, A. Montoya, H. Armendáriz, P. Salas, A. Tobón. Rev Latin. Am. Met. Mat. Vol 21. N.2 (2001).
- [36] G.J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chem. Rev. (2003), 8, 109.
- [37] G. Ozin, A. Arsenalt, Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials, Royal Society of Chemistry, London, (2005) 419.
- [38] Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones (Eds.: J. García Martínez, J. Pérez Pariente), Publicaciones Universidad de Alicante, (2003).
- [39] G.D Stucky, A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolse, R.S. Maxwell, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F Chmelka. Science, 2 (1993), 1299.



- [40] C. Y.Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M, E. Davis. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2 **(1993)** 17.
- [41] L. Torres. Trabajo Especial de Grado. Facultad de ciencias. Escuela de Química. UCV. Caracas, **(2003)**. 58.
- [42] F. P. Matthae, Genske, D. Minchev, Ch. Lechert, H. Mes. *Molecular Science*, **(1998)**.117.
- [43] C. Ribeiro. *Chem. Commun.* 92 **(2006)** 270.
- [44] Y. Yang, L. F. Belfares, B.P.A. Grandjean, A. Sayari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 129, **(2000)**, 871
- [45] D. Zhao and D. Goldfarb. *Chem. Commun.*, **(1995)**.
- [46] S. Kawi. *Chem. Commun.*,**(2001)**. 354.
- [47] H. Chen, Hongxia X., Xianying C., Qian Y. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 118 **(2009)** 396.
- [48] P. Pérez. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. UCV. Caracas, **(2009)**. 53.
- [49] U S Patents Number 5.840.270. J. Carraza, J. Cordova, J. Cruz . J. Lujano. **(1998)**.
- [50] Q. Huo, R. Leon, Petroff; G. D. Stucky. *Science*, **(1995)**, 268.



- [51] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky. *Chem. Mater.* (1994), 6.
- [52] M. Osada, M. Gniadecka, H.C. Wulf. *ExpDermatology*, 13 (2004) 391.
- [53] M. Sjöberg, Surfactant Aggregation in Nonaqueous polar Solvents, Ph.D Thesis. Department of physical chemistry, The Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden, (1992).
- [54] H.G.M. Edwards, A.C. Williams, B.W. Barry. *Raman Spectrosc.*, 8 (1996) 10.
- [55] Disponible en: http://www.google.co.ve/search?hl=es&source=hp&q=adsorci%C3%B3n+en+sólidos+mesoporosos&aq=f&aql=&oq=&gs_rfai= luego hacer click en Adsorción en sólidos mesoporosos.
- [56] P. Pérez. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. UCV. Caracas, (2009). 40.
- [57] F. Machado, F. Imbert. Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes. Facultad de ciencias (ULA). Mérida, Venezuela (2000).
- [58] P. Pérez, C. M. López, V. Sazo, C. Urbina. Memorias del XVII Encuentro Venezolano de Catalisis. Choroní, Venezuela (2009).
- [60] Meynen, V. Cool P, Vasant . E.F. et al./Micropor. Mesopor. Mater. 125 (2009) 170.
- [61] Disponible en: http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZASC/mat_xrd.xsl?db=crystal_data&lay=web&max=25&STC=MFI&find= hacer click en ZSM-5 Calcined luego en submit.
- [63] Disponible en: http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZASC/mat_xrd.xsl?db=crystalrecid=102&find= hacer click en Mordenite luego en submit.

X. Apéndice.

X.1 Patrones de difracción a bajo ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando TEOS como fuente de silicio.

En la figura 43 se muestran los patrones de DRX a ángulos bajos para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (18h, 30h y 72h de cristalización) y 170°C (12h, 18h, 48h y 72h de cristalización) empleando TEOS como fuente de silicio.

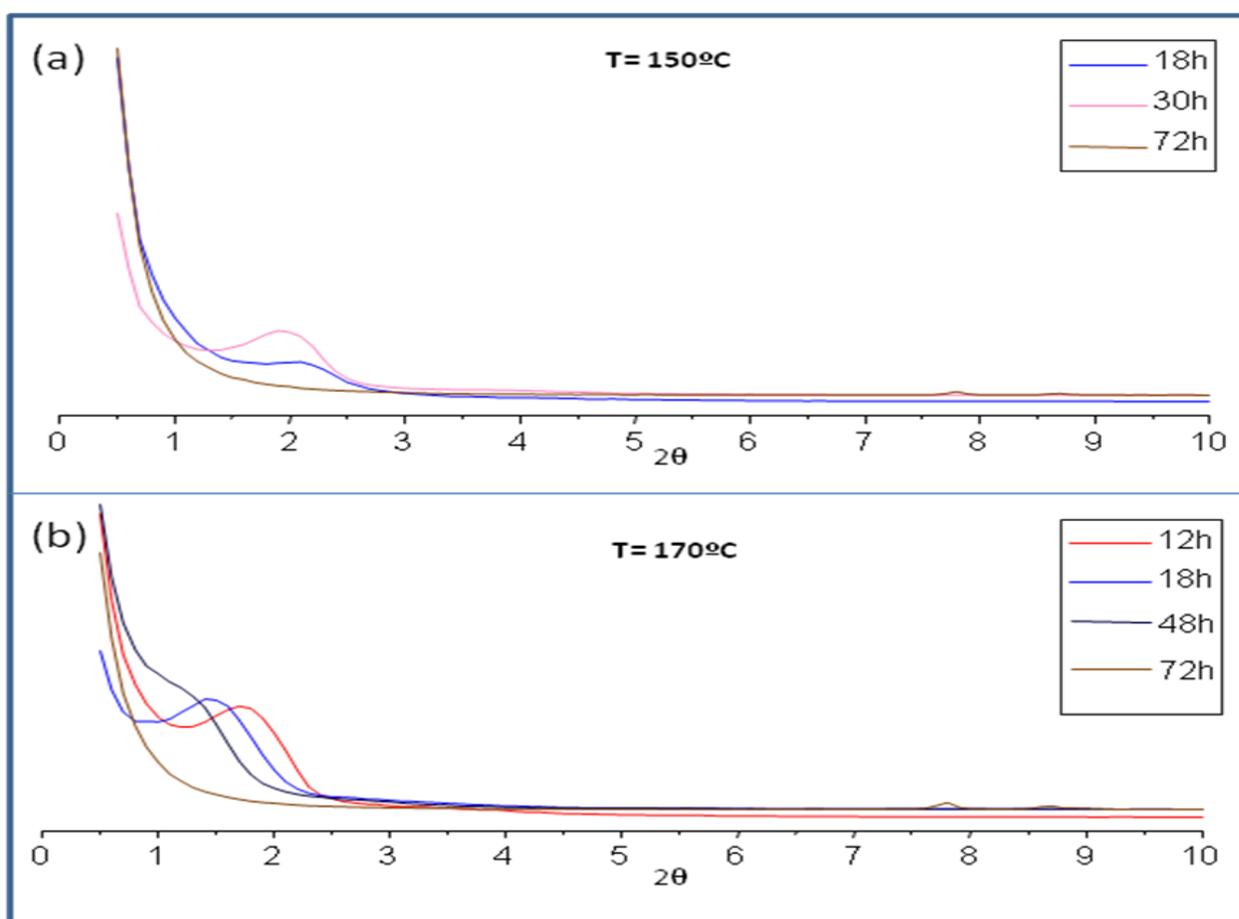


Figura 43. Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) empleando TEOS como fuente de silicio.

X.2 Patrones de difracción a alto ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando TEOS como fuente de silicio.

En la figura 44 se muestran los patrones de DRX a ángulos altos para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (30h y 36h de cristalización) y 170°C (12h y 72h de cristalización) empleando TEOS como fuente de silicio.

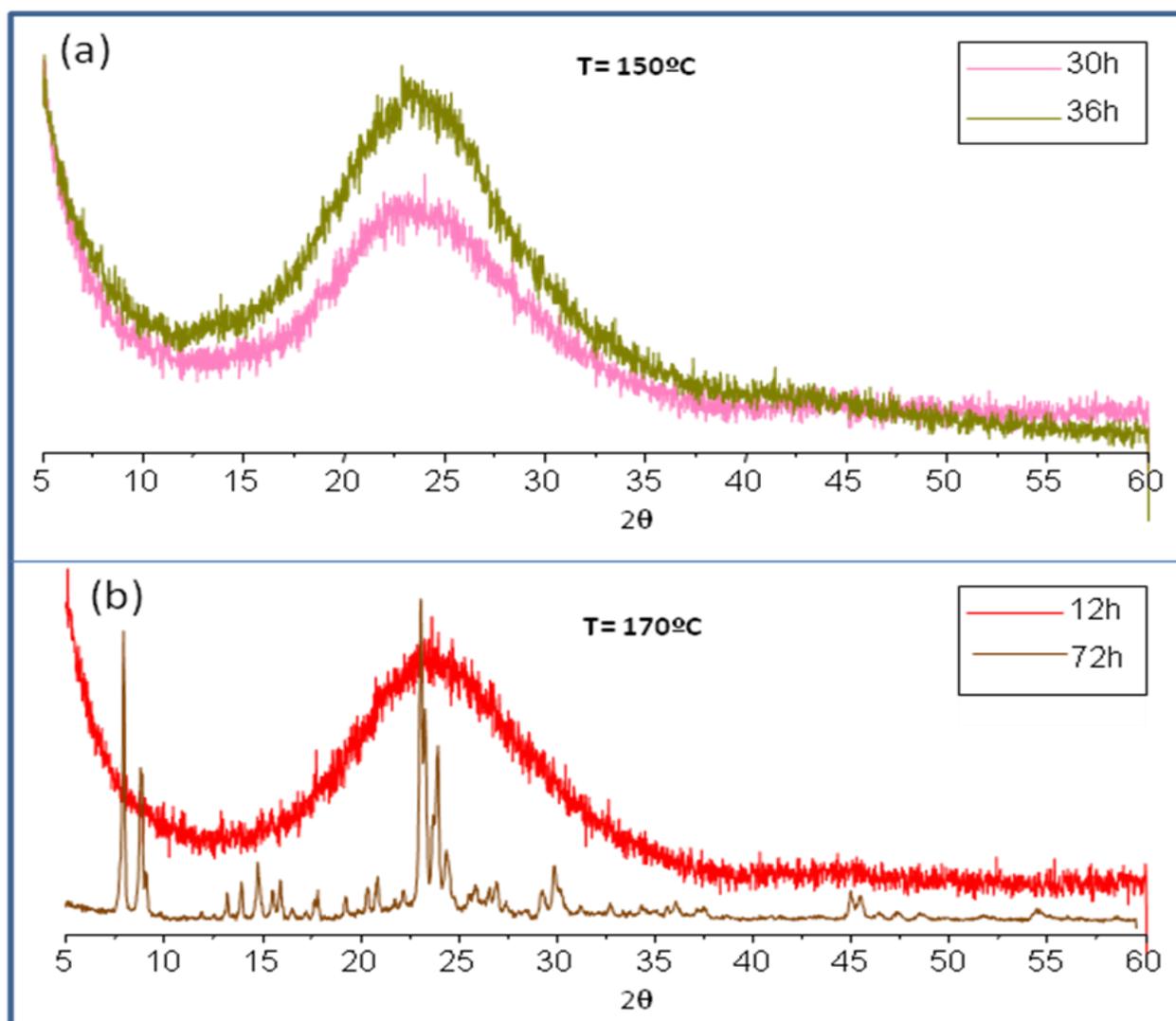


Figura 44. Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) empleando TEOS como fuente de silicio.

X.3 Patrones de difracción a bajo ángulo del Al-MCM-41 calcinado, empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

En la figura 45 se muestran los patrones de DRX a ángulos bajos para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (6h y 30h de cristalización), 170°C (18h de cristalización) y 190°C (6h de cristalización) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

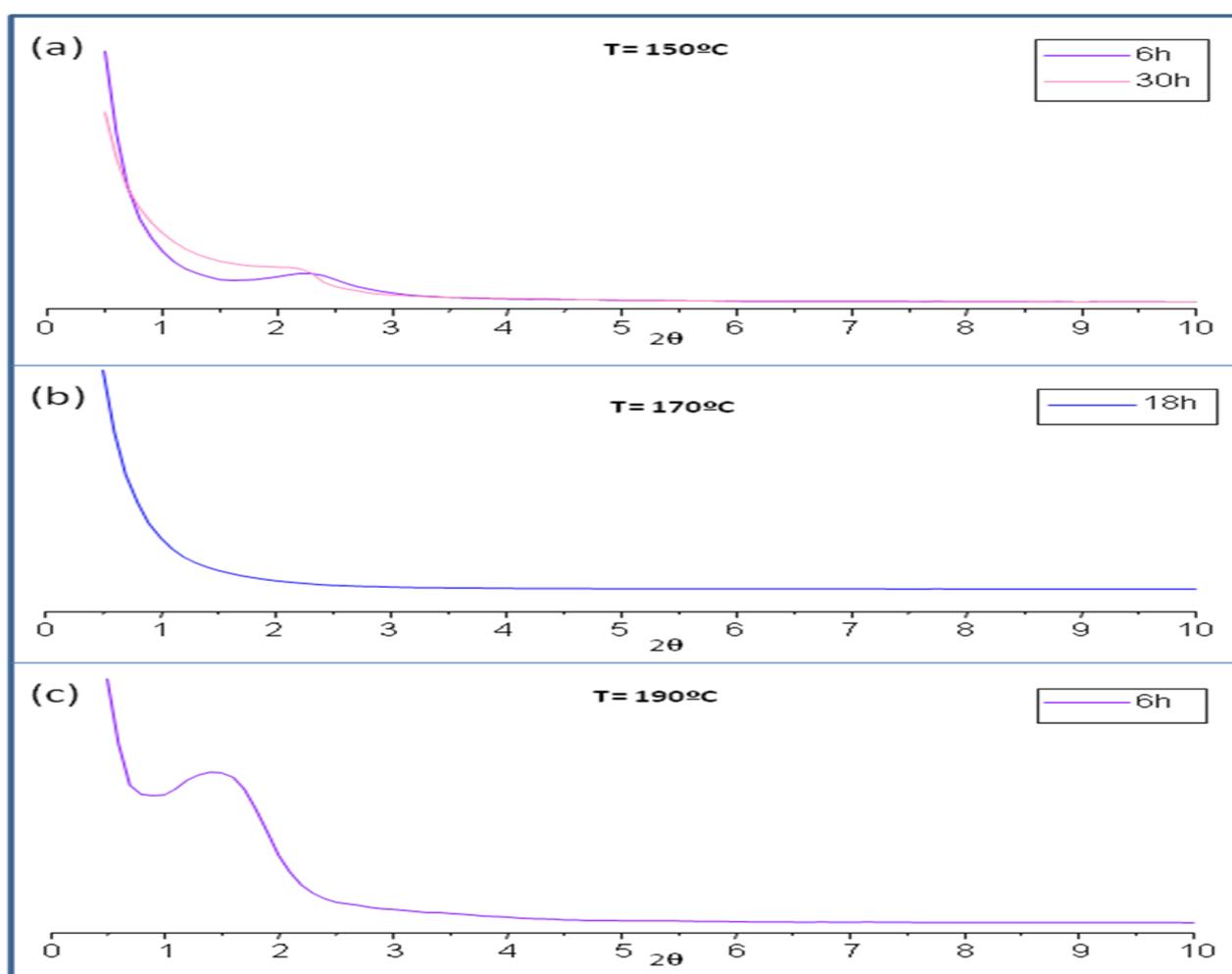


Figura 45. Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

X.4 Patrones de difracción a alto ángulo del Al-MCM-41 calcinado, silicato de sodio como fuente de silicio.

En la figura 46 se muestran los patrones de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (6h, 12h, 24h y 72h de cristalización), 170°C (12h, 24h, 72h de cristalización) y 190°C (6h, 24h, 72h de cristalización) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

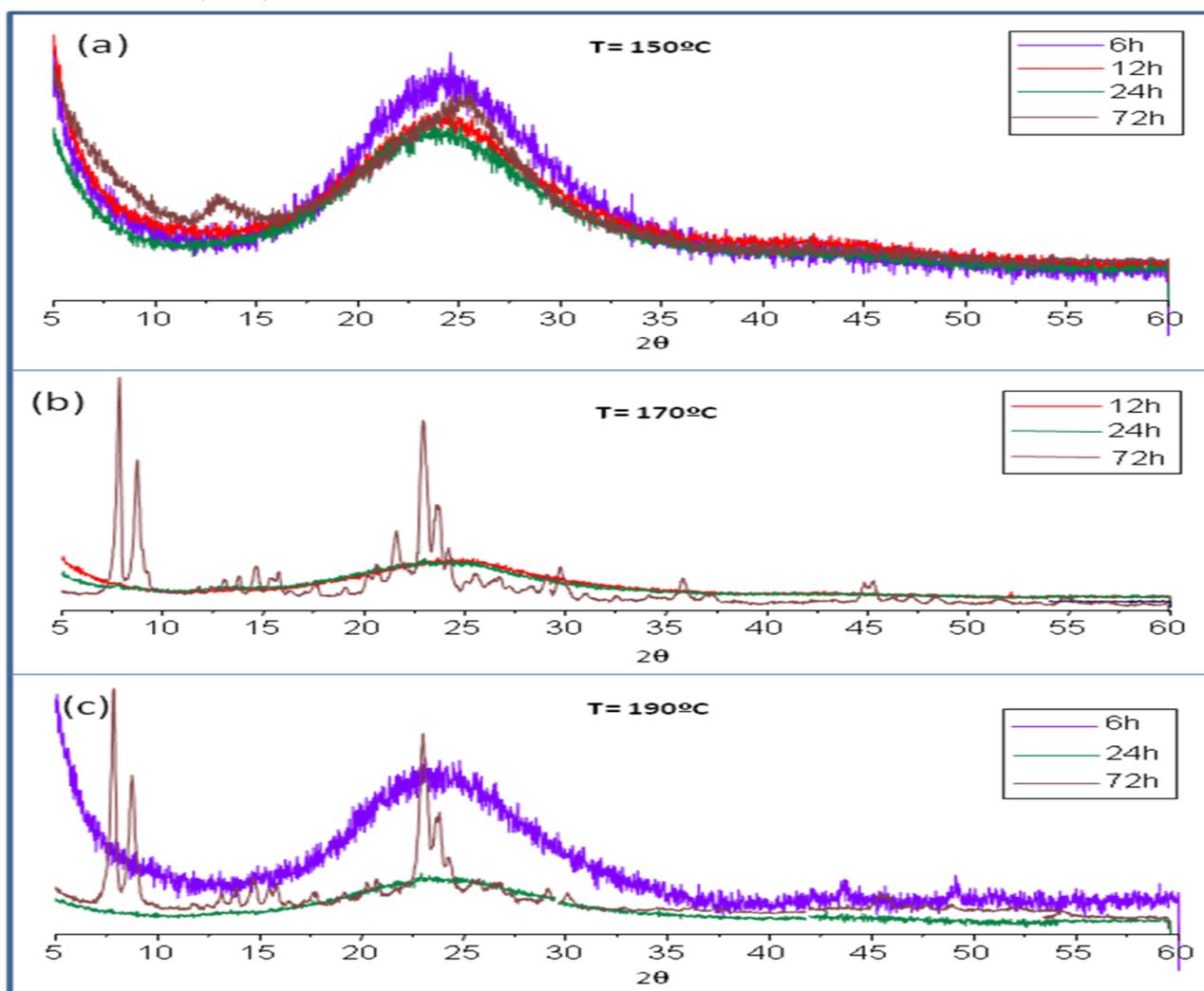


Figura 46. Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

X.5 Patrones de difracción a bajo ángulo del AI-MCM-41 calcinado de los sólidos sometidos a tratamiento hidrotérmico, empleando TEOS como fuente de silicio.

En la figura 47 se muestran los patrones de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150, 170 y 190°C con tiempos de cristalización entre 12 y 48 horas empleando TEOS como fuente de silicio.

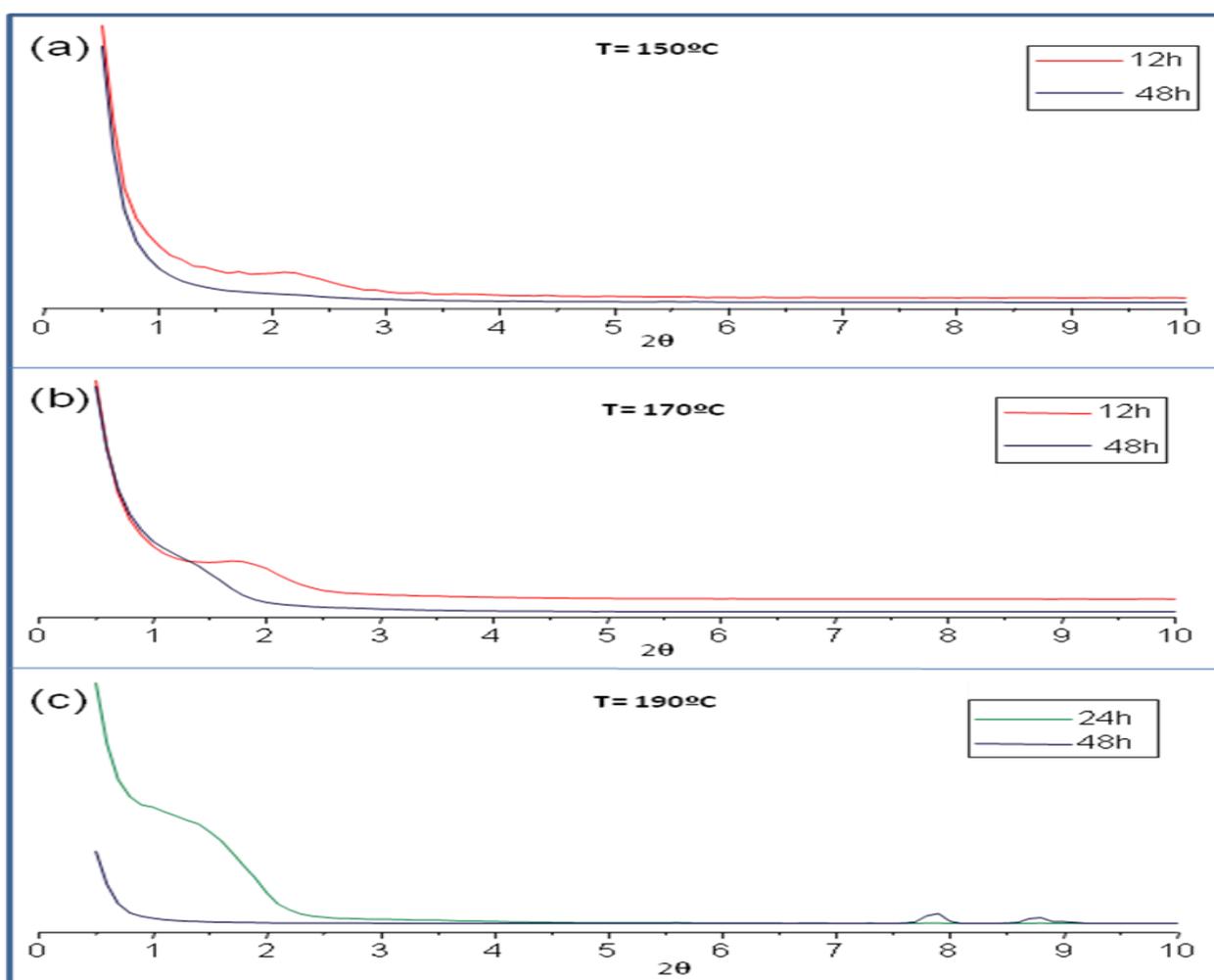


Figura 47. Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando TEOS como fuente de silicio.

X.6 Patrones de difracción a alto ángulo del Al-MCM-41 calcinado de los sólidos sometidos a tratamiento hidrotérmico, empleando TEOS como fuente de silicio.

En la figura 48 se muestran los patrones de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150, 170 y 190°C con tiempos de cristalización entre 12 y 24 horas empleando TEOS como fuente de silicio.

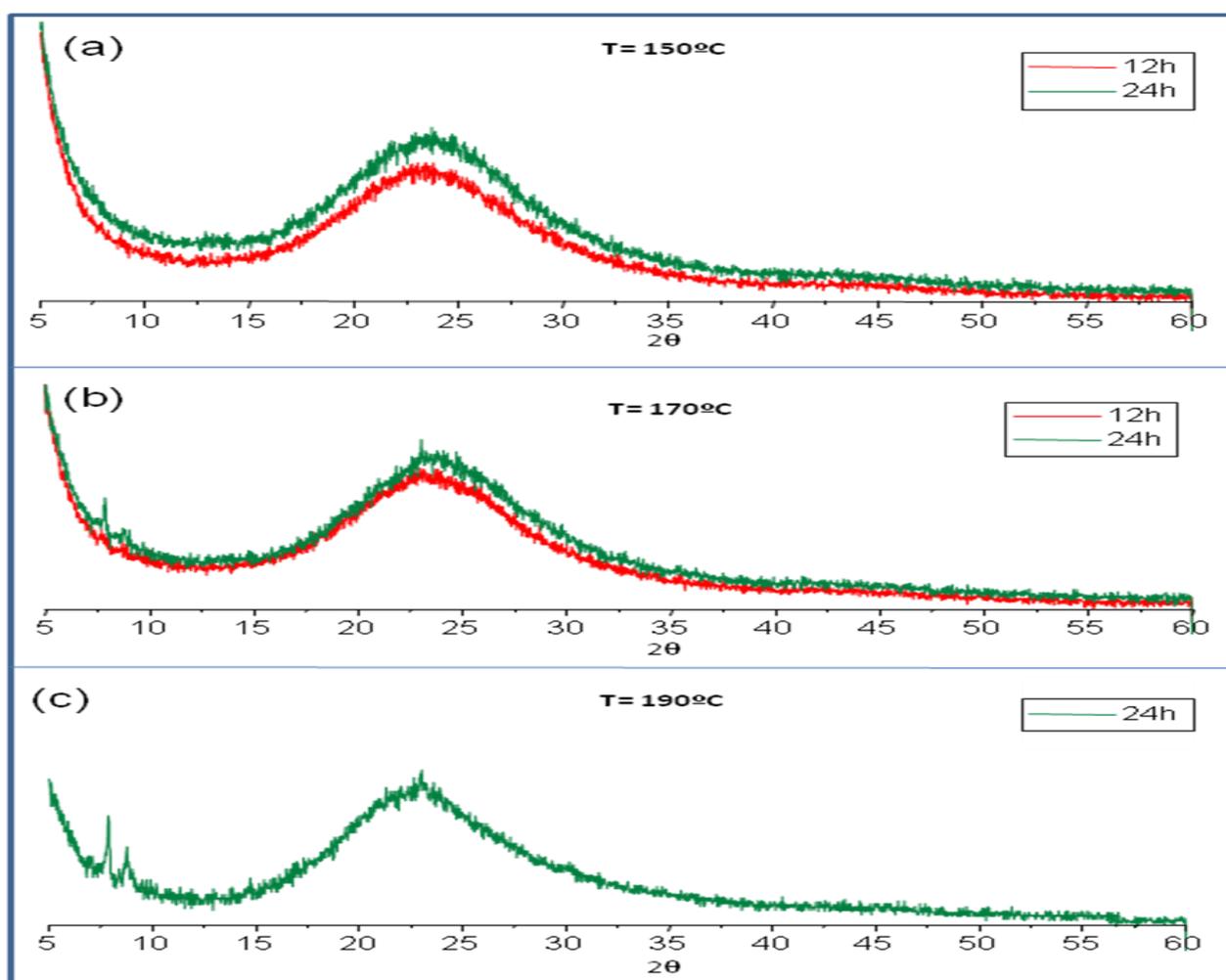


Figura 48. Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando TEOS como fuente de silicio.

X.7 Patrones de difracción a bajo ángulo del AI-MCM-41 calcinado de los sólidos sometidos a tratamiento hidrotérmico, empleando Silicato de Sodio como fuente de silicio.

En la figura 49 se muestran los patrones de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150, 170 y 190°C con tiempos de cristalización entre 12 y 48 horas empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

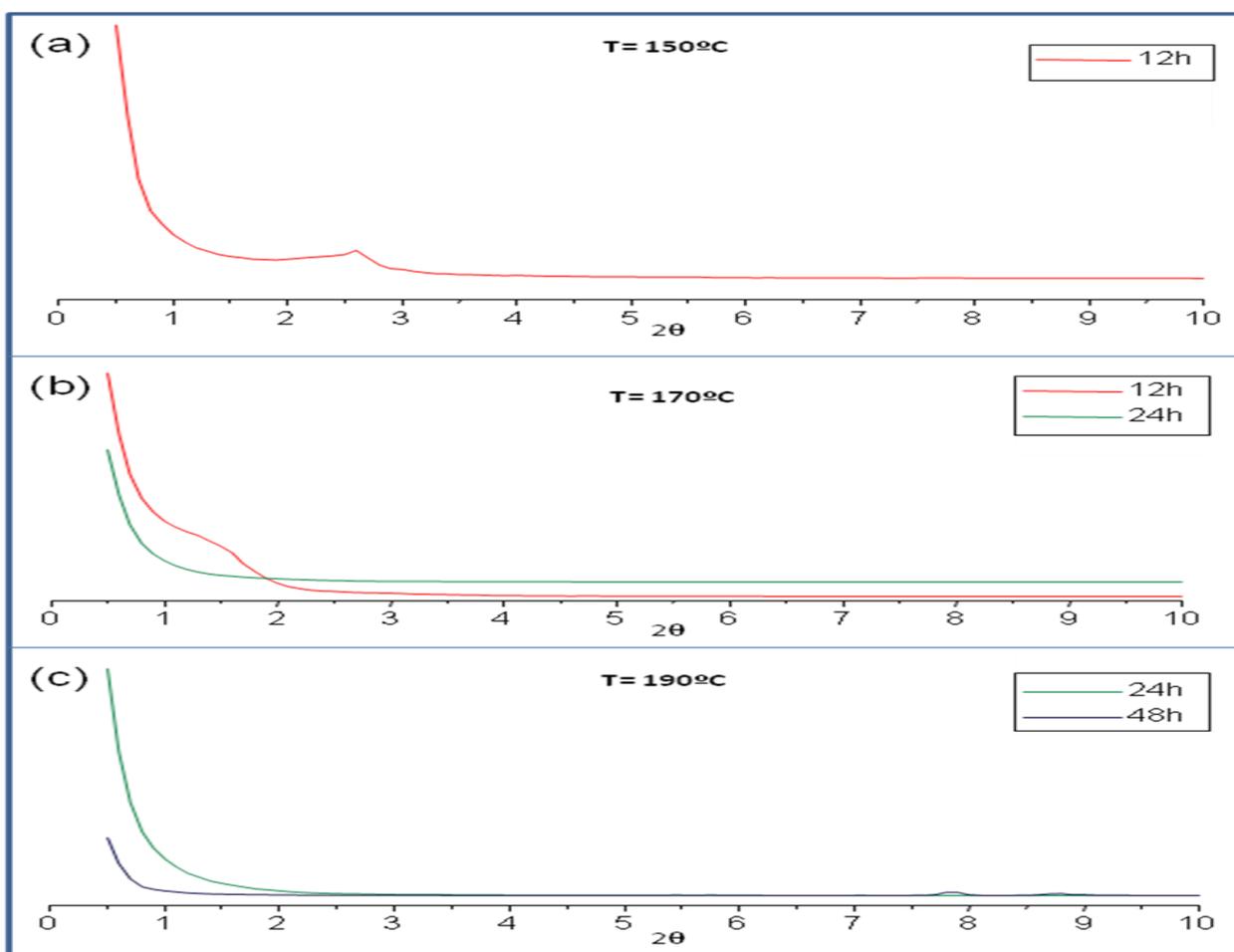


Figura 49. Patrón de DRX a ángulo bajo para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

X.8 Patrones de difracción a alto ángulo del AI-MCM-41 calcinado de los sólidos sometidos a tratamiento hidrotérmico, empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

En la figura 50 se muestran los patrones de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150, 170 y 190°C con tiempos de cristalización entre 12 y 24 horas empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

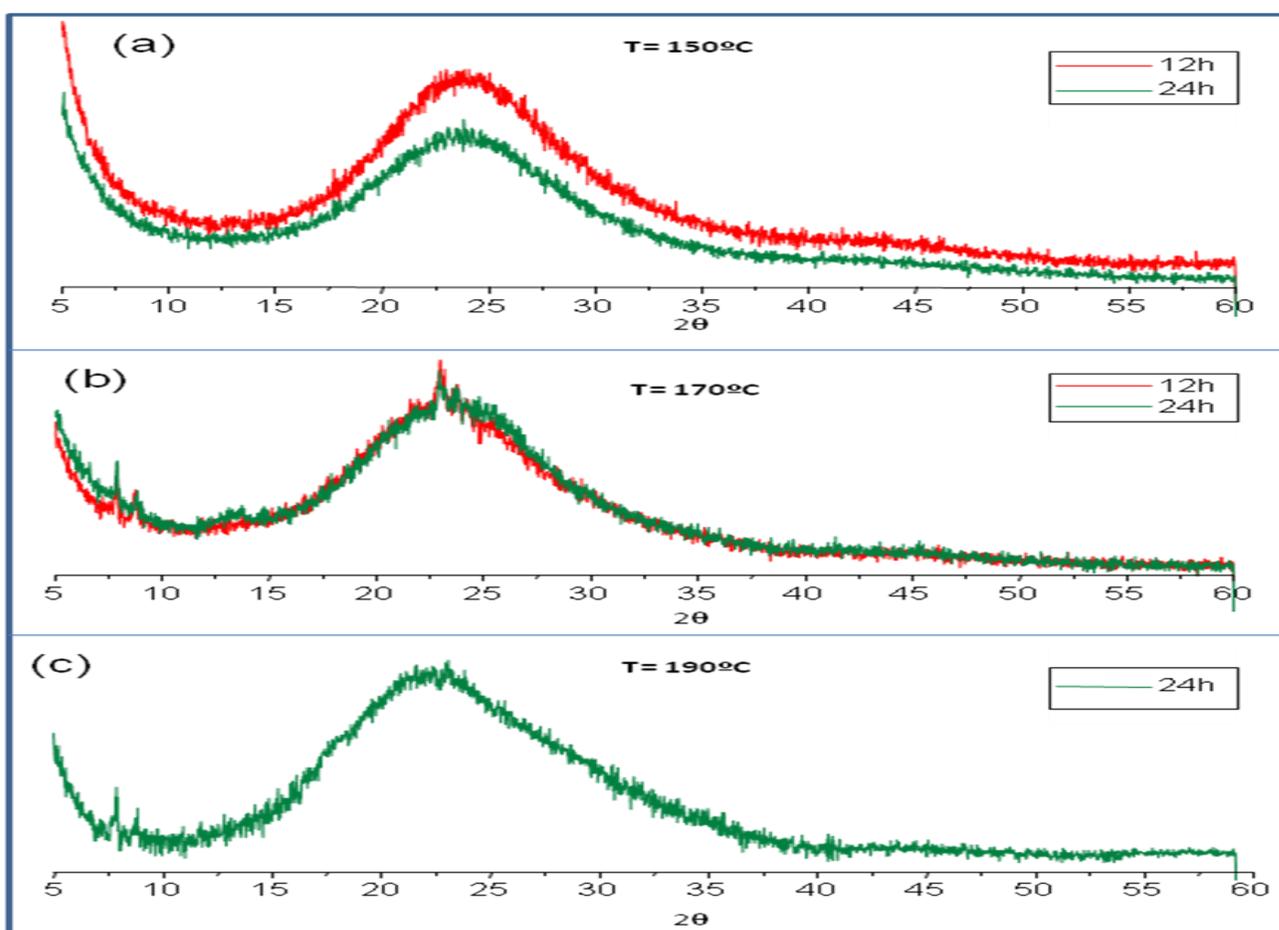


Figura 50. Patrón de DRX a ángulo alto para los sólidos calcinados sometidos a tratamiento hidrotérmico, sintetizados a una temperatura de 150°C (a), 170°C (b) y 190°C (c) empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

