

00362
9



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

FORMACION DE TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS MCM-41

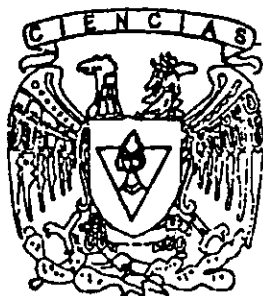
T E S I S

Que para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS
(Ciencia de Materiales)

P R E S E N T A

ING. FIS. EDUARDO TERRES ROJAS

DIRECTOR DE TESIS:
DR. JOSE MANUEL DOMINGUEZ ESQUIVEL



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

MEXICO, D.F

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

RECONOCIMIENTOS

En la actualidad no es posible concebir un proyecto de investigación sin la conjunción de importantes especialistas y grandes instituciones:

Dr. José Manuel Domínguez Esquivel

Instituto Mexicano del Petróleo

Su asesoría y apoyo para la realización de este trabajo fueron insustituibles.

Dr. Antonio Campero Celis

Universidad Autónoma Metropolitana–Iztapalapa

Sin su ayuda para la síntesis de MCM-41 a temperatura ambiente este trabajo no hubiera sido posible.

Dr. Armando Soltero

Universidad de Guadalajara

Por su ayuda para la comprensión de la teoría micelar y la realización de los estudios reológicos.

Dr. Mario Mikki Yoshida

Centro de Investigaciones de Materiales Avanzados

Gracias por su ayuda para la obtención de las imágenes de microscopía electrónica

AGRADECIMIENTOS

A mis padres: **ARMANDO Y DIONISIA**. Su comprensión y apoyo me permitieron desarrollarme y ser lo que soy.

ROSA ELBA. Tu cariño y motivación me han impulsado a seguir creciendo. Esta tesis esta dedicada especialmente a ti, juntos seguiremos disfrutando las metas que alcanzamos día a día.

A mis hermanos: **Cesar, Enrique, Armando, Virginia y Guillermina** quienes siempre han estado conmigo. Un agradecimiento especial para **Viky**, sin su ayuda hubieran habido momentos muy difíciles.

A mis amigos del IMP, como becarios hemos sabido convivir y trabajar juntos. En especial a **Ma. Luisa y Luis** por su amistad y ayuda incondicional.

Al **Dr. Gerardo Ferrat** y a **Marcelina Chavez** por su ayuda durante la realización de esta tesis.

Al **Instituto Mexicano del Petróleo** por las facilidades para la realización de esta tesis en el marco del proyecto FIES 97-14-III y en especial a la **Gerencia de Información y Vinculación Científica** por su apoyo durante la realización de este trabajo.

A la **Facultad de Ciencias (UNAM)** y al **Instituto de Investigaciones en Materiales**, lugar donde realice mis estudios de maestría en ciencia de materiales.

A **CONACyT** por el apoyo económico otorgado durante la realización de mis estudios de maestría.

RESUMEN

Los tamices moleculares microporosos ($D \leq 20\text{\AA}$) tales como las zeolitas y aluminofosfatos han sido usados como adsorbentes y catalizadores selectivos en reacciones promovidas por sitios ácidos confinados (FCC, Isomerización, etc.); sin embargo para la utilización de moléculas complejas se necesitan sitios activos en confinamiento abierto que solo los tendríamos en tamices moleculares mesoporosos ($20 \leq D \leq 500\text{\AA}$). El descubrimiento en 1992 del material MCM-41 con poros en el intervalo de los mesoporos, de tamaño uniforme y arreglados hexagonalmente, presenta un gran potencial para ser usado como adsorbente y catalizador heterogéneo.

En este trabajo se hace un estudio sobre la preparación del tamiz molecular MCM-41 preparado a temperatura ambiente, en un amplio intervalo de concentración del agente tensoactivo (CTAB, de 1.8% a 25%) y a distintas relaciones CTAB/SiO₂, con el fin de entender el mecanismo de formación, así como las propiedades de este material a través del control de las condiciones y los factores de síntesis.

La caracterización de los materiales preparados puede dividirse de la siguiente forma: (1) se identifica la fase obtenida mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión, (2) las propiedades texturales de los sólidos se determinan mediante la combinación de tres métodos, BET, BJH y el método de isothermas de referencia para sistemas hexagonales; y (3) la correlación entre los sistemas micelares y los sólidos finales se realizó mediante la determinación de las propiedades reológicas de los "geles" precursores.

En este trabajo se concluyó que la formación del tamiz molecular MCM-41 se lleva a cabo a través de interacciones electrostáticas entre los compuestos orgánicos (CTAB) y los inorgánicos (SiO₂). La cantidad de SiO₂ usada en la preparación depende de la concentración de CTAB a la que se trabaje; en general, a altas concentraciones de CTAB se requieren bajas cantidades de SiO₂, mientras que a bajas concentraciones de CTAB se requieren grandes cantidades de SiO₂.

INTRODUCCION

En su fase inicial los tamices moleculares encontraron amplia aplicación en la solución del problema energético, caracterizado por el uso de tecnologías para la obtención de grandes volúmenes de producción a bajo costo y en general con un impacto negativo al medio ambiente. En contraste, actualmente sé esta evolucionando hacia una etapa con marcado énfasis en la síntesis de productos químicos especializados, de alto costo y pequeños volúmenes de producción, mediante el uso de sistemas catalíticos y procesos no contaminantes. En esta nueva etapa, los tamices moleculares mesoporosos aparecen como catalizadores potenciales para el tratamiento de crudos pesados, lo que hace suponer que causarán un impacto igual o superior al que produjeron durante su período inicial las zeolitas (tamices moleculares microporosos) en el campo de la refinación y petroquímica.

Debe agregarse que estamos inmersos en la era de la protección ambiental; las nuevas reglamentaciones para la conservación del medio ambiente que se están estableciendo en los países industrializados, quienes son grandes consumidores de energía, obligan a reformular las gasolinás y otros combustibles, incentivando la búsqueda de fuentes alternas de energía, lo que conduce a la sustitución de productos y procesos nocivos al medio ambiente, obligando a rediseñar los procesos y sistemas catalíticos para hacerlos menos contaminantes.

En cada uno de los anteriores aspectos, los tamices moleculares deben jugar un papel decisivo, lo que ha conducido al Área de Ingeniería Molecular en Nuevos Materiales del Instituto Mexicano del Petróleo, a estudiar y desarrollar tamices moleculares tradicionales, por ejemplo las zeolitas, así como a realizar un importante esfuerzo para el desarrollo de nuevos tamices moleculares mesoporosos, por ejemplo la familia M41S. La finalidad de crear nuevos materiales catalíticos de tamaño de poro mayor y más resistentes a la desactivación, y con mejores propiedades respecto a los empleados actualmente, específicamente las zeolitas, permitirán una mejor transformación de hidrocarburos pesados a productos de mayor interés.

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio sobre la formación del material mesoporoso MCM-41, miembro de la familia M41S. Dentro de este estudio se ha hecho una revisión sobre los mecanismos de formación de las fases micelares, lo cual se presenta como uno de los principales factores que se deben tener en cuenta para la síntesis de estos materiales. El presente trabajo se desarrolló en cinco capítulos y la sección de conclusiones, en los que se presentan los siguientes temas:

En el capítulo 1 se hace el planteamiento del problema que motivó este trabajo de investigación y la metodología propuesta para darle solución.

Dentro del capítulo 2 se exponen los antecedentes que permitan comprender el problema que se está tratando; en la sección A se presenta el desarrollo histórico de los tamices moleculares (microporosos y mesoporosos), junto con una revisión de los mecanismos de formación; en la sección B se presenta un resumen de la teoría micelar, que es la parte fundamental para la comprensión del mecanismo de formación de los materiales MCM-41.

En el capítulo 3 se presenta una explicación en forma breve de las técnicas usadas para la caracterización estructural y textural de los materiales MCM-41, así como las condiciones experimentales para su obtención.

En el capítulo 4 se enumeran los materiales que fueron sintetizados, así como los resultados de la caracterización efectuada.

Dentro del capítulo 5, se presenta la discusión de los resultados de caracterización de propiedades fisicoquímicas.

Por último se presentan las principales conclusiones que emanan del desarrollo de este trabajo.

OBJETIVOS

Objetivo General

- ◆ Lograr un mejor entendimiento del mecanismo de formación y de las propiedades de los materiales MCM-41 a través del control de las condiciones y factores de síntesis.

Objetivos Particulares

- Sintetizar a temperatura ambiente los tamices moleculares mesoporosos con estructura MCM-41.
- Identificar los factores principales que intervienen en la formación de los tamices moleculares mesoporosos MCM-41.
- Caracterizar las propiedades estructurales y texturales de los tamices moleculares mesoporosos MCM-41 mediante la combinación de las siguientes técnicas de caracterización:
 - ◇ Difracción de Rayos X (DRX)
 - ◇ Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.
 - ◇ Métodos BET y BJH (área específica, diámetro de poro, distribución de diámetro de poro y volumen de poro).
- Estudiar el mecanismo de formación de los tamices moleculares mesoporosos MCM-41 a través de mediciones reológicas de la mesofase micelar precursora.

INDICE

RECONOCIMIENTOS	
AGRADECIMIENTOS	
RESUMEN	i
INTRODUCCION	ii
OBJETIVOS	iv
INDICE DE FIGURAS	viii
INDICE DE TABLAS	xi
1 MARCO DE REFERENCIA	
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.2 HIPOTESIS	3
1.3 ESTRATEGIA DE LA INVESTIGACION	3
2 ANTECEDENTES	
2.A TAMICES MOLECULARES	4
2.A.1 DESARROLLO HISTÓRICO	4
2.A.2 MATERIALES MICROPOROSOS	7
2.A.3 MATERIALES MESOPOROSOS M41S	12
2.A.4 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS	15
2.A.4.1 Mecanismo de Cristal Líquido	17
2.A.4.1.1 Ensamble de Rodillos Micelares Encapsulados por Silicato	19
2.A.4.1.2 Laminas de Silicato Plegadas	19
2.A.4.1.3 Igualamiento de Densidad de Carga	20
2.A.4.1.4 Plegado de Silicatos Laminares	21
2.A.4.1.5 Cristales Líquidos Silicetrópicos	21
2.A.4.1.6 Agregados de Rodillos de Silicatos	23
2.A.4.2 Mecanismo Generalizado de Cristal Líquido: Interacción Electroestática	23
2.A.5 REFERENCIAS	25

2.B	TEORÍA MICELAR	32
2.B.1	CLASIFICACIÓN DE CRISTALES LÍQUIDOS.	33
2.B.1.1	Cristales Líquidos Termotrópicos.	33
2.B.1.1.1	Mesofase Esméctica	35
2.B.1.1.2	Mesofase Nemática.	37
2.B.1.1.3	Mesofase Colestérica.	37
2.B.1.2	Cristales Líquidos Liotrópicos.	38
2.B.1.2.1	Anfifilos.	38
2.B.1.2.2	Estructuras Fluidas Formadas por Tensoactivos.	40
2.B.1.2.3	Micelas.	40
2.B.1.3	Cristales Líquidos Liotrópicos Formados con Tensoactivos.	43
2.B.1.3.1	Clases de Estructuras Liotrópicas	44
2.B.2	DIAGRAMAS DE FASES	46
2.B.3	REFERENCIAS	48
3	TECNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACION	
3.1	CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LOS RAYOS X	51
3.1.1	<i>Condiciones Experimentales en DRX</i>	52
3.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISION	52
3.2.1	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución	52
3.2.2	<i>Condiciones Experimentales en Microscopía Electrónica de Alta Resolución</i>	53
3.3	LA ADSORCIÓN Y LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE SÓLIDOS	53
3.3.1	Método BET	57
3.3.1.1	Determinación del Área Especifica	58
3.3.2	Método BJH.	58
3.3.2.1	Distribución de Diámetro de Poro	58
3.3.3	Método de Isoterma de Referencia.	59
	Calculo de tamaño de poro y área superficial para mesofases hexagonales	
3.3.4	<i>Condiciones Experimentales para la Determinación de las Propiedades Texturales</i>	65
3.4	PROPIEDADES REOLOGICAS	65
3.4.1	Relaciones Constitutivas.	65
3.4.2	Clasificación Reológica de Fluidos No Newtonianos.	66

3.4.3	Viscoelasticidad.	68
3.4.4	Mediciones Reológicas.	69
3.4.5	<i>Condiciones Experimentales en Reología</i>	70
3.5	REFERENCIAS	70

4 RESULTADOS

4.1	SINTESIS DE MCM-41	73
4.1.1	Síntesis Hidrotérmica	73
4.1.2	Síntesis a Temperatura Ambiente	73
4.2	CARACTERIZACION	74
4.2.1	Difracción de rayos X	74
4.2.2	Microscopía Electrónica de Alta Resolución	83
4.2.3	Propiedades Texturales	86
4.2.4	Propiedades Reológicas	88

5 DISCUSION DE RESULTADOS

5.1	Difracción de rayos X	93
5.2	Microscopía Electrónica de Alta Resolución	100
5.3	Propiedades Texturales	100
5.4	Propiedades Reológicas	104
5.5	Mecanismos de Formación	105

CONCLUSIONES	113
---------------------	------------



INDICE DE FIGURAS

CAPITULO 2

Figura 2.1	Correlación entre tamaño de poro de los tamices moleculares y el diámetro (σ) de varias moléculas. Cuadro interior: esquema de estructuras zeolíticas. Las faujasitas sintéticas son zeolitas NaX (Si/Al = ~ 1.1) y NaY (Si/Al ~ 2.4).	9
Figura 2.2	Secuencia de fases en un sistema binario tensoactivo-agua	13
Figura 2.3	Patrones de difracción de rayos X de (A) MCM-41 calcinada, (B) MCM-48 calcinada, (C) material laminar sin calcinar, y (D) octámero cúbico.	14
Figura 2.4	Datos de ^{29}Si RMN de los productos a distintas relaciones Tensoactivo/Silicio: (A) MCM-41 calcinada, (B) MCM-48 calcinada, (C) material laminar sin calcinar, y (D) octámero cúbico.	14
Figura 2.5	Mecanismos propuestos para la formación de (A) materiales microporosos y (B) materiales mesoporosos.	16
Figura 2.6	Representación esquemática de la formación general de MCM-41 a partir de precursores inorgánicos y tensoactivos orgánicos.	16
Figura 2.7	Dos posibles caminos para el mecanismo de cristal líquido	17
Figura 2.8	Rodillos micelares encapsulados por silicatos.	19
Figura 2.9	Plegado de laminas de silicato, reacción en la dirección señalada.	20
Figura 2.10	Curvatura inducida por igualamiento de densidad de carga. La flecha indica la dirección de la reacción.	20
Figura 2.11	Plegado de laminas de silicato alrededor de las moléculas orgánicas intercaladas, a) intercambio iónico, b) calcinación.	21
Figura 2.12	Formación de una fase de cristal líquido silicetrópico.	22
Figura 2.13	Representación esquemática de varios tipos de interacciones electrostáticas entre el compuesto inorgánico y el grupo en la cabeza del tensoactivo: a) $S^- I^-$, b) $S^- I^+$, c) $S^+ X^- I^+$, y d) $S^- M^+ I^-$; enlaces de hidrogeno: e) $S^o I^o$ y f) $N^o I^o$; enlace covalente: g) $S-I$.	24
Figura 2.14	Moldeamiento cooperativo del mecanismo generalizado. a) nucleación cooperativa; b), c) formación de cristal líquido con compuestos inorgánicos moleculares; d) polimerización inorgánica y condensación.	24
Figura 2.15	Polimorfismo de Cristales Líquidos	33
Figura 2.16	Transición de un sólido cristalino al líquido isotrópico: una sustancia cristalina normal presenta un solo cambio de fases (A). Un mesógeno presenta varias fases intermedias (B).	34
Figura 2.17	Mesofases formadas por compuestos puros. (a) Mesofases tipo esmécticas A y B; (b) mesofase nemática; y (c) mesofase colestérica.	36

Figura 2.18	Diferentes estructuras de micelas que puede formar una sustancia tensoactiva. (A) moléculas de tensoactivo; (B) micelas esféricas; (C) micelas cilíndricas; (D) micelas laminares; (E) micelas invertidas (aceite en agua); (F) cilindros con empacamiento en bicapas.	41
Figura 2.19	Variación de algunas propiedades fisicoquímicas en función de la concentración de tensoactivo.	42
Figura 2.20	Estructuras de cristales líquidos liotrópicos formadas por moléculas de tensoactivo en agua.	44
Figura 2.21	Representación esquemática del diagrama de fases de un tensoactivo típico. Fases micelares existen a temperaturas arriba de la temperatura Krafft (T_K) y a concentraciones arriba de la concentración micelar crítica (c.m.c.). Pueden existir transiciones de fases esféricas a cilíndricas a bajas temperatura o altas concentraciones.	46
Figura 2.22	Diagrama de Fases del Sistema CTAB-H ₂ O. I se refiere a las fases micelares, la transformación de micelas esféricas a cilíndricas ocurre al 12% de CTAB. Fases de cristal líquido. H _α , fase hexagonal; M _α , fase monoclinica; Q _α , fase cúbica; L _{α1} y L _{α2} fases laminares 1 y 2 respectivamente.	47

CAPITULO 3

Figura 3.1	Se ilustra la diferencia entre la absorción y la adsorción	55
Figura 3.2	Clasificación de la IUPAC de las isotermas de adsorción	56
Figura 3.3	Clasificación de la forma de histeresis	56
Figura 3.4	(a) Representación esquemática de la estructura de sólidos mesoporosos hexagonales, y (b) celda unitaria de la fase sólida.	60
Figura 3.5	Gráfica comparativa para las isotermas experimentales	65
Figura 3.6	Clasificación reológica de los fluidos. Independientes del tiempo: (a) curva de flujo; (b) curvas de viscosidad; (c) comportamiento de fluido tixotrópico (simétrico); (d) materiales con estructuras dependientes del tiempo.	67
Figura 3.7	(a) Relajación de esfuerzos después de suspender la deformación de corte constante; (b) recuperación de la deformación después de eliminar el esfuerzo de corte constante.	69

CAPITULO 4

Figura 4.1	Síntesis en condiciones hidrotérmicas de MCM-41 a una concentración de CTAB del 25% (140 °C) y a distintas relaciones [CTAB/TEOS]. A la relación [CTAB/TEOS]: a) la relación 3.3 se obtiene la fase MCM-41, a las relaciones b) 1.6 y c) 1.0 se obtiene una fase 'desordenada', pero para la relación d) 0.6 se obtiene nuevamente la fase MCM-41, y con la relación e) no se obtiene fase alguna.	75
Figura 4.2	Síntesis a temperatura ambiente y a distintas relaciones [CTAB/TEOS]. A la relación a) 3.3 y b) 1.6 se presenta la fase MCM-41, a la relación c) 1.0 se presenta una fase de transición, y a las relaciones d) 0.6 y e) 0.3 se presenta la fase desordenada.	75
Figura 4.3	Síntesis realizadas a 20% en peso de CTAB, a distintas relaciones [CTAB/TEOS]: a) 1.6 y b) 1.0 presentan la fase MCM-41, mientras que a las relaciones c) 0.6 y d) 0.3 se presentan fases desordenadas.	76
Figura 4.4	Síntesis realizadas a 15% en peso de CTAB a distintas relaciones [CTAB/TEOS]: a) 1.6 se empieza a formar la fase MCM-41, en b) 1.0, c) 0.6 y d) 0.3 se presentan la fase MCM-41.	77
Figura 4.5	Síntesis realizadas a 10% en peso de CTAB, a distintas relaciones [CTAB/TEOS]: a) en 0.6 se presentan la fase MCM-41 y en b) 0.3 ya no se presenta fase alguna.	78
Figura 4.6	MCM-41 obtenida a sólo 1.8% de CTAB y una relación [CTAB/TEOS] de 0.12.	79
Figura 4.7	Efecto del tiempo de formación para la muestra 25MCM1.6 (MCM-41), a) 15 minutos, b) 3 horas, c) 1 día y d) 3 días.	80
Figura 4.8	Variación de la concentración de CTAB a 40 °C, a) 10% de CTAB, b) 15% de CTAB, c) 20% de CTAB y d) 25% de CTAB. A una relación [CTAB/TEOS] = 2.	81
Figura 4.9	Efecto de la relación [TEOS/NaOH] en la formación de la muestra 25MCM0.6 (desordenada): a) relación [TEOS/NaOH]=1, b) [TEOS/NaOH]=2 y c) [TEOS/NaOH]=3. Y de la muestra 25MCM1.6 (MCM-41): d) relación [TEOS/NaOH] =1, e) [TEOS/NaOH] =2 y f) [TEOS/NaOH] =3.	81
Figura 4.10	Formación de MCM-41 al 25% de CTAB y una relación [CTAB/NaOH] = 3, variando solo la relación [CTAB/TEOS], a) relación [CTAB/TEOS] = 3.3, b) [CTAB/TEOS] = 2.5, c) [CTAB/TEOS] = 1.6, d) [CTAB/TEOS] = 1.0 y e) [CTAB/TEOS] = 0.6.	82
Figura 4.11	Síntesis de la fase MCM-41 en a) medio ácido y b) medio básico	83
Figura 4.12	MCM-41 sintetizado en condiciones hidrotérmicas (muestra 25MCM3.3 – 140 °C) presenta el característico arreglo hexagonal de poros, pero también algunas zonas amorfas.	84
Figura 4.13	Fase laminar y "huella digital" en la muestra 25MCM3.3 – 140 °C preparada en condiciones hidroérmicas	84
Figura 4.14	Se muestra el arreglo hexagonal de poros de la fase MCM-41 (muestra 25MCM1.6 a 25 °C)	85
Figura 4.15	Se aprecian los poros y canales de la fase desordenada (muestra 25MCM0.6 a 25°C)	85

Figura 4.16	Isotermas de adsorción-desorción para las muestras: (a) 25MCM1.6, fase MCM-41 y (b) 25MCM0.6, fase desordenada.	86
Figura 4.17	Distribuciones de diámetro de poro para las muestras: (a) 25MCM1.6, fase MCM-41, y (b) 25MCM0.6, fase desordenada.	87
Figura 4.18	Valores de los módulos elástico G' y viscoso G'' como una función de la deformación para la muestra a) $[CTAB/TEOS] = 1.6$, b) $[CTAB/TEOS] = 2.5$ y c) $[CTAB/TEOS] = 3.3$ medidos a una temperatura de 25°C.	89
Figura 4.19	Los módulos G' y G'' como una función de la frecuencia para las muestras con relación, a) $[CTAB/TEOS] = 1.0$, b) $[CTAB/TEOS] = 1.6$ y c) $[CTAB/TEOS] = 3.3$ obtenidos a una temperatura de 25 °C	90
Figura 4.20	Efecto del añejamiento sobre las propiedades reológicas del sistema a distintas relaciones $[CTAB/TEOS]$. a) muestras nuevas y b) muestras envejecidas (al 25% de CTAB) obtenidas a 25 °C.	92

CAPITULO 5

Figura 5.1	Mecanismo de formación propuesto para MCM-41 en esta tesis.	96
------------	---	----

INDICE DE TABLAS

CAPITULO 2

TABLA 2.1	TAMAÑO DE PORO DE ALGUNAS ZEOLITAS Y TAMICES MOLECULARES	10
TABLA 2.2	PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE ZEOLITAS Y TAMICES MOLECULARES	11

CAPITULO 3

TABLA 3.1	DIFERENCIAS ENTRE EL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION CONVENCIONAL Y EL MICROSCOPIO DE ALTA RESOLUCION	53
-----------	--	----

CAPITULO 4

TABLA 4.1	RESUMEN DE PROPIEDADES TEXTURALES POR BJH Y BET	86
TABLA 4.2	PROPIEDADES TEXTURALES POR EL METODO DE ISOTERMAS DE REFERENCIA PARA MESOFASES HEXAGONALES.	88
ESQUEMA 1	SINTESIS DE MCM-41 A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE CTAB Y DISTINTAS RELACIONES $[CTAB/TEOS]$, $[TEOS/NAOH] = 2$	78

Figura 4.16	Isotermas de adsorción-desorción para las muestras: (a) 25MCM1.6, fase MCM-41 y (b) 25MCM0.6, fase desordenada.	86
Figura 4.17	Distribuciones de diámetro de poro para las muestras: (a) 25MCM1.6, fase MCM-41, y (b) 25MCM0.6, fase desordenada.	87
Figura 4.18	Valores de los módulos elástico G' y viscoso G'' como una función de la deformación para la muestra a) $[CTAB/TEOS] = 1.6$, b) $[CTAB/TEOS] = 2.5$ y c) $[CTAB/TEOS] = 3.3$ medidos a una temperatura de $25^\circ C$.	89
Figura 4.19	Los módulos G' y G'' como una función de la frecuencia para las muestras con relación, a) $[CTAB/TEOS] = 1.0$, b) $[CTAB/TEOS] = 1.6$ y c) $[CTAB/TEOS] = 3.3$ obtenidos a una temperatura de $25^\circ C$	90
Figura 4.20	Efecto del añejamiento sobre las propiedades reológicas del sistema a distintas relaciones $[CTAB/TEOS]$. a) muestras nuevas y b) muestras envejecidas (al 25% de CTAB) obtenidas a $25^\circ C$.	92

CAPITULO 5

Figura 5.1	Mecanismo de formación propuesto para MCM-41 en esta tesis.	96
------------	---	----

INDICE DE TABLAS

CAPITULO 2

TABLA 2.1	TAMAÑO DE PORO DE ALGUNAS ZEOLITAS Y TAMICES MOLECULARES	10
TABLA 2.2	PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE ZEOLITAS Y TAMICES MOLECULARES	11

CAPITULO 3

TABLA 3.1	DIFERENCIAS ENTRE EL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION CONVENCIONAL Y EL MICROSCOPIO DE ALTA RESOLUCION	53
-----------	--	----

CAPITULO 4

TABLA 4.1	RESUMEN DE PROPIEDADES TEXTURALES POR BJH Y BET	86
TABLA 4.2	PROPIEDADES TEXTURALES POR EL METODO DE ISOTERMAS DE REFERENCIA PARA MESOFASES HEXAGONALES.	88

ESQUEMA 1	SINTESIS DE MCM-41 A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE CTAB Y DISTINTAS RELACIONES $[CTAB/TEOS]$, $[TEOS/NAOH] = 2$	78
-----------	---	----

I MARCO DE REFERENCIA

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La clasificación y nomenclatura del tamaño de poro más aceptada y definida por la IUPAC para los tamices moleculares es la siguiente:

Microporosos: $1 \leq D \leq 20 \text{ \AA}$

Mesoporos: $20 \leq D \leq 500 \text{ \AA}$

Macroporos: $D \geq 500 \text{ \AA}$

donde D es el diámetro de poro

Los tamices moleculares microporosos tales como las zeolitas y los aluminofosfatos (todos con $D < 15 \text{ \AA}$) son adsorbentes y catalizadores selectivos en una variedad de procesos (Beck, 1974). Sin embargo, las reacciones catalíticas que involucran a moléculas complejas (petróleo, macromoléculas, etc.) demandan tamices moleculares con diámetros de poro en el intervalo de los mesoporos ($15 - 500 \text{ \AA}$), para las transformaciones catalíticas de las fracciones de petróleo, la separación de moléculas y la producción de orgánicos finos. Por ello, la síntesis de los nuevos tamices moleculares mesoporosos designados como MCM-41, responden a la necesidad de expandir el diámetro de poro de los tamices moleculares en el intervalo de los mesoporos $20 \leq D \leq 500 \text{ \AA}$. La estabilidad térmica e hidrotérmica de MCM-41, la uniformidad del tamaño y forma de los canales y poros en la escala nanométrica, son temas actuales de investigación para su uso potencial como adsorbente y catalizador heterogéneo (Corma et al, 1998).

A pesar de las referencias frecuentes en la literatura sobre la síntesis de tamices moleculares, estos son todavía preparados en la mayoría de los casos sin un control de sus propiedades finales, y el mecanismo de formación no es conocido satisfactoriamente (Ciesla et al, 1999). Los diámetros de poro en las zeolitas ($3 \leq D \leq 15 \text{ \AA}$) pueden ser modificados en la etapa post-síntesis, por medio de procesos de intercambio catiónico, adsorción de moléculas polares y mediante tratamientos químicos como la desaluminización, implantación de compuestos de nitrógeno-boro y/o tratamiento con ácidos inorgánicos o sus sales (Vansant, 1990). En contraste, el diámetro de poro de los

tamices moleculares mesoporosos MCM-41 puede ser controlado en la etapa de síntesis, mediante el uso de tensoactivos, a los cuales se les puede variar la longitud de la cadena alquilo o adicionando productos químicos orgánicos (Beck et al, 1992).

Después del descubrimiento del sólido mesoporoso denominado MCM-41 en 1992 por Kresge et al, se han presentado distintos trabajos de investigación sobre: (1) caracterización; (2) mecanismo de formación; (3) síntesis de nuevos materiales basados en el concepto de síntesis de MCM-41; (4) control de la morfología; y (5) las aplicaciones de MCM-41 y materiales mesoporosos relacionados. Estas investigaciones han aportado importantes resultados y han provocado controversias en lo referente a la síntesis, el mecanismo de formación y control de la morfología de estos nuevos materiales mesoporosos.

La obtención de los materiales MCM-41 se ha dado bajo distintas condiciones de síntesis: a diferentes relaciones SiO_2/CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio), variando el tipo de precursor de SiO_2 , así como a distintas concentración de tensoactivo, en un intervalo de temperatura de entre 100 y 150°C; lo anterior no ha permitido establecer un mecanismo general de formación. El problema para determinar el mecanismo de formación se complica en el intervalo de temperaturas en que se trabaja normalmente (100 a 150°C) ya que no se pueden realizar mediciones "*in situ*" durante las diferentes etapas de formación. Además, la gran variedad de precursores que pueden ser utilizados en la síntesis dificulta uniformizar el criterio sobre un mecanismo único que explique las propiedades superficiales y estructurales de estos materiales.

Lo mencionado anteriormente nos conduce a plantear el problema a ser resuelto en este trabajo de investigación:

¿Cómo controlar las propiedades estructurales y superficiales de los tamices moleculares mesoporosos MCM-41 para su aplicación en procesos de separación y catálisis?

1.2 HIPOTESIS

Existe una estrecha relación entre los mecanismos de formación de las mesofases micelares en solución acuosa y los mecanismos de formación de las fases sólidas mesoporosas MCM-41; si se entienden estos mecanismos se podrán controlar y diseñar las propiedades de los tamices moleculares mesoporosos para su aplicación en procesos de separación y catálisis.

1.3 ESTRATEGIA DE LA INVESTIGACION

- Se ha reportado una gran variedad de precursores para la obtención del material mesoporoso MCM-41, por lo cual el punto de partida en el presente trabajo es usar la menor cantidad posible de reactivos en la síntesis de MCM-41, estableciendo para ello el precursor idóneo para su obtención. Siendo la concentración micelar crítica (cmc) la mínima concentración para la formación de micelas, una de las condicionantes para la formación de mesofases precursoras de los materiales MCM-41 es tener presente un arreglo micelar. Los reactivos usados son el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), el cual es un tensoactivo con una longitud de cadena de 16 carbonos que por sus propiedades hidrofílicas-hidrofóbicas forma agregados micelares necesarios para la formación de los materiales MCM-41, y el tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de sílice.
- La síntesis a temperatura ambiente de los materiales mesoporosos MCM-41 es un punto crucial en este estudio, que permite superar los problemas que surgen cuando ésta se lleva a cabo en condiciones hidrotérmicas ($T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), condiciones que hacen difícil estudiar el mecanismo de formación empleando mediciones "in situ", así como la obtención de cantidades más grandes para su uso en posibles aplicaciones (escala piloto).
- Se propone una matriz de experimentos en un intervalo de concentraciones del tensoactivo (CTAB) del 10 al 25% en peso y variando las relaciones TEOS/CTAB.
- Los geles precursores en la reacción se estudiaron a través de mediciones reológicas, para conocer las mesoestructuras que sirven de base para la formación de las fases sólidas finales (MCM-41).

2. ANTECEDENTES

2.A TAMICES MOLECULARES

2.A.1 DESARROLLO HISTORICO

La posibilidad de variar la forma y el tamaño de las aberturas, cavidades y canales que conforman a un sistema microporoso y la relativa facilidad con la que su composición puede ser modificada además del ordenamiento espacial de su estructura, explican la gran versatilidad de los tamices moleculares en catálisis, que han sido considerados por algunos investigadores como reactores microscópicos.

La aplicación industrial a gran escala de los tamices moleculares en los procesos catalíticos se remonta a 1962, cuando los investigadores de Mobil Oil Co., introdujeron la zeolita Linde X, intercambiada con tierras raras (REX) como componente activo de los catalizadores de FCC, en sustitución de los silicoaluminatos amorfos. La utilización de este catalizador, denominado Durabed-5, duró únicamente dos años, ya que la zeolita X fue sustituida por la zeolita Y intercambiada con tierras raras (REY) más estable, debido a su mayor relación [Si/Al] (Barthomeuf y Beaumont, 1972 y 1977).

La necesidad de tener estructuras térmica e hidrotérmicamente más estables, estimuló la búsqueda de nuevos procedimientos de síntesis. Así, en los laboratorios de la sociedad Socony-Mobil (SM), los investigadores Kerr y Kokotailo, lograron sintetizar la zeolita ZK4, isoestructural con la zeolita A, pero de mayor relación [Si/Al], la cual fue sintetizada adicionando el catión de amonio cuaternario TMA (tetrametilamonio) al gel de síntesis. El concepto de este nuevo método de preparación se basó en la sustitución parcial de los iones alcalinos por otros más voluminosos, solubles en un medio altamente básico, lo cual impone una limitación estérica en el número de cationes compensatorios que pueden permanecer en la estructura y limitando también el número de átomos de Al intrareticulares. Experimentos posteriores se tradujeron en la síntesis de estructuras ricas en Si, tales como la zeolita β y la ZSM-5 (Machado et al, 1985), por citar solamente dos de los más interesantes logros del programa SM.

La síntesis directa de las zeolitas de poro grande y gran volumen microporoso, impulsó el desarrollo de diversos métodos de desaluminización que condujeron a la obtención de zeolitas tipo Y ultraestabilizadas, de relación [Si/Al] variable y alta cristalinidad. Estos materiales denominados genéricamente USY, pueden desarrollar, dependiendo del método empleado para remover los átomos de Al estructurales, un sistema secundario de poros asociado a una fase amorfa, con diámetros comprendidos entre 10 y 30 Å (Machado, 1986). Estas nuevas variedades han ido desplazando desde 1980 a las zeolitas convencionales REY, en la formulación de los catalizadores de FCC.

Los investigadores de la compañía Grace desarrollaron un programa de investigación, cuyo objeto principal fue obtener tamices moleculares con poros más grandes que las zeolitas. Este programa dio sus primeros frutos en 1979 (Vaughan et al, 1979), cuando se expuso el concepto de una nueva familia de tamices moleculares, denominadas PILC (Pillared Interlayered Clays), lo cual puede traducirse como arcillas con pilares intercalados. Como la intención original de los investigadores de Grace era la utilización de estos sólidos para procesar residuos pesados de vacío (provenientes del proceso de fraccionamiento del petróleo), solamente se probaron polímeros inorgánicos de elementos tales como Al, Zr y Ti, cuyos óxidos se conocían por poseer propiedades ácidas y una estructura tipo Keggin. Los investigadores pioneros lograron preparar Al-PILC con área específicas hasta de 400 m²/g (diez veces mayor que la arcilla original) y espaciamiento interlaminar de 19 Å, lo que representa un diámetro efectivo de poro de alrededor de 9 X 15 Å. Estos materiales presentan estabilidad térmica moderada, mostrando un colapso de los pilares de Al a temperaturas superiores a los 540 °C en atmósfera húmeda. Por esta razón, el proyecto original destinado a utilizar estos sólidos como catalizadores de FCC fue abandonado.

Posteriormente se intensificaron los esfuerzos por incrementar la estabilidad térmica e hidrotérmica de las arcillas pilareadas, habiéndose reportado la preparación de Al-PILC estables a 700 °C y con espaciamientos interlaminares de 28 Å (Shah, 1998). En algunos casos se ha intentado la incorporación de oligómeros de Si y de Si-Al para incrementar la estabilidad de estas estructuras y se han añadido al medio reaccionante otros cationes de tierras raras para su estabilización (Dominguez et al, 1998).

A finales de los años 70 los investigadores de Union Carbide iniciaron una línea de investigación, con el objeto de explorar nuevas estructuras cristalinas basadas en óxidos de composición diferente a las zeolitas. El primer resultado exitoso de este programa fue el descubrimiento de un nuevo tipo de tamices moleculares denominados AIPO's descritos en 1982 por Wilson et al. Estos sólidos poseen una estructura cristalina conformada por tetraedros de fósforo, oxígeno y aluminio, unidos por puentes de oxígeno, distribuidos tridimensionalmente en el espacio. Las estructuras son neutras ya que la valencia del fósforo es +5 y la del Al es +3. Es decir, el exceso de una carga negativa sobre los tetraedros de Al es compensado por el exceso de una carga positiva sobre los tetraedros de P. A pesar de ello, algunos aluminofosfatos tales como el $\text{AIPO}_4\text{-11}$, presentan una actividad catalítica y alta selectividad para la obtención de productos mediante reacciones que requieren sitios ácidos muy débiles, lo cual se ha atribuido a la ocurrencia de sitios ácidos Brönsted y Lewis en estos materiales, originados por defectos estructurales (Burges et al, 1993).

La incorporación de átomos con valencia diferente, tales como el Si(IV), en la red cristalina de los AIPOS, puede generar un desbalance de carga que conduce a una estructura con exceso de carga negativa como en las zeolitas, siempre y cuando el átomo de Si se incorpore sustituyendo al P. En este caso se generarían sectores de composición tipo aluminosilicato, requiriendo la presencia de cationes compensatorios. De esta manera, se dotaría al sólido de capacidad de intercambio catiónico y, consecuentemente, de acidez Brönsted. Los silicoaluminofosfatos, denominados SAPO, miembros derivados de la familia AIPO_4 , se reportaron por vez primera en 1984 (Pine et al). Adicionalmente, es posible incorporar isomórficamente en las posiciones ocupadas por los átomos de Al en el AIPO_4 original, cationes divalentes o trivalentes, tales como: Mg^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} y Zn^{+2} para generar nuevos sólidos denominados MeAPO (metal aluminofosfato), reportados por primera vez en 1985 (Flanigen et al, 1988). En los años posteriores, se han preparado estructuras más complejas, mixtas, tales como los MeAPSO (metal silicoaluminofosfatos).

Un hecho verdaderamente interesante y revolucionario fue la síntesis, en 1988, de la estructura denominada VPI-5, bautizada de esta manera por haberse realizado por investigadores del Virginia Polytechnique Institute (Davis et al, 1988). Esta estructura posee

poros grandes, con diámetros de 12-13 Å conformadas por anillos de 18 miembros, y desconocidas hasta ese momento.

Más recientemente, investigadores europeos reportaron la síntesis de un fosfato cristalino, en el que todos los átomos de Al fueron sustituidos por átomos de galio. Este galofosfato, denominado cloverita, posee aberturas de poro conformadas por anillos de 20 miembros (Merrouche et al, 1992). En esta línea de investigación investigadores de Mobil Oil Co. reportaron la síntesis de un tamiz molecular denominado MCM-41, con poros uniformes que van desde a 20 a 100 Å de diámetro (Kresge et al y Vartuli et al, 1992). Se trata de un silicoaluminato que posee una morfología y sistema cristalino hexagonal de poros, preparándose mediante la adición de tensoactivos de longitud de cadena variable ($12 \leq L \leq 30$ Å) y la inserción de otros aditivos orgánicos voluminosos (por ejemplo, dimetilbenceno), al gel de síntesis.

2.A.2 MATERIALES MICROPOROSOS

Los tamices moleculares microporosos tales como las zeolitas han encontrado una amplia aplicación en diversas áreas, no solo son en procesos de separación, intercambio iónico y catálisis (van Bekkum, 1991). La estrecha conexión entre la estructura microscópica y las propiedades macroscópicas de estos materiales permite el uso de los tamices moleculares para reconocer, discriminar y organizar moléculas con alta precisión, con variaciones que pueden ser del orden de angstroms. .

Dos tipos de materiales han sido usados extensivamente en catálisis heterogénea y en procesos de adsorción. Estos son los sólidos inorgánicos microporosos (principalmente zeolitas) con diámetros de poro ≤ 10 Å y los mesoporosos microcristalinos (alúmina, sílice) con diámetros de poro en el intervalo de 20 a 500Å. Su microestructura permite el acceso de moléculas orgánicas a sus cavidades y red interna de canales, lo que permite acceder a los sitios activos confinados que son los espacios donde se realiza la actividad catalítica y capacidad de adsorción.

Las zeolitas son materiales microporosos conformados por arreglos regulares de poros y canales con tamaño de poro uniforme. La primera zeolita fue descubierta en 1756 por el científico sueco Cronstedt, cuando un silicato mineral desconocido fue calentado en

una flama, el cual se fundió rápidamente con una marcada efervescencia, llamándose a esté material zeolita (en griego, zeo=hervir y lithos=piedra). (Davis, 1992)

En contraste, los materiales mesoporosos típicos son amorfos o microcristalinos, tales como la sílice, alúmina u otros materiales laminares modificados, como las arcillas pilareadas y/o silicatos laminares. Los poros de estos materiales son generalmente espaciados en forma irregular, con una amplia distribución de tamaños de poro ($10 \leq D \leq 1000\text{Å}$).

El término tamiz molecular fue usado por McBain (1932) cuando descubrió la cabazita, un mineral que presenta la propiedad de adsorber selectivamente pequeñas moléculas menores a 5Å de diámetro, desde entonces la nomenclatura de este tipo de materiales porosos tiende a ser ambigua. El éxito de los aluminosilicatos cristalinos sintéticos, en particular de la nueva familia de aluminofosfatos (Wilson et al., 1984), ha complicado el concepto de zeolita y de tamices moleculares. En un amplio sentido las zeolitas son tamices moleculares, pero estrictamente hablando, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con propiedades de tamiz molecular. El material MCM-41 es también un tamiz molecular, pero sus paredes son amorfas.

Desde 1756 cuando Cronstedt informó de la primera zeolita natural, aproximadamente 40 zeolitas naturales han sido descubiertas. Las zeolitas son tectoaluminosilicatos hidratados contruidos de tetraedros TO_4 (donde T = átomos tetraédricos, por ejemplo, Si, Al), en los cuales cada átomo de oxígeno esta compartido entre dos tetraedros adyacentes dando una relación estructural de $O/T=2$. (El término tectoaluminosilicato significa que todos los átomos de oxígeno están enlazados a dos átomos tetraédricos). Los materiales de sílice pura (SiO_2) no contienen carga eléctrica estructural, puesto que el silicio es tetravalente y se encuentra compensado en una red de SiO_2 . Sin embargo, los aluminosilicatos tienen una unidad de óxido estructural cargado negativamente (una carga por cada Al^{3+} estructural) que requieren ser balanceados por iones positivos extrared. Los cationes típicos en las zeolitas naturales son los metales alcalinos, por ejemplo, Na^+ , K^+ ó tierras alcalinas, por ejemplo, iones de Ca^{2+} y Ba^{2+} , aunque pueden contener cationes orgánicos, como los cationes cuaternarios de amonio y protones. La Figura 2.1 ilustra las típicas proyecciones estructurales y varios tamaños de poro para

algunos tamices moleculares (principalmente zeolitas) y su comparación con algunas moléculas de hidrocarburos.

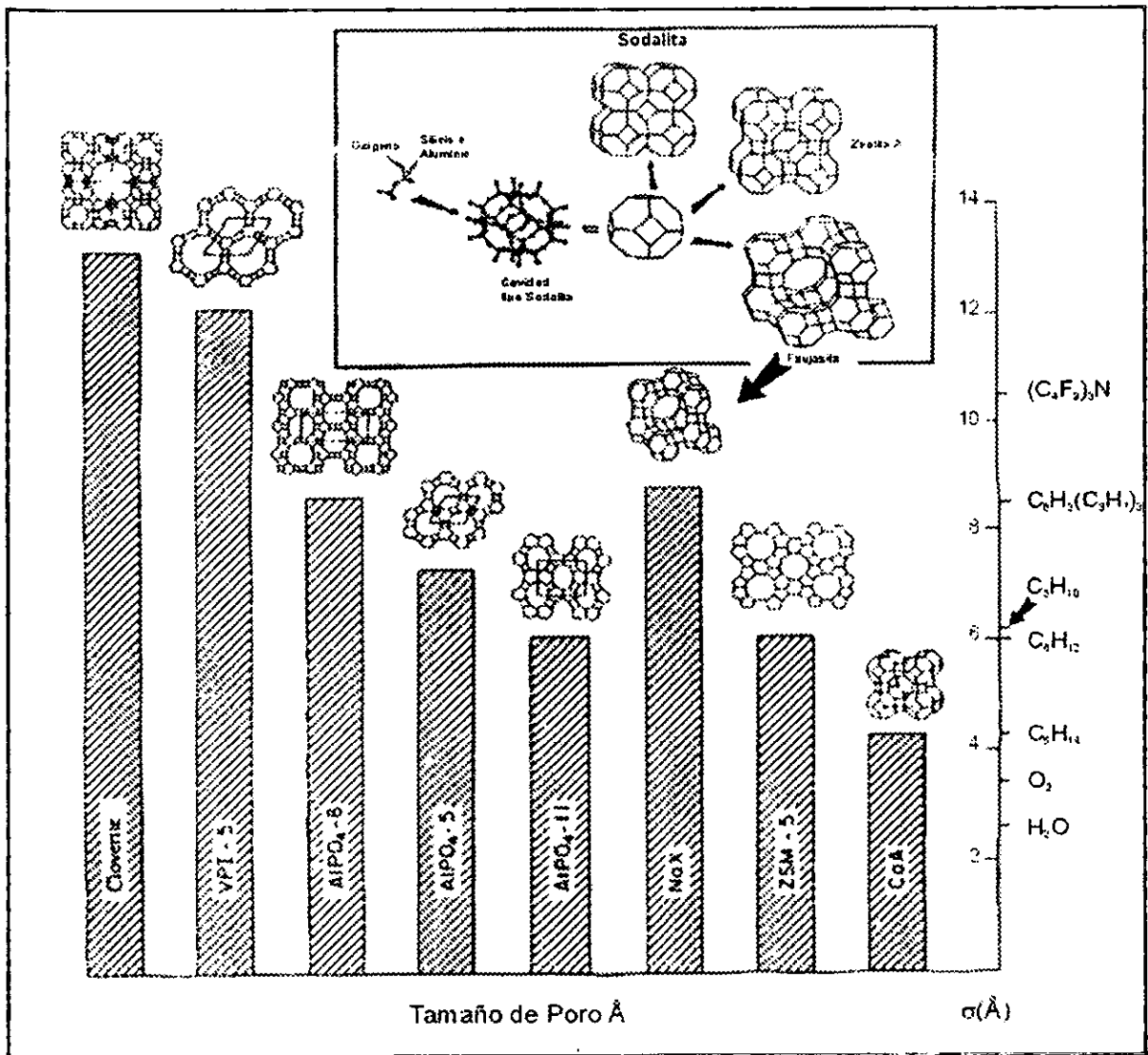


Figura 2.1 Correlación entre tamaño de poro de los tamices moleculares y el diámetro (σ) de varias moléculas. Cuadro interior: esquema de estructuras zeolíticas. Las faujasitas sintéticas son zeolitas NaX (Si/Al = ~ 1.1) y NaY (Si/Al = ~ 2.4). Davis, 1992.

Las propiedades únicas de las zeolitas y los tamices moleculares provienen de su uniformidad en el tamaño de poro (debido a su naturaleza cristalina) y de los tamaños de poro los cuales son del mismo orden que las moléculas típicas de hidrocarburos ligeros. Estas propiedades permiten a los tamices reconocer, discriminar y organizar a distintas moléculas. De acuerdo a la definición de la IUPAC, los materiales microporosos tienen diámetros de poro por debajo de los 20 Å y los mesoporosos son aquellos que tiene

diámetros de poro entre 20 y 500 Å. La Tabla 2.1 enlista algunas zeolitas típicas y tamices moleculares con distintos tamaños de poro, mayoritariamente en el intervalo de los microporos.

TABLA 2.1 TAMAÑO DE PORO DE ALGUNAS ZEOLITAS Y TAMICES MOLECULARES

Tamaño de Poro (Å)	Definición	Material Típico	Número de anillos	Diámetro de Poro (Å)	Referencia
> 500	Macroporoso				
20-500	Mesoporoso	MCM-41		15-100	Beck et al., 1992
< 20	Microporoso				
	poro ultragrande	Cloverita	20	6.0 x 13.2	Estermann et al., 1991
		JDF-20	20	6.2 x 15.5	Jones et al., 1993
		VPI-5	18	12.1	Davis et al., 1988
		ALPO ₄ -8	14	7.9 X 8.7	Dessau et al., 1990
	Poro grande	Faujasita	12	7.4	Olson, 1970
		ALPO ₄ -5	12	7.3	Bialek et al., 1991
		ZSM-12	12	5.5 x 5.9	Fyte et al., 1990
	Poro medio	ZSM-48	10	5.3 X 5.6	Schlenker et al., 1985
		ZSM-5	10	5.3 x 5.6	Van Koningsveid et al., 1990
				5.1 x 5.6	
	Poro pequeño	CaA	8	4.2	Meier y Olson, 1987
		SAPO-34	8	4.3	Lok et al., 1984

De acuerdo a la notación de Flanigen (1980), las zeolitas con bajo contenido de Al son definidas por tener una relación $1 \leq [Si/Al] < 2$ y las zeolitas con un contenido intermedio tienen una relación $2 < Si / Al \leq 5$. Las zeolitas ricas en aluminio pueden contener una concentración de aluminio equivalente al silicio para aquellas estructuras que tienen una relación $[Si/Al] \rightarrow \infty$. Conforme se incrementa la relación $[Si/Al]$, las propiedades de las zeolitas se alteran significativamente. Por ejemplo a altas relaciones $[Si/Al]$ los cristales son hidrofóbicos.

Los tamices moleculares con átomos T estructurales tales como el silicio y el aluminio no necesariamente son zeolitas. Por ejemplo, las estructuras neutras AlPO₄ son obtenidas a través de la conexión entre óxidos tetraédricos de Al³⁺ y P⁵⁺ en estricta alternancia (Al/P = 1). La estructura AlPO₄ es la estructura análoga "3-5" de la "4-4" del SiO₂ puro. Elementos adicionales pueden ser parcialmente sustituidos en la estructura AlPO₄ resultando en una estructura aniónica, por ejemplo la sustitución de Si⁴⁺ por P⁵⁺ o Co²⁺ por Al³⁺. Las zeolitas y los tamices moleculares que se basan en fosfatos son sólidos microporosos con un amplio intervalo de propiedades fisicoquímicas (Tabla 2.2).

TABLA 2.2 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE ZEOLITAS Y TAMICES MOLECULARES

PROPIEDAD	INTERVALO
Tamaño de poro	~ 4 - 13 Å
Forma del poro	circular, elíptica
Dimensionalidad del sistema de poros	1-D, 2-D, 3-D
Configuración de poros	canales, cavidades
Propiedades superficiales	hidrofilico, hidrofóbico (alto contenido de sílice)
Volumen vacío	menos de ~ 50%
Composición del óxido estructural	Mayoritariamente: Si, Al, P, Ge, B, Be, Zn. Minoritariamente: Ti, Fe, Co, Cr, V, Mg, Mn.

Considerables esfuerzos de síntesis se han hecho para desarrollar estructuras con diámetros de poro en el intervalo de los mesoporos, siendo los más comunes ALPO₄-8 1982 (Wilson et al., 1982), VPI-5 (Davis et al., 1988), JDF-20 (Jones et al., 1993) y la cloverita (Estermann et al., 1991), los cuales tienen diámetro de poro en el intervalo de 8-13 Å. La cacoxenita, un ferroaluminofosfato natural, presenta canales aproximadamente de 14 Å de diámetro. Sin embargo, estos materiales no han tenido alguna aplicación significativa debido a su inestabilidad y acidez superficial débil; como consecuencia, estas parecen ser inferiores comparadas a las arcillas laminares pilareadas.

Este creciente interés por expandir el tamaño de poro de los materiales tipo zeolíticos de la región microporosa a la región mesoporosa es una respuesta a la creciente demanda en la industria petrolera y de química fina. Una de las posibles aplicaciones son el tratamiento de efluentes pesados, por ejemplo, el procesamiento de alquilados a partir de destilados de petróleo crudo para la obtención de productos ligeros. La separación de proteínas y la adsorción selectiva de moléculas orgánicas complejas a partir de agua de desecho; y la tecnología de fabricación intrazeolítica, como es el ensamble supramolecular de arreglos moleculares, encapsulado de metales complejos con estructura zeolíticas y tamices moleculares para aplicaciones en electrónica y en óptica (Davis, 1992; Mitchell, 1991; Ozin, 1992).

En los últimos 20 años, se ha tenido un sorprendente incremento en la literatura sobre síntesis, caracterización y evaluación de propiedades de zeolitas y tamices moleculares para aplicaciones en catálisis, adsorción y separación, control de la

contaminación ambiental y fabricación de tecnología intrazeolítica. Se han logrado avances en química inorgánica y química de materiales (Davis y Lobo, 1992; Ozin, 1992), mineralogía y cristalografía (Smith, 1988), petroquímica (Chen et al., 1989; Corma 1995a), ciencias del ambiente (Armor, 1992; Iwamoto, 1994; Tabata, 1994) y bioquímica (Mann, 1993). Como excelentes ejemplos se tienen las fases bicontinuas que han sido usadas para orientar especies orgánicas las cuales son entonces fotopolimerizadas (Davis, 1993). Después de la extracción de componentes no polimerizados, se obtienen monolitos orgánicos polimerizados y este proceso ha promovido el nuevo concepto de microestructuras autoensambladas, los cuales se forman mediante agentes directores de estructura. Así mismo, otros científicos han usado moléculas orgánicas complejas intercaladas en silicatos laminares para generar nuevos materiales con tamaño de poro controlado (Yanagisawa et al, 1990). Otros bioquímicos han establecido un modelo que introduce el concepto de la organización cooperativa de especies moleculares orgánicas e inorgánicas, con arreglos estructurales en tres dimensiones, de materiales nanoestructurados (Mann, 1993). Otros científicos han tomado ventaja de este concepto y el resultado de esto ha sido el descubrimiento de una nueva familia de tamices moleculares mesoporosos M41S (Beck et al., 1992a; Kresge et al., 1992).

De acuerdo con un interesante estudio publicado en 1990 (Nieskens et al, 1990), con la tecnología y catalizadores sofisticados actuales de FCC sólo es posible procesar el 30% de las reservas mundiales de crudo, correspondientes a cargas de petróleo relativamente ligeras, con índices de carbón Conradson inferiores al 10% y contenido metálico (V+Ni) por debajo de 30ppm. La creciente necesidad de procesar cargas más pesadas (por ejemplo, crudo maya), constituidas por moléculas más voluminosas y complejas que aquellas encontradas en gasóleos convencionales, justifican el uso de materiales catalíticos con poros de mayor tamaño ($15 \leq D \leq 500 \text{ \AA}$).

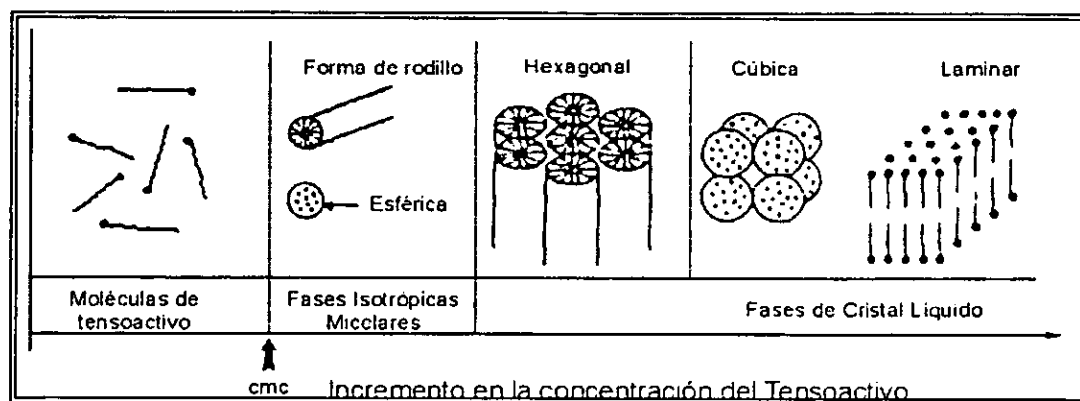
2.A.3 MATERIALES MESOPOROSOS M41S

En 1990, Yanagisawa et al informaron la síntesis de materiales mesoporosos mediante la intercalación de cationes de alquiltrimetilamonio de cadena larga (típicamente C_{16}), en el silicato laminar kanemita. Las laminas de silicato condensan para formar una estructura tridimensional con "poros a escala nanométrica". La difracción de Rayos X de este material presenta sólo un pico a bajos ángulos ($\sim 2^\circ$, 2Θ). Desgraciadamente, los datos

de caracterización no fueron informados oportunamente é interpretados bajo el contexto de nuevos materiales mesoporosos (Fukushima et al. 1996).

La química que interviene en la reacción del gel precursor juega un papel importante en la síntesis de zeolitas (Feijen et al., 1994), así que no es de sorprender que se tenga que estudiar la físico-química micelar del gel precursor para relacionarla al mecanismo de formación de los nuevos materiales mesoporosos de la familia M41S (Beck et al., 1994; Vartuli et al., 1994; Chen et al., 1993b; Huo et al., 1994a,b). En este sentido, el conocimiento de la química del tensoactivo en solución es un requisito para entender la síntesis y el mecanismo de formación responsable de la formación de material mesoporoso MCM-41.

En un simple sistema de fases agua-tensoactivo, moléculas del compuesto orgánico manifiestan una alta actividad de sus componentes, los cuales tienen estructuras variables conforme la concentración se incrementa, tal y como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.2. A bajas concentraciones, existen sólo monómeros y, conforme se incrementa la concentración las moléculas de tensoactivo se aglomeran para formar micelas, disminuyendo la entropía del sistema. La concentración inicial en la que los monómeros empiezan a agregarse para formar micelas isotrópicas es la concentración micelar crítica (cmc); conforme el proceso de concentración continúa aparece un arreglo hexagonal compacto, produciéndose la fase hexagonal (Lawrence, 1994). El siguiente paso de este proceso es la coalescencia de las micelas cilíndricas paralelas, para producir la fase laminar y en algunos casos la fase cúbica aparece antes de esa fase laminar. La fase cúbica es más compleja, formando una red entrelazada de agregados en forma de rodillos (Fromherz, 1981).



De acuerdo a Myers (1992), la fase particular presente en una solución acuosa de tensoactivo a una concentración específica, depende no sólo de la concentración sino también de la naturaleza (por ejemplo, la longitud de la cadena de carbono hidrofóbica, el grupo hidrofílico en la cabeza, y el contraíón) y los parámetros ambientales (pH, temperatura, la fuerza iónica, y otros aditivos).

El agente moldeante usado para la síntesis de la familia M41S no es simplemente grande, sino que es un autoensamble de las moléculas de tensoactivo, tal y como fue sugerido inicialmente (Beck et al., 1992a). Cuatro diferentes fases de esta familia han sido identificadas: hexagonal, MCM-41 (Beck et al., 1992a), una fase cúbica, MCM-48 (Vartuli et al, 1994), laminar (Dubois et al., 1993), y un octámero cúbico (Figuras 2.3 y 2.4).

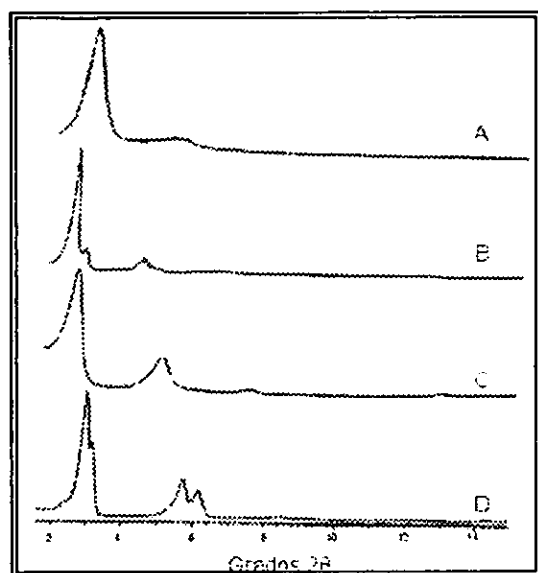


Figura 2.3 Patrones de difracción de rayos X de (A) MCM-41 calcinada. (B) MCM-48 calcinada. (C) material laminar sin calcinar, y (D) octámero cúbico. (Vartuli et al, 1994)

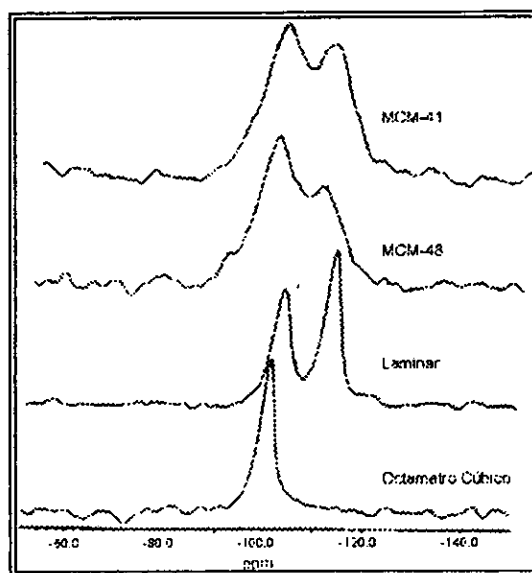


Figura 2.4 Datos de ^{29}Si RMN de los productos a distintas relaciones Tensoactivo/Silicio: (A) MCM-41 calcinada. (B) MCM-48 calcinadas. (C) material laminar sin calcinar. y (D) octámero cúbico. (Vartuli et al, 1994)

MCM-41, uno de los miembros de la familia M41S, posee un arreglo hexagonal de poros y puede obtenerse con un amplio intervalo de diámetros de poro, entre 15 y 100 Å (Beck et al., 1992a; Kresge et al., 1992). La estructura mesoporosa puede ser controlada mediante una refinada selección de tensoactivos, la adición de productos químicos orgánicos (por ejemplo, mesitileno) y cambiando los parámetros de reacción (por ejemplo, temperatura y composición). Este material tienen grosores de paredes entre poros de 10 a 20 Å, más grandes que los presentes en materiales cristalinos microporosos tales como las zeolitas. Ello ofrece nuevas oportunidades para su aplicación en catálisis (Corma et al., 1995b, Kozhevnikov et al., 1995; Kloetstra y van Beckkum, 1995; Armengol et al., 1995), separación química (Thomas, 1994), medio de adsorción (Rathousky et al., 1994,1995; Llewelyn et al., 1995; Branton et al. 1993, 1994, 1995; Feuston et al., 1994), y materiales compuestos avanzados (Huber et al., 1994; Wu y Bein, 1994a-c; Abe et al., 1995). El material MCM-41 ha sido investigado extensivamente porque los otros miembros de esta familia son térmicamente inestables o bien su obtención es difícil (Vartuli et al, 1994).

2.A.4 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS

El rasgo más sobresaliente en la preparación de los tamices moleculares mesoporosos (por ejemplo, MCM-41), en contraste a las zeolitas tradicionales que requieren de agentes moldeantes simples con iones metálicos, es que el agente moldeante es un tensoactivo con una cadena hidrofóbica de más de 6 átomos de carbono (en la mayoría de los casos mayores a 10 átomos de carbono). En la Figura 2.5 se muestra esquemáticamente la diferencia entre los mecanismos de síntesis para la obtención de materiales microporosos y mesoporosos, propuesta por Beck et al en 1994.

Varios modelos han sido propuestos para explicar la formación de los materiales mesoporosos y tener así una base racional para las rutas de síntesis. Un punto común de estos modelos ha sido la presencia de tensoactivos en solución, que son agentes formadores de estructuras micelares (Figura 2.2). Los tensoactivos contienen un grupo hidrofílico en la cabeza y una larga cadena hidrofóbica dentro de la misma molécula, estas pueden autoensamblarse, minimizando así el contacto entre los extremos incompatibles. La interacción entre las moléculas de tensoactivo y un producto químico inorgánico como fuente de silice puede dar lugar a la formación del sólido MCM-41 (Figura 2.6).

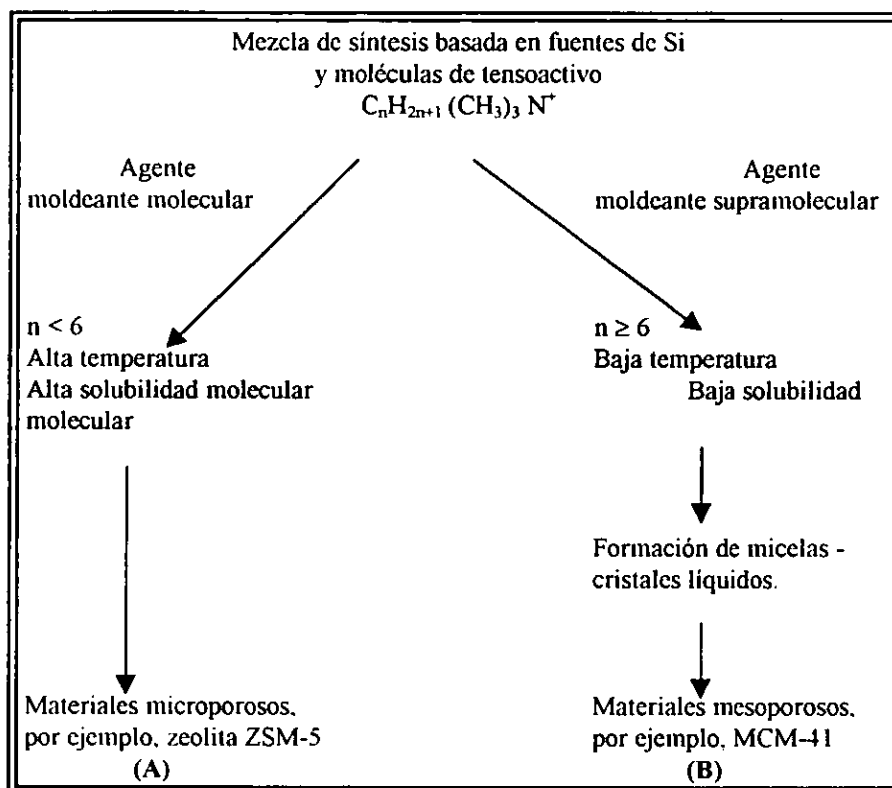


Figura 2.5 Mecanismos propuestos para la formación de (A) materiales microporosos y (B) materiales mesoporosos.

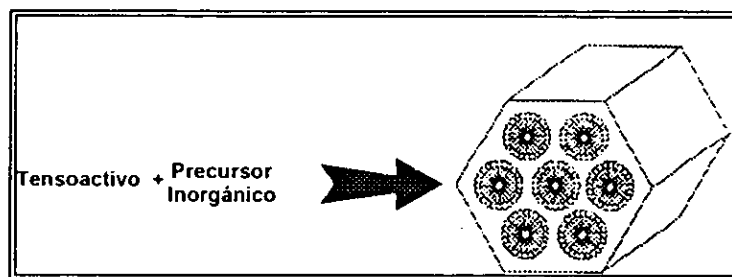


Figura 2.6 Representación esquemática de la formación general de MCM-41 a partir de precursores inorgánicos y tensoactivos orgánicos.

La forma en que el agente inorgánico interactúa con el tensoactivo es el punto donde la mayoría de los modelos divergen, es decir, el tipo de interacción que se asuma entre el tensoactivo y el agente inorgánico puede ser la diferencia entre las rutas de síntesis y los modelos de formación propuestos, así como las distintas clases de materiales mesoporosos resultantes.

2.A.4.1 Mecanismo de Cristal Líquido

Un mecanismo moldeante de "cristal líquido" fue propuesto por los investigadores de Mobil Oil Co. (Kresge et al, 1992; Beck et al, 1992), basándose en el principio de similitud entre la formación de ensambles de tensoactivos (por ejemplo, formación de cristales líquidos) y la formación de los materiales M41S. El rasgo común entre ellos es la dependencia de las mesoestructuras con la longitud de la cadena de hidrocarburos (Beck et al, 1994), el efecto de la variación de la concentración del tensoactivo y la influencia de otros productos químicos orgánicos. El material MCM-41 (el cual tiene mesoporos cilíndricos acomodados hexagonalmente) es el material representativo de la familia M41S, un mecanismo de dos vías que consiste de varias etapas ha sido postulado por los investigadores de Mobil Oil Co. (Figura 2.7):

- 1) Las especies precursoras del silicato ocupan el espacio entre una fase hexagonal de cristal líquido liotrópico y se deposita sobre los rodillos micelares de esta fase.
- 2) La fase inorgánica dirige de alguna manera el ordenamiento de los tensoactivos en el arreglo hexagonal.

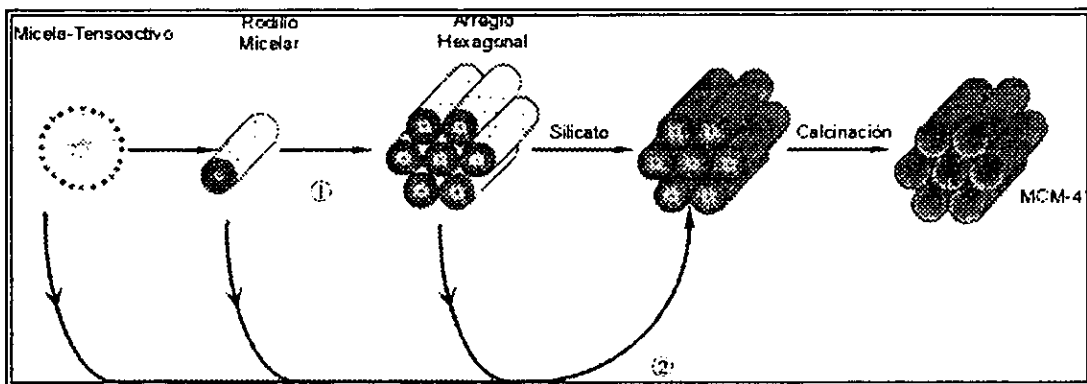


Figura 2.7 Dos posibles caminos para el mecanismo de cristal líquido (Beck et al. 1992)

En cualquier caso, los componentes inorgánicos (los cuales están cargados negativamente a los altos valores de pH usados) interactúan preferentemente con los grupos amonio de la cabeza del tensoactivos cargados positivamente y condensan en un sólido, formando una estructura continua. Las mesoestructuras orgánicas-inorgánicas pueden ser vistas como un arreglo hexagonal de rodillos micelares del tensoactivos embebidos en una matriz de sílice, la remoción del tensoactivo produce la estructura de poros abiertos típica de MCM-41.

Es ahora conocido que el camino No. 1 no ocurre en la realidad, porque las concentraciones de tensoactivo fueron más bajas que la concentración requerida para la formación del cristal líquido hexagonal. El segundo camino del mecanismo de cristal líquido fue vagamente postulado como un autoensamble cooperativo del tensoactivo y las especies precursoras de la sílice por abajo de la concentración en la cual aparece el cristal líquido. También se ha encontrado que no es necesario que la fase de cristal líquido este preformada para la formación de MCM-41, pero a la fecha no se está en completo acuerdo con este esquema. Varios modelos mecanísticos han avanzado hacia la idea básica de que las especies precursoras de la sílice promueven la formación de la fase de cristal líquido por abajo de la CMC para la formación del cristal líquido.

La influencia de la longitud de la cadena alquilo y la adición de otras especies orgánicas, mesitileno por ejemplo, sobre el tamaño de poro final han apoyado el mecanismo de cristal líquido, puesto que el fenómeno es consistente con la química de los tensoactivos (Winsor, 1968; Myers, 1992). Los productos químicos orgánicos auxiliares añadidos al gel de reacción pueden ser solubilizados en las regiones hidrofóbicas de las micelas, de manera que se incremente el tamaño de poro del material MCM-41.

El mecanismo de cristal líquido ha sido confirmado por reportes subsecuentes (Chen et al., 1993a; Beck et al., 1994; Vartuli et al., 1994). Vartuli ha estudiado el efecto de la relación molar tensoactivo/silicio, la relación molar es incrementada de 0.5 a 2 y el producto obtenido basado en sílice puede clasificarse en cuatro grupos separados: MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cúbico), fase laminar térmicamente inestable y fase octámero cúbico $[(CTMA)SiO_{2.5}]_8$ (Figuras 2.3 y 2.4). Los datos están en acuerdo con el comportamiento de los tensoactivos en solución como se mencionó anteriormente (Myers, 1992). La influencia de la longitud de la cadena alquilo (C_6 - C_{16}) y la temperatura de reacción (100 - 200 ° C) sobre los productos resultantes fueron extensivamente investigados por Beck et al (1994).

En la mayoría de los reportes el mecanismo de cristal líquido ha sido investigado en un sistema conteniendo relativamente grandes cantidades de tensoactivo (generalmente mas del 10% en peso de la mezcla total), es claro que las micelas del cristal líquido y las

mesofases de cristal líquido existen bajo tales circunstancias y, por lo tanto, el mecanismo de cristal líquido es más favorable.

2.A.4.1.1 Ensamble de Rodillos Micelares Encapsulados por Silicato

Chen y Davis (1993b) informaron que la fase hexagonal de cristal líquido no se forma durante la síntesis de MCM-41. Ellos propusieron que según mediciones "in situ" de espectroscopia ^{14}N NMR en las condiciones de síntesis presentadas por los investigadores de Mobil Oil Co la formación de MCM-41 empieza a partir de la deposición de dos o tres monocapas del precursor de silicato sobre rodillos micelares aislados del tensoactivo (Figura 2.8). Los rodillos micelares encapsulados por el silicato están ordenados al azar y eventualmente se arreglan en una mesoestructura hexagonal. El calentamiento y añejamiento completan la condensación y polimerización de los silicatos en las mesoestructuras MCM-41 sintetizadas.

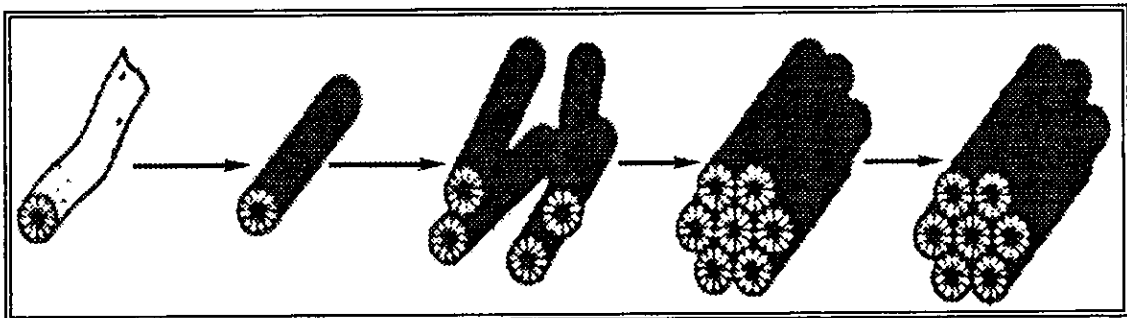


Figura 2.8 Rodillos micelares encapsulados por silicatos (Chen, 1993)

2.A.4.1.2 Láminas de Silicato Plegadas

En lugar de la formación de rodillos micelares cubiertos de silicatos, Steel et al (1994) postularon que las moléculas de tensoactivo se ensamblan directamente en la fase hexagonal de cristal líquido por la adición de las especies de silicato, basándose en datos de espectroscopia ^{14}N NMR. La sílice se organiza en capas con filas de rodillos cilíndricos intercalados entre las capas (Figura 2.9), añejando la mezcla se provoca que la láminas se colapsen alrededor de los rodillos, lo cual se transforma en una mesoestructura de fase hexagonal MCM-41 conteniendo al tensoactivo en el interior.

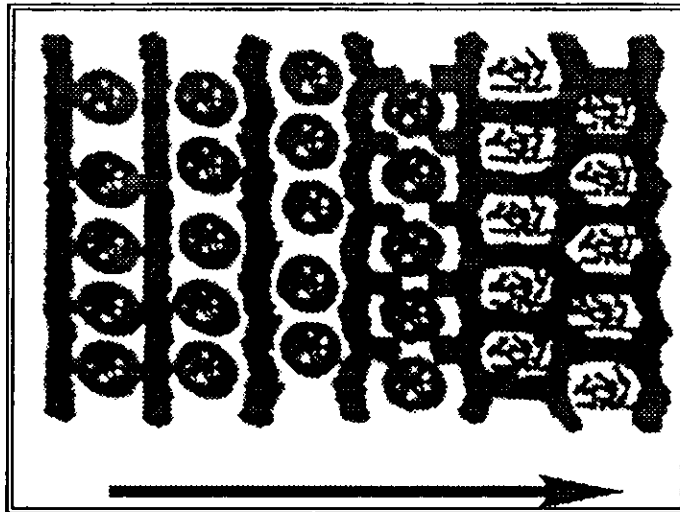


Figura 2.9 Plegado de laminas de silicato, reacción en la dirección señalada (Steel, 1994)

2.A.4.1.3 Igualamiento de Densidad de Carga

Un modelo mecanístico de “igualamiento de densidad de carga” fue propuesto por Monier et al (1993) y Stucky et al (1994), este mecanismo sugiere que MCM-41 puede ser derivado de una fase laminar. La fase inicial de la mezcla de síntesis es laminar (detectada por difracción de rayos X), y formada por la atracción electrostática entre los silicatos aniónicos y los grupos catiónicos en la cabeza del tensoactivo (Figura 2.10). Conforme las especies de silicato empiezan a condensarse, la densidad de carga se reduce, acompañado a este proceso, la curvatura se propaga entre las capas para mantener el balance de la densidad de carga con los grupos en la cabeza del tensoactivo, lo cual transforma la mesoestructura laminar en una mesoestructura hexagonal.

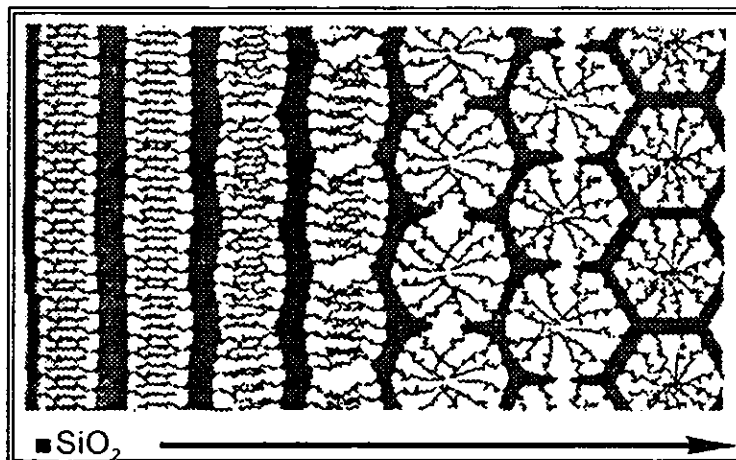


Figura 2.10 Curvatura inducida por igualamiento de densidad de carga (Monnier, 1993). La flecha indica la dirección de la reacción.

2.A.4.1.4 Plegado de Silicatos Laminares

El motivo del cambio de fase al arreglo hexagonal a partir del arreglo laminar también aparece en los materiales laminares mesoporosos, los cuales son preparados por intercalación de tensoactivos en la estructura de kanemita, un silicato de sodio hidratado compuesto de una sola lamina (capa) de tetraedros de silice (Yanagisawa, 1990; Inagaki, 1993; Fukushima, 1996; Terrés, 1995). Los tensoactivos son intercambiados ionicamente en la estructura laminar y las capas de silicato tienden a plegarse alrededor del tensoactivo, condensando en una mesoestructura hexagonal (Figura 2.11). El producto final es calcinado para tener un producto final muy similar a MCM-41, que “no recuerda” a la estructura original de la kanemita. Sin embargo, Vartuli et al (1994) reportaron que las estructuras laminares pueden permanecer en los materiales mesoporosos derivados de la kanemita.

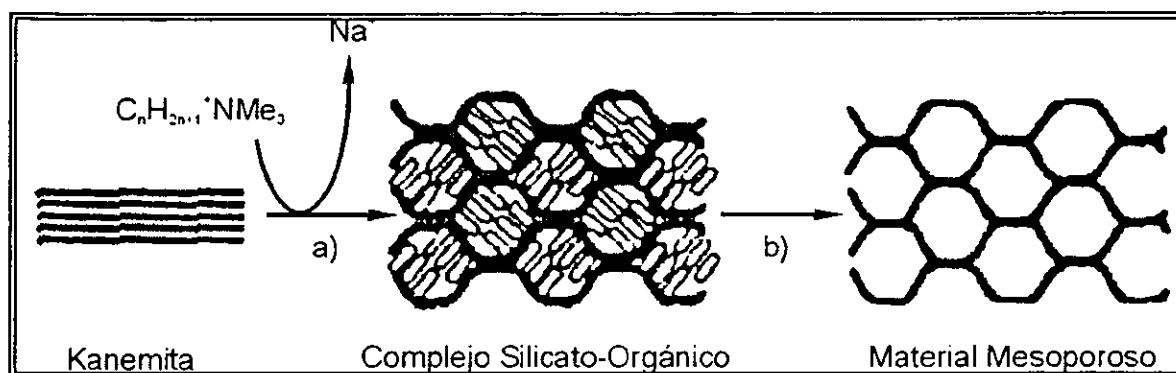


Figura 2.11 Plegado de laminas de silicato alrededor de las moléculas orgánicas intercaladas.

a) intercambio iónico. b) calcinación. (Inagaki, 1993)

2.A.4.1.5 Cristales Líquidos Silicetrópicos

Bajo ciertas condiciones que favorecen la condensación de especies de silicio, tales como bajas temperaturas y altos valores de pH (≈ 14), es posible obtener un verdadero autoensamble cooperativo de silicatos y tensoactivos. Firouzi et al (1995) mostraron a través de espectroscopia de ^1H , ^{29}Si NMR y dispersión de neutrones, que una solución micelar de CTAB es transformada a una fase hexagonal en presencia de aniones silicato, esto es consistente con el efecto de un electrolito en las transiciones de fase micelar (Ikeda, 1984). El intercambio iónico de los aniones de silicato, SiO_3^- , con los contraiones halogenuros del tensoactivo, forman una fase de “cristal líquido silicetrópico” (CLS) que involucra micelas cilíndricas con el silicato incrustado en ellas (Figura 2.12). La fase CLS exhibe un comportamiento muy similar a los sistemas liotrópicos típicos, excepto que las

concentraciones de tensoactivo son mucho más bajas y los contraiones de silicato son reactivos (Firouzi, 1997). El calentamiento de la fase CLS causa que los silicatos se condensen irreversiblemente en MCM-41.

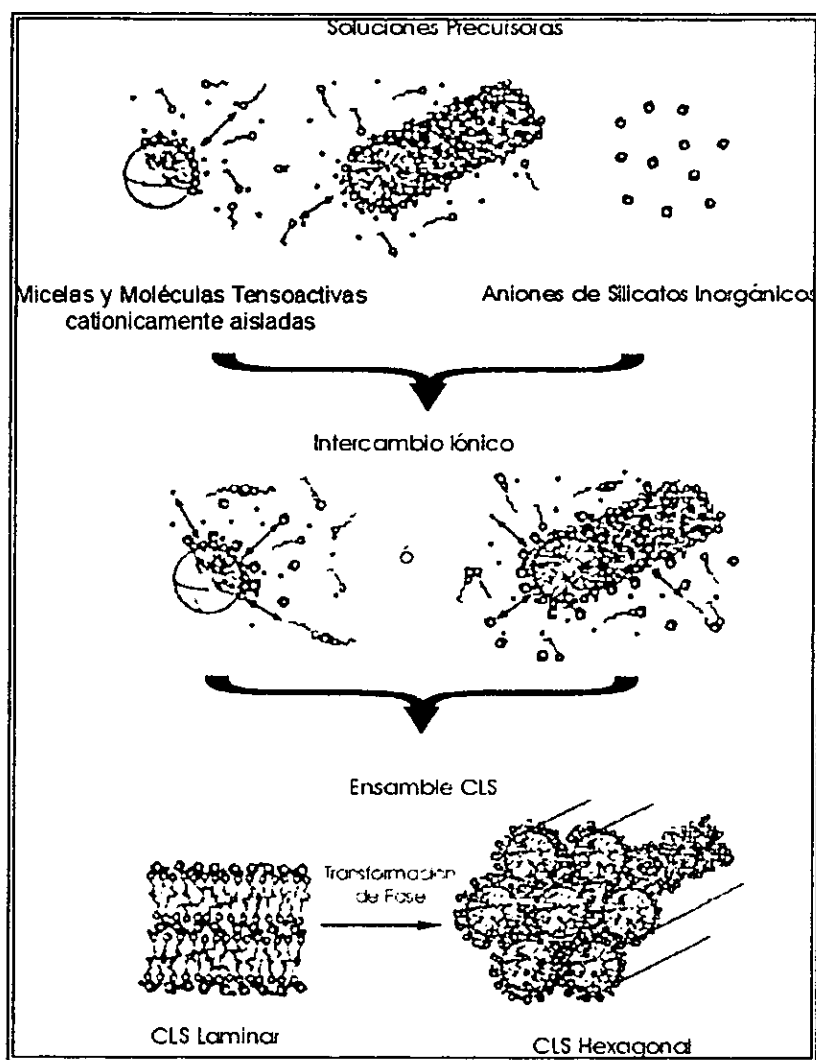


Figura 2.12 Formación de una fase de cristal líquido silicetrópico.

Firouzi, et al (1995,1997) también demostraron que a altos valores de pH, el balance de carga (interacción electrostática) favorece el enlace del amonio localizado en la cabeza del tensoactivo con aniones de silicato cargado. La interacción es tan fuerte que una solución de tensoactivo puede forzar a una solución de silicato que no contiene oligómeros de silicio a reequilibrarse y formar oligómeros de sílice. Fyfe y Fu (1995) fueron capaces de preparar materiales mesoestructurados con oligómeros de sílice. La combinación de los

precursores de sílice con tensoactivos (cloruro de cetiltrimetilamonio, CTACl) produce precipitados mesoestructurados. El control de la condensación de los silicatos dentro de la mesoestructura por tratamiento con vapor ácido provoca la formación de fases hexagonales, laminares y cúbicas, así como transformaciones de fase intermedias.

2.A.4.1.6 Agregados de Rodillos de Silicato

La teoría previa hace recordar la formación de MCM-41 como una serie de eventos que ocurren homogéneamente en una solución acuosa. Sin embargo, recientemente se ha mostrado que los MCM-41 pueden formarse heterogéneamente, Regev (1996) informó sobre estructuras intermedias de MCM-41 en forma de agregados de rodillos micelares "envueltos" por una cubierta de silicato, los cuales fueron observados mediante Microscopía electrónica de transmisión (MET), y dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS). Los aglomerados de micelas elongadas se forman antes de la precipitación y conforme la reacción progresa las especies de silicato se difunden y depositan sobre las superficies individuales de las micelas; los aglomerados de micelas elongadas eventualmente llegan a estar cubiertos por los iones silicato. Así, los aglomerados micelares sirven como sitios de nucleación para la formación de MCM-41.

2.A.4.2 Mecanismo Generalizado de Cristal Líquido: Interacción Electroestática

Un mecanismo generalizado de formación, basado en la interacción electrostática entre un precursor inorgánico I y un grupo en la cabeza del tensoactivo S fue propuesto por Huo (1994a,b). Basado en la nomenclatura de la vía 2 del mecanismo de cristal líquido original (Figura 2.7), se involucran especies aniónicas de silicato y tensoactivos catiónicos de sales de amonio cuaternarios, los que pueden ser clasificados como pertenecientes al tipo $S^+ I^-$. Por extensión, los otros tipos de interacción de cargas son $S^- I^+$, $S^+ X^- I^+$ (X^- como un contraion), y $S^- M^+ I^-$ (M^+ como un catión metálico). Este sistema de clasificación es útil, especialmente cuando otros tipos de interacción inorgánica-orgánica son considerados (Figura 2.13), el éxito del modelo cooperativo moldeante, referido aquí como un mecanismo generalizado de cristal líquido (Figura 2.14), es ilustrado por las diversas composiciones de las posibles mesoestructuras orgánicas-inorgánicas reportadas. Para las estructuras a base de silicatos, Huo halló que también es posible pasar a través de un camino $S^+ X^- I^+$, operando abajo del punto isoeléctrico de la sílice ($\text{pH} \approx 2$) y bajo ciertas

condiciones ácidas, las especies de silicato son catiónicas (I^+). Los mismos tensoactivos de amonio S^+ pueden ser la base del agente moldeante, pero el contraion halogenuro X^- llega a estar involucrado en este camino y sirve como buffer en la repulsión entre I^+ y S^+ , por medio de fuerzas débiles de enlaces de hidrogeno. Los materiales resultantes son conocidos como "mesoestructuras preparadas en condiciones ácidas" o materiales MPA.

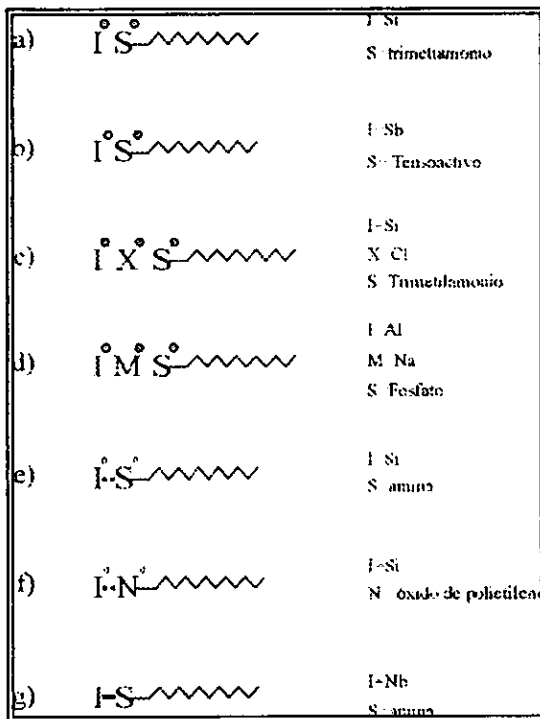


Figura 2.13 Representación esquemática de varios tipos de interacciones electrostática entre el compuesto inorgánico y el grupo en la cabeza del tensoactivo: a) $S^{\circ}I^{\circ}$, b) S^+I° , c) $S^{\circ}I^+X^-$, y d) $S^{\circ}I^+M^+$; enlaces de hidrogeno: e) $S^{\circ}I^+$ y f) N^+I° ; enlace covalente: g) $S-I$.

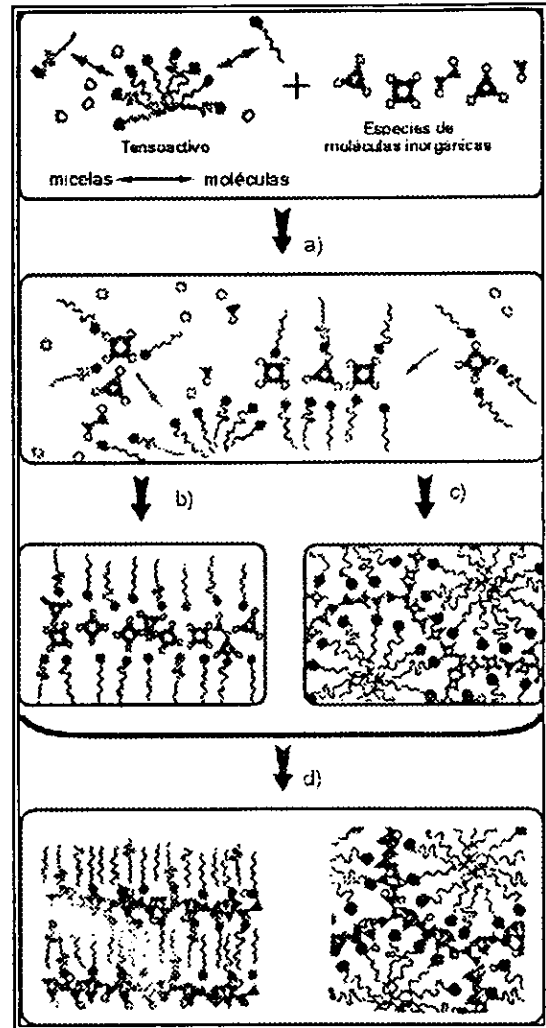


Figura 2.14 Moldeo cooperativo del mecanismo generalizado. A) nucleación cooperativa; b), c) formación de cristal líquido con compuestos inorgánicos moleculares; d) polimerización inorgánica y condensación.

En 1998 Galarneau et al. Informaron sobre estudios de resonancia paramagnética electrónica y fluorescencia de ultravioleta visible, los cuales mostraban que la cinética de formación de estructuras modeladas con micelas involucra un mecanismo de dos pasos:

1. En el primer paso, las especies de silicato recubren a las micelas, formando agregados micelas-silicato desordenados lo que nos daría un sólido pobremente ordenado. El intercambio aniónico de bromuros por silicatos provoca una fuerte interacción de los grupos en la cabeza de las micelas con el consiguiente incremento de la microviscosidad.
2. En el segundo paso, la fase inicial se disuelve para formar un material ordenado hexagonalmente, este arreglo fue identificado por la aparición de una fuerte interacción entre los grupos en la cabeza del tensoactivo y el silicato junto con un decremento en la microviscosidad y la anisotropía del núcleo micelar.

2.A.5 REFERENCIAS

- Abe, T.; Tachibana, Y.; Uematsu, T.; Iwamoto, M. (1995), "Preparation and Characterisation of Fe₃O₃ Nanoparticles in Mesoporous Silicate", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1617-1618.
- Armengol, E.; Cano, M.L.; Corma, A.; García, H.; Navarro, M.T., "Mesoporous Aluminosilicate MCM-41 as A Convenient Acid Catalyst for Friedel-Crafts Alkylation of a Bulky Aromatic Compound with Cinnamyl Alcohol", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 519-529, 1994.
- Armor, J.N. (1992), "Environmental Catalysis", *Appl. Catal.* B1, 221-226.
- Barthomeuf, D. and Beaumont, R. (1972), *J. Catal.* 26, 218; *IBID*, 49, 115 (1977)
- Beck, J.S.; Vartuli, C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. (1992) "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates", *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834-10843.
- Beck, J.S.; Vartuli, C.; Kennedy, G.J.; Kresge, C.T.; Roth, W.J.; Schramm, S.E. (1994), "Molecular or Supramolecular Templating: Defining the Role of Surfactant Chemistry in the Formation of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves", *Chem. Mater.*, 6, 1816-1821.

- Bialek R.; Meter, W.M.; Davis, M.E. (1991), "The Synthesis and Structure of SSZ-24, the silica Analogy of $ALPO_4-5$, *Zeolite*, **11**, 438-444.
- Branton, P.J.; Hall, P.G., Sing, K.S.W. (1993), "Physisorption of Nitrogen and Oxygen by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorción", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1** 257-1258.
- Branton, P.J.; Hall, P.G. (1994), Sing, K.S.W.; Reichert, H.; Schüth, F.; Unger, K.K., "Physisorption of Argon, Nitrohen and Oxygen by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 2965-2967.
- Branton, P.J.; Hall, P.G., Treguer, M.; Sing, K.S.W. (1995), "Adsorption of Carbon Dioxide, Sulfur Dioxide and Water Vapor by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 2041-2043.
- Breck, D.W. (1974) "ZEOLITE MOLECULAR SIEVES: STRUCTURE, CHEMISTRY AND USE", Wiley, London.
- Burges, M. And van Bekkum, H. (1993) *Stu. Surf. Sci. Catal.* **78**, 567.
- Casci, J.L. (1994) "The preparation and Potentials Applications of Ultra-Large Pore Molecular Sieves: A Review. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **85**, 329-356.
- Chen, C.Y.; Garwood, W.E.; Dwyer, F.G. (1989), "Shape Selective Ctalysis in Industrial Applications"; Marce-Dekker: New York.
- Chen, C.Y.; Li, H.Y.; Davis, M.E. (1993b), "Studies on Mesoporous Materials. II. Synthesis and Characterisation of MCM-41", *Microporous Materials*, **2**, 27-34.
- Ciesla, U. and Schüth, F. (1999) "Ordered Mesoporous Materials", *Microporous and Mesoporus Materials*, **27**, 131-149.
- Corma, A.; Martinez, A. (1995a) "Zeolites and Zeotypes as Catalysts", *Adv. Mater.*, 137-144.
- Corma, A.; Martinez, A.; Martinez-SoriA, V.; Montón, J.B. (1995b) "Hydrocracking of Vacuum Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicates Catalysts", *J. Catal.*, **153** 25-31.
- Corma, A. and Kumar, D. (1998) " Possibilities of Mesoporous Materials Catalysis", *MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES*, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 117, p. 201-221. Elsevier Science B.V.

- Davis, M.E.; Saldarriaga, C.; Montes, C.; Garces, J.; Crowder, C. (1988), "A molecular Sieve with Eighteen-Membered Ring", *Nature*, **331**, 698-702.
- Davis, M.E.; Lobo, R.F. (1992), "Zeolite and Molecular Sieve Synthesis". *Chem. Mater.*, **4**, 756-768.
- Davis, M.E. (1993), "Organizing for Better Synthesis", *Nature*, **364**, 391-393.
- Dessau, R.M.; Schlenker, J.L.; Higgins, J.B. (1990), "Framework Topology of ALPO₄-8: The First 14-Ring Molecular Sieve, *Zeolites*, **10**, 522-527.
- Dominguez, J.M.; Botello, J.C.; Lopez-Ortega, A.; Ramirez, M.T.; Sandoval-Flores, G.; Rojas-Hernandez, A. (1998), *Catalysis Today*, **43:1**, 2, 69-77.
- Dubois, M.; Gulik-krzywicki, Th.; Cabane, B. (1993), "Growth of Silica Polymer in a Lamellar Mesophase", *Langmuir*, **9**, 673-680.
- Estermann, M.; Mccusker, L.B.; Baerlocher, Ch.; Merrouche, A; Kessler, H.A. (1991), "A Synthetic Gallophosphate Molecular Sieves with a 20-Tetrahedral-Atom Pore Opening, *Nature*, **352**, 320-323.
- Feijen, E.J.P.; Martens, J.A.; Jacobs, P.A. (1994), "Zeolites and their Mechanism of Synthesis", *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, 3-21.
- Feuston, B.P.; Higgins, J.B. (1994), "Physical Sorption of Argon, Nitrogen and Oxygen by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent", *J. Phys. Chem.*, **98**, 4459.
- Firouzi, A; Kumar, D.; Bull, L.M.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S.A.; Zasadzinski, J.A.; Glinka, C.; Nicol, J.; Margolese, D.; Stucky, G.D. and Chmelka, B.F. (1995), *Science*, **267**, 1138-1143.
- Firouzi, A; Atef, F.; Oertli, A.G.; Stucky, G.D. and Chmelka, B.F. (1997), *J. Am Chem. Soc.*, **119**, 3596-3610.
- Flanigen, E.M. (1980) *In Proc. 5th Intl. Conf. Zeolites*; Rees, L.V.C. Ed.; Heyden: London, p. 760.
- Flanigen, E.M.; Patton, R.; Wilson, R. (1988), *Stu. Surf. Sci. Catal.* **37**, 13.
- Freeman M., (1971) *J. Colloid Interfac. Sci.*, **37**, 760.
- Fromherz, P. (1981), "Micelle Structure: A Surfactant-Block Model", *Chem. Phys. Lett.*, **77**, 460-465.
- Fukushima, Y.; Kuroda, K. (1996), *Mater. Sci. Eng. A*. 217-218, 116-118.
- Fyfe, C.A. and Fu, G. (1995), *J. Amer. Chem. Soc.* **117**, 9709-9714.

- Fyte, C.A.; Gies H.; Hokotailo, G.T.; Marler, B.; Cox, D.E. (1990), "Crystal Structure of Silica ZSM-12 by the Combined Use of High Resolution Solid-State MAS NMR Spectroscopy and Synchrotron X-Ray Powder Diffraction", *J. Phys. Chem.*, **95**, 9513-9519.
- Galarneau, A.; Lerner, D.; Ottaviani, M.F.; Di Renzo, F. and Fajula, F. (1998), "EPR and UV-visible fluorescence spectroscopic evidences for intermediate phases during the formation of micelle-templated silicas", *MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES*, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 117, p. 405-412. Elsevier Science B.V.
- Huber, C.; Moller, K.; Bein, T. (1994), "Reactivity of A Trimethylstannyl Molybdenum Complex in Mesoporous MCM-41", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2619-2620.
- Huo, Q.; Margolese, D.L.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T.E; Sieger, P.; León, R.; Retroff, P.M.; Schüth, F.; Stucky, G.D. (1994a), "Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials", *Nature*, **368**, 317-321.
- Huo, Q.; Margolese, D.L.; Ciesla, U.; Demuth, D.G.; Feng, P.; Gier, T.E; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B.F.; Schüth, F.; Stucky, G.D. (1994b), "Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays", *Chem. Mater.* **6**, 1176-1191.
- Ikeda, S. (1994), *Surfactants in Solution*, Vol. 2 (Eds.: K.L. Mittal, B. Lindman), Plenum, New York, pp. 825-840.
- Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda, K., "Synthesis and Characterisation of Highly Ordered Mesoporous Materials, FSM-16, from a Layered Polysilicate", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 125-132, 1194
- Jones, R.H.; Thomas J.M.; Chen, J.; Xu, R.; Huo, Q.; Li, S.; Ma, Z.; Chippindale, A.M. (1993), "Structure of an Unusual Aluminium Phosphate ($[Al_5P_6O_{24}H]^{2-} 2[N(C_2H_5)_3H]^+H_2O$) JDF-20 with Large Elliptical Apertures". *J. Solid State Chem.*, **102**, 204-208, 1993.
- Kloetstra, R.K.; van Bekkum, H. (1995a), "Catalysis of the Tetrahydropyranylation of Alcohols and Phenols by the H-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve", *J. Chem. Res. (Symp.)* 26-27.

- Kloetstra, R.K.; van Bekkum, H. (1995b), "Base and Acid Catalysis by the Alkali-Containing MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1005-1006.
- Kozhevnikov, I.V.; Sinnema, A.; Janse, R.J.J.; Pamin, K.; van Bekkum, H. (1995b), "New Acid Catalyst Comprising Heteropoly Acid on a Mesoporous Molecular Sieves MCM-41", *Catal. Lett.* **30**, 241-252.
- Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. (1992), "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism", *Nature*, **359**, 710-712.
- Lawrence, M.J. (1994), "Surfactant Systems: Their Use in Drug Delivery", *Chem. Soc. Rev.*, 417-424.
- Llewelyn P.C.; Schüth, F.; Grillet, Y.; Rouqorol, F.; Rouqorol, J.; Unger K.K. (1995), "Water Sorption on Mesoporous Aluminosilicate MCM-41", *Langmuir*, **11**, 574-577.
- Lok, B.M.; Messina, C.A.; Lyle Patton, R.; Gajek, R.T.; Cannan, T.R.; Flanigen, E.M. (1984), "Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Another New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids", *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6092-6093.
- Machado, F. and Dwyer, J. (1985), *Stu. Surf. Sci. Catal.* **20**, 101.
- Machado, F. and Dwyer, J. (1986), *Acta Cient. Venezolana*, **37**(5), 501.
- Mann, S., "Molecular Tectonics in Biomineralization and Biomimetic Materials Chemistry", *Nature*, **365**, 499-505, 1993.
- Meier, W.M.; Olson, D.H. (1987), *Atlas of zeolite Structure Types*; Butterworth-Heinemann: London, .
- Merrouche, A.; Patarin, J.; Kessler, H.; Soulard, M.; Delmotte, L., Guth, J. and Joly, J. (1992) *Zeolites*, **12**, 226.
- Mitchell, P.C.H. (1991), "Zeolite-Encapsulated Metal Complexes: Biomimetic Catalysts", *Chem. Ind.* 308-310.
- Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R.S.; Stucky, G.D.; Krishnamurthy, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B.F. (1993), "Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures", *Science*, **261**, 1299-1303.
- Myers, D. (1992), *Surface Science and Technology*; VCH: New York.
- Nieskens, M.; Khouw, F.; Borley, M., Heinz, K. and Robschlaeger, W. (1990) *Oil & Gas J.* 11 de Junio, 37.

- Olson, D.H. (1970), "A Reinvestigation of the Crystal Structure of the Zeolite Hydrated NaX", *J. Phys. Chem.*, **74**, 2758-2764.
- Ozin, G.A.(1992), "Nanochemistry: Synthesis in Diminishing Dimensions". *Adv. Mat.* **10**, 612-649.
- Pine, L.; Maher, P. and Wachter, W. (1994), *J. Catal.*, **85**, 466.
- Rathousky, J.; Zukai, A.; Franke, O.; Schulz-Ekloff, G. (1994), "Adsorption on MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves. Part 1. -Nitrogen Isotherms and Parameters of the Porous Structure", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 2821-2826.
- Rathousky, J.; Zukai, A.; Franke, O.; Schulz-Ekloff, G. (1995), "Adsorption on MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves. Part 2. Cyclopentane Isotherms and their Temperature Dependence", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 937-940.
- Regev, O. (1996), *Langmuir*, **12**, 4940-4944.
- Schlenker, J.L.; Rohrbaugh, W.J.; Chu, P.; Valyocsik, E.W.; Kokotailo, G.T. (1985), "The Framework Topology of ZSM-48: A High Silica Zeolite", **5**, 355-356.
- Shah, S. and Kodoma, H. (1988), *Clay and Clays Minerals*, **36**(5), 397.
- Smith, J.V. (1988), "Tochemistry of Zeolite and Related Materials. 1, Topology and Geometry", *Chem. Rev.*, **88**, 149-182.
- Steel, A.; Carr, S.W.; Anderson, M.W.(1994), "¹⁴N NMR Study of Surfactant Mesophases in the Synthesis of Mesoporous Silicates", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1571-1572, 1994.
- Stucky, G.D.; Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Margolese, D.; Kumar, D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B.F. (1994), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **240**, 187-200.
- Tabata, T.; Kokisu, M.; Okada, O. (1994), "Study on Patent Literature of Catalysts for a New Nox Removal Process", *Catal. Today*, **22**, 147-169.
- Terrés, E. (1995), "Síntesis, Caracterización y Modificación de Nuevos Silicatos Laminares Catalíticos", Tesis de Licenciatura, Ingeniería Física, Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México.
- Terrés, E.; Domínguez, J.M.; Ramírez, S.S.(1996) Spring Meeting 1996 of Materials Research Society, San Francisco, Cal. USA, April 8-12, 1996.
- Thomas, J.M. (1994), "The Chemistry of Crystalline Sponges", *Nature*, **368**, 289-290.

- Van Koningsveld, H.; Jansen, J.C.; van Bekkum, H. (1990), "The Monoclinic Framework Structure of Zeolite H-ZSM-5 Comparison with the Orthorhombic Framework of as-Synthesized ZSM-5, *Zeolite*, **10**, 235-241.
- Van Bekkum, H.; Flanigen, E.M. and Jansen, J.M. Eds. (1991) *Introduction to Zeolite Science and Practice*; Elsevier: Amsterdam, 1991.
- Vartuli, J.C.; Schmitt, K.D.; Kresge C.T.; Roth, W.J.; Leonowicz M.E.; McCullen, S.B.; Hellring, S.D.; Beck, J.S.; Schlenker J.L.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W. (1994), "Effects of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications", *Chem. Mater.* **6**, 2317-2326.
- Vansant, E.F. (1990) "*PORE SIZE ENGINEERING IN ZEOLITES*", Wiley, Chichester.
- Vaughan, D.; Lussier, R.; Magee, J.; (1979) *U.S. Patent*, 4.176.090
- Wilson, S.; Lok, B. and Flanigen, E. (1982) *U.S. Patent* 4.310.440.
- Wilson, S.T.; Lok, B.M.; Messina C.A.; Cannan, T.R.; Flanigen, E.M. (1982), "Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146-1147.
- Winsor, P.A. (1968) "Binary and Multicomponent Solution of Amphiphilic Compounds Solubilization and the Theoretical Significance of Liquid Crystalline Solutions", *Chem. Rev.*, **68**, 1-40.
- Wu, C.G.; Bein, T. (1994a), "Conducting Carbon Wires in Ordered, Nanometer-Sized Channels", *Science*, **266**, 1013-1014.
- Wu, C.G.; Bein, T. (1994b), "Conducting Polyaniline Filaments in a Mesoporous Channel Host", *Science*, **264**, 1757-1758.
- Wu, C.G.; Bein, T. (1994c) "Polyaniline Wires in Oxidant-Containing Mesoporous Channel Host", *Chem. Mater.* **6**, 1109-1112.
- Yanagisawa, T.; Schimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. (1990), "The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and their Conversion to Mesoporous Materials", *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **63**, 988-992.

2.B TEORÍA MICELAR

El botánico Austriaco, Friedrich Reinitzer sugirió por primera vez en 1888 la posibilidad de un estado de la materia intermedio entre el sólido y el líquido, y este debía poseer propiedades de ambos estados. A dicha fase intermedia le llamó *crystal liquido*.

A principios de este siglo, Vorländer (Cota, 1989) dilucidó los principios moleculares estructurales necesarios en una sustancia para la formación de cristales líquidos. Aunque relativamente raros, actualmente se conocen unos 6000 compuestos que presentan diversas fases de cristal líquido. La clasificación y terminología de los cristales líquidos se debe a Friedel, quien, basándose en propiedades estructurales, los clasificó en tres grandes grupos: esmécticos, nemáticos y colestéricos (Kelker y Hatz, 1980).

El término cristal líquido es intrigante y confuso (Brown, 1977), pero esta designación es realmente una forma de describir este particular estado de la materia. Los términos, cristal líquido, líquido cristalino, mesofase y fase o estado mesomórfico, se emplean indistintamente para describir el estado de la materia que posee un orden molecular, sus propiedades ópticas, así como las propiedades que tienen los líquidos de fluir bajo esfuerzos de corte. Este estado de la materia exhibe propiedades tanto de un sólido como de un líquido así como algunas propiedades que son intermedias entre las dos, además puede mostrar propiedades que son únicas. Por ejemplo, su ordenamiento estructural puede ser modificado por campos magnéticos y eléctricos. Los cristales líquidos colestéricos (como el benzoato de colesterilo) pueden cambiar de color (Brown, 1982; Gray y Winsor, 1974; Demus y Richter, 1978; Chandrasekhar, 1977; Brown y Crooker, 1983) cuando se someten a un cambio de temperatura.

Estas propiedades únicas que presentan los cristales líquidos han permitido desarrollar aplicaciones tecnológicas novedosas y útiles. Algunos ejemplos de estas aplicaciones son: las pantallas de cristal líquido de bajo consumo de corriente eléctrica que se usan en los televisores de bolsillo, en las calculadoras y en los relojes digitales (Brown, 1975); el uso en medicina de los cristales líquidos colestéricos como sensores de temperatura (Brown y Crooker, 1983; Mc Clellan, 1975; Shanks, 1975; Free, 1976; Thurston, 1984; Uchida, 1985) y en termografía para la detección de tumores subcutáneos.

Estas propiedades también han permitido su uso en materiales para la construcción de ventanas que pueden hacerse opacas o transparentes a voluntad, mediante la aplicación de un campo eléctrico. Se han utilizado también como detectores de radiación electromagnética, en holografía y en interferometría (Kelker y Hatz, 1980). Los cristales líquidos poliméricos pueden ser utilizados para la fabricación de fibras ligeras y de resistencia mecánica excepcional como el Kevlar, desarrollado por Dupont (Brown y Crooker, 1983), que se utiliza en los chalecos antibalas. Además, los cristales líquidos son buenos solventes para muchos compuestos orgánicos y esto los hace útiles en cromatografía, en el estudio de cinética de reacciones y en espectroscopía (Kelker y Hatz, 1980).

2.B.1 CLASIFICACIÓN DE CRISTALES LÍQUIDOS.

Los cristales líquidos se clasifican en dos grandes categorías: termotrópicos y liotrópicos. Ambos sistemas exhiben polimorfismo, esto es, pueden existir más de un tipo de fase de cristal líquido (Figura 2.15). Los primeros se obtienen aumentando la temperatura de ciertas sustancias orgánicas, y los segundos por disolución de los tensoactivos en un solvente apropiado (Gray y Winsor, 1974).

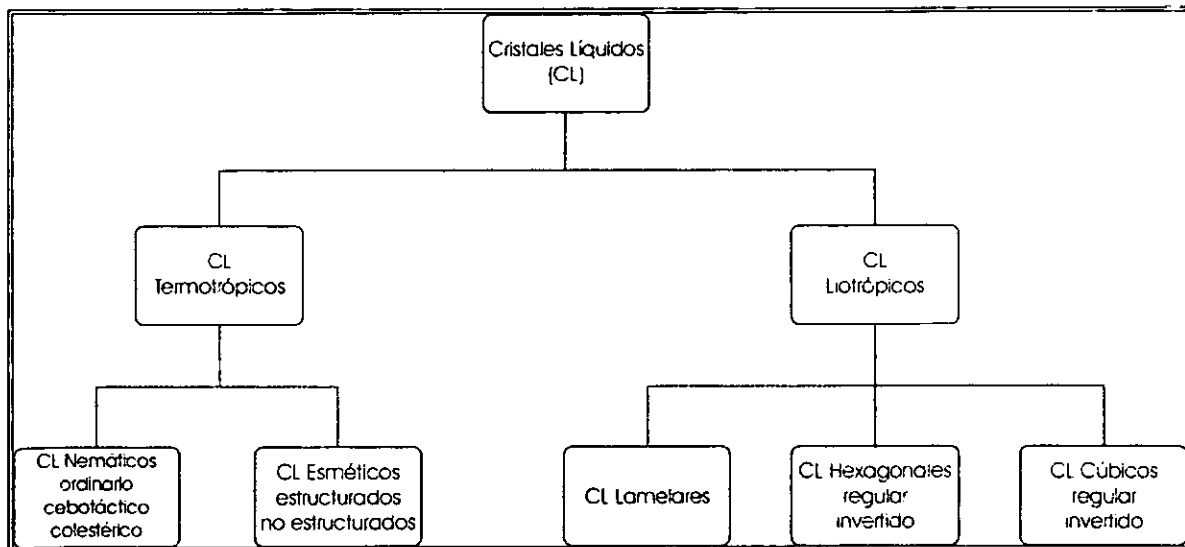


Figura 2.15 Polimorfismo de Cristales líquidos

2.B.1.1. Cristales Líquidos Termotrópicos.

En el estado sólido cristalino, las fuerzas intermoleculares de atracción y repulsión logran dominar el incesante y caótico movimiento térmico de las moléculas individuales y dan lugar a un alineamiento constante y regular, que constituye la red cristalina normal. Cuando

se suministra energía térmica (calor) a este conglomerado, las moléculas absorben la energía adicional vibran con más vigor alrededor de su posición media, esto se traduce macroscópicamente en un aumento de la temperatura. Al continuar la adición de calor, llega un momento en el que la red cristalina no puede absorber más calor, a partir de ese momento, cualquier aumento de energía térmica da lugar a una liberación correspondiente de moléculas con energía en exceso: se ha alcanzado el punto de fusión. Si se añade más calor, la temperatura ya no aumenta, se mantiene constante hasta que la red cristalina se funde por completo (figura 2.16A). En cambio una sustancia mesógena, presenta varias fases intermedias a diferencia de una sustancia común (figura 2.16B).

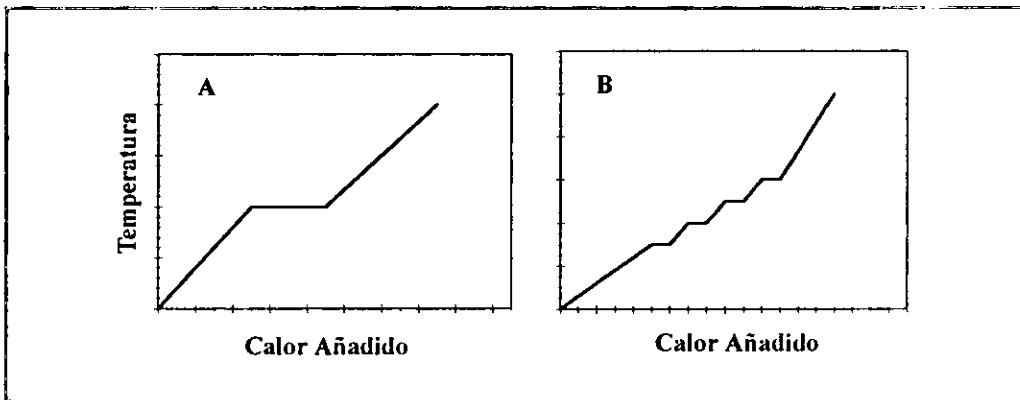
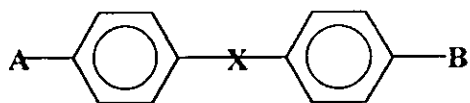


Figura 2.16 Transición de un sólido cristalino al líquido isotrópico: una sustancia cristalina normal presenta un solo cambio de fases (A). Un mesógeno presenta varias fases intermedias (B).

Los tres tipos de mesofases formadas por compuestos puros son: nemática (del griego *nema*, hilo), esméctica (del griego *smegma*, jabón), y colestérica (Brown y Shaw, 1957; Porter, Barrall y Johnson, 1966), distinguidas en base a estudios ópticos (Figura 2.17). La mesofase colestérica pueden ser considerada como un tipo especial de mesofase nemática. Estas mesofases existen dentro de un intervalo de temperatura separado por transiciones de primer orden de un sólido regular y un líquido isotrópico. Las mesofases generalmente existen únicamente en un corto intervalo de temperatura que está definido por calores de transición pequeños. Las impurezas en los compuestos que forman este tipo de mesofases, pueden tener una gran influencia sobre las propiedades y las temperaturas de transición de las mesofases.

Algunos lineamientos generales acerca de la geometría de las moléculas que favorecen la formación de cristales líquidos termotrópicos se establecen a partir de una molécula hipotética, representada por



La mayoría de los compuestos cristalinos líquidos tienen núcleos aromáticos que son polarizables, planos y rígidos; el grupo central (X) en la molécula que contiene un enlace múltiple o un sistema de dobles enlaces conjugados, o involucra una dimerización de grupos carboxílicos; el grupo central (X) conecta dos anillos bencénicos constituyendo un núcleo en forma de tabla o cilindro de la molécula; la longitud de la molécula debe ser más grande que su diámetro (suponiendo una geometría cilíndrica); un grupo polar fuerte cerca del centro de la molécula y a lo largo del eje molecular, generalmente aumenta la tendencia a la cristalinidad líquida; grupos polares débiles (A o B) en los extremos de la molécula aumentan también la cristalinidad líquida (Brown, 1977). A continuación se presenta una breve descripción general de las mesofases esméctica, nemática y colestérica.

2.B.1.1.1. Mesofase Esméctica

De las nueve estructuras esmécticas conocidas, ocho tienen un arreglo molecular empacado en estratos o paredes (Brown y Crooker, 1983). El estudio más reciente de dispersión de rayos X de la mesofase esméctica A (Figura 2.17a) muestra que el arreglo molecular en la mayoría de estas estructuras está ordenado en estratos (o capas superpuestas) que fluyen deslizándose en un plano, es decir, los ejes moleculares son perpendiculares al plano de las paredes (Gray y Goodby, 1984).

La mesofase esméctica tiene propiedades fluidas y es más viscosa que las otras mesofases. De acuerdo a esto, los cristales líquidos esmécticos pueden ser estructurados (forman una red cristalina bidimensional) y no estructurados (las moléculas se sitúan al azar dentro de la capa, aunque sus ejes moleculares guardan una orientación predominante). La variación de sus ejes moleculares da lugar a una clasificación adicional: esmécticos ortogonales (los ejes moleculares son perpendiculares al plano de las capas) y esmécticos no ortogonales (en los cuales la orientación del eje molecular ocurre a ángulo diferente).

Elevando la temperatura de los cristales líquidos termotrópicos se obtiene progresivamente la destrucción del orden molecular. Así, por ejemplo, la mesofase esméctica B tiene más orden molecular que una esméctica C, y ésta a su vez, más que una estructura nemática. Para un compuesto que exhibe mesofases esmécticas A, B, C, y una fase nemática, el orden de estabildades (Brown y Crooker, 1983)

sólido $\Rightarrow S_B \Rightarrow S_C \Rightarrow S_A \Rightarrow$ nemático \Rightarrow líquido isotrópico

Una descripción exhaustiva de las mesofases esmécticas se encuentran en los trabajos de Gray y Goodby (1984) y Vries (1979).

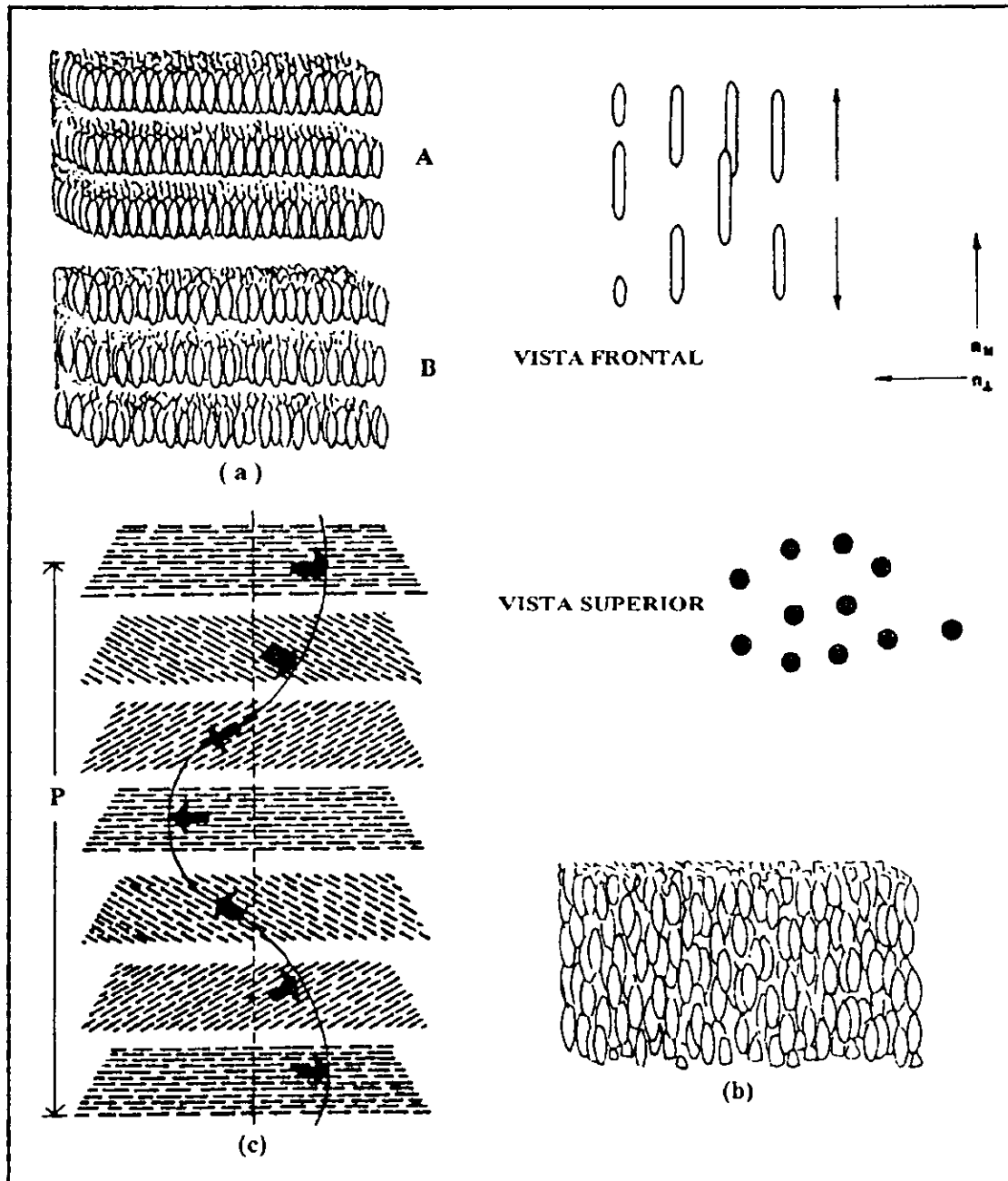


Figura 2.17 Mesofases formadas por compuestos puros. (a) Mesofases tipo esmécticas A y B; (b) mesofase nemática; y (c) mesofase colestérica.

2.B.1.1.2. Mesofase Nemática.

Esta mesofase es más parecida a los líquidos isotrópicos que a la fase sólida. Usando muestras gruesas en luz polarizada se puede ver fácilmente estructura filiformes móviles. La alineación molecular clásica en una mesofase nemática se muestra en forma esquemática en la Figura 2.17b. Los ejes moleculares de todas las moléculas son esencialmente paralelos unos a otros. Esta alineación y orientación produce un material altamente birrefringente, $n_{\parallel} \neq n_{\perp}$ donde n es el índice de refracción de la luz polarizada en paralelo o perpendicular, respectivamente, con respecto a una referencia externa. Los cristales líquidos nemáticos exhiben birrefringencia positiva ($\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$), indicando que el eje óptico de la fase nemática coincide con la dirección preferida del eje molecular como se muestra en forma esquemática en la Figura 2.17b. La orientación de las moléculas en un cristal líquido nemático es incompleta debido al movimiento térmico. Una medida del grado de alineación es obtenida por una determinación del parámetro de orden, S , por medio de la siguiente expresión para moléculas de forma cilíndrica:

$$S = (1/2)(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2B.1)$$

donde θ es el ángulo entre el eje molecular y una referencia externa, tal como la dirección del campo eléctrico aplicado, por ejemplo, o el eje de simetría del material nemático (Maier y Saupe, 1960). Para una alineación perfecta de moléculas paralelas con una referencia externa, $S = 1$; para una fase isotrópica, $S = 0$; y una alineación perpendicular, $S = -1/2$.

2.B.1.1.3. Mesofase Colestérica.

Las mesofases colestéricas tienen el mismo orden orientacional que las mesofases nemáticas pero difieren en la textura y en el arreglo molecular (Figura 2.17c). El empaquetamiento típico en la mesofase colestérica es helicoidal (de forma de escalera de caracol). En forma cualitativa, este empaquetamiento molecular puede ser representado por capas de moléculas superpuestas que difieren en un ángulo de rotación con respecto a la anterior (Brown, 1972). El paso p de la hélice y, consecuentemente, el color de reflexión de la hélice, depende fuertemente de la temperatura. Usualmente el paso decrece cuando la temperatura aumenta y las bandas de reflexión se corren a longitudes de onda más cortas (hacia el azul).

2.B.1.2. Cristales Líquidos Liotrópicos.

Otra forma de pasar del líquido isotrópico al sólido cristalino es el camino liotrópico (del griego λυω: lyo, disolver). Este camino surge de la interacción de moléculas con forma de aguja con un solvente apropiado en cantidades progresivas. Los sistemas liotrópicos, en principio formados por solo dos componentes, se presentan en sistemas formados por moléculas de tensoactivo y un solvente, generalmente agua, así como en soluciones poliméricas.

2.B.1.2.1. Anfífilos.

Las sustancias orgánicas pueden clasificarse en dos grupos: hidrofílicas, es decir, solubles en agua e insolubles en hidrocarburos, e hidrofóbicas (o lipofílicas), las cuales son insolubles en agua y solubles en hidrocarburos. Por otra parte, existen compuestos que tienen los dos grupos en la misma molécula, los cuales le confieren diferentes propiedades de solubilidad dependiendo de la contribución relativa de cada grupo. A las sustancias con estas características se les denomina generalmente anfífilas. La representación más aceptada es grupos polares (o "cabezas") unidos mediante enlaces covalentes a grupos no polares (o "colas"). La parte hidrofóbica puede ser de diferente longitud y contener porciones insaturadas o entidades aromáticas, o ser parcialmente o completamente halogenado, como en los compuestos fluorocarbonados. La parte polar de la molécula (grupos funcionales como -COOH, -OH, -NH₂, -NH₃, etc) le confieren la suficiente afinidad con el agua y puede interaccionar con medios polares y formar disoluciones acuosas (Tadros, 1984; Sánchez, 1984).

Las sustancias anfífilas tienen la tendencia a adsorberse en interfaz agua-aire o aceite-agua, de tal forma que las colas hidrocarbonadas están orientadas hacia la fase aire o fase oleica y dejan que los grupos hidrofílicos se orienten hacia la fase acuosa, ya que esto es más favorable que la disolución completa en cualquiera de las dos fases. La actividad superficial es un fenómeno dinámico, ya que el estado final de una superficie o interfaz representa un equilibrio entre la tendencia a la adsorción y la tendencia hacia la disolución completa debido a la agitación térmica de las moléculas. El resultado de estas tendencias es la formación de una capa molecular orientada en la interfaz infiriéndole ciertas propiedades, sobre todo de tensión superficial (Adamson, 1976). La parte hidrocarbonada, que puede ser lineal o ramificada, apenas interacciona con las moléculas de agua. Por otro lado, las moléculas de agua interaccionan fuertemente entre sí debido a las fuerzas de dispersión de

London, las interacciones electrostáticas y los enlaces de hidrógeno. Las fuerzas de dispersión de London, llamadas así en honor de Fritz Wolfgang London, dependen del potencial de ionización y de la polarización de los átomos de la molécula de agua. Por ello, la parte hidrocarbonada del anfifílico tiende a ser "marginada" y expulsada del agua (parte hidrofóbica). En cambio, la parte polar o iónica del anfifílico interacciona fuertemente con las moléculas de agua y, en consecuencia, tiende a quedar retenida dentro del medio acuoso (parte hidrofílica).

Así pues, debido a su peculiar naturaleza, la mayor parte del anfifilo agregado al líquido se concentra en la interfaz con la parte hidrofílica orientada hacia la fase acuosa y la parte hidrofóbica orientada hacia la otra fase, disminuyendo notablemente la tensión interfacial. La relación entre la tensión interfacial, la concentración de anfifílico en el seno de la fase acuosa y el exceso de concentración interfacial del anfifílico, viene dada por una ecuación denominada isoterma de adsorción de Gibbs. Si aumenta la concentración del anfifílico en la fase acuosa, aumentará consecuentemente la concentración de anfifílico en la interfaz, manteniéndose entre ambas un equilibrio dinámico. Cuando la interfaz se encuentra saturada de anfifilos y se añade más, sus moléculas se empiezan a asociar entre sí, dentro de la fase acuosa, formando agregados multimoleculares o micelas. La concentración del anfifílico en la fase acuosa a la cual empiezan a formarse en cantidad apreciable dichas micelas, se conoce como concentración micelar crítica (cmc). Las micelas se estructuran de forma tal que su envoltura externa presenta a la fase acuosa sólo la parte hidrofílica del anfifílico; el interior de la micela, constituido por la agrupación de las cadenas hidrocarbonadas, tiene propiedades parecidas a las de un hidrocarburo líquido, y de ahí que en una fase acuosa con micelas puedan solubilizar moléculas orgánicas normalmente insolubles en una fase acuosa.

A las sustancias con carácter anfifílico que provocan el abatimiento de la tensión superficial de la fase en que están disueltas, o la disminución de la tensión interfacial entre dos fases líquidas inmiscibles entre sí y que, además, tienen la capacidad de formar agregados micelares y fases mesomórficas (meso: entre, morfos: forma) en la presencia de cantidades variables de agua, se les conoce comúnmente como agentes tensoactivos o surfactantes (Laughlin, 1979), palabra castellanizada de "surfactant" (*surface active agent*).

La clasificación clásica de los tensoactivos (Greek, 1989; Schukin, 1988) en iónicos y no iónicos, depende de la naturaleza de la carga que posee el grupo de cabeza de la molécula de tensoactivo. Dentro de los primeros se encuentran: aniónicos (por ejemplo, jabones), catiónicos (sales cuaternarias alifáticas y aromáticas), anfóteros (aminoácidos y proteínas) y zwitteriónicos (gliceridos, fosfolípidos, etc.). Existe otra clasificación que distingue además en el número de "colas" en la molécula de tensoactivo, esto es, tensoactivos de "cola" sencilla y de "cola" doble.

2.B.1.2.2. Estructuras Fluidas Formadas por Tensoactivos.

La misma tendencia dual y la estructural asimétrica de las moléculas de tensoactivo le permite formar estructuras organizadas (Mittal y Mukerjee, 1977), tales como películas de jabón y bicapas en agua, aceite y otros componentes. La Figura 2.18 esquematiza las posibles estructuras de tensoactivo en agua o en aceite, a medida que se aumenta la concentración del tensoactivo en la fase oleica o en la acuosa.

El requerimiento teórico (Mitchell y Ninham, 1981) para la formación de microestructuras con tensoactivos en agua ó aceite, establecido a partir de consideraciones termodinámicas, electrostáticas y de empaque, está dado por el parámetro *g* de empaquetamiento efectivo de orden del tensoactivo, v/ala_c , en donde *v* es el volumen total de la cadena hidrocarbonada del tensoactivo, *a* es el área efectiva ocupada por la cabeza del tensoactivo y l_c es la longitud de la cola del mismo tensoactivo, i.e.:

$$v/ala_c < 1/3 \quad \text{Micelas esféricas} \quad (2B.2)$$

$$1/3 < v/ala_c < 1/2 \quad \text{Micelas cilíndricas} \quad (2B.3)$$

$$1/2 < v/ala_c < 1 \quad \text{Bicapas o vesículas} \quad (2B.4)$$

$$v/ala_c > 1 \quad \text{Estructuras invertidas} \quad (2B.5)$$

2.B.1.2.3. Micelas.

Franses et al. (1980) definió a las micelas como agregados coloidales estables, cooperativos, topológicamente ordenados y cerrados de moléculas de tensoactivo en equilibrio. El ordenamiento topológico de la micela en agua consiste en que las cabezas polares están colocadas hacia el exterior de la micela - medio acuoso - mientras que las cadenas hidrocarbonadas se encuentran hacia el interior formando el núcleo de la micela. En

medios oleicos (no polares), la micela tiene una estructura invertida, i.e., los grupos polares forman el núcleo de la micela y las cadenas hidrocarbonadas están colocadas hacia el exterior en contacto con la fase oleica (Hartley, 1977). La micela es una estructura dinámica formada usualmente por una agrupación de 30 a 100 moléculas de tensoactivo, con una masa micelar molar de entre 3000 y 100 000, y de dimensiones del orden de los 10 nm.

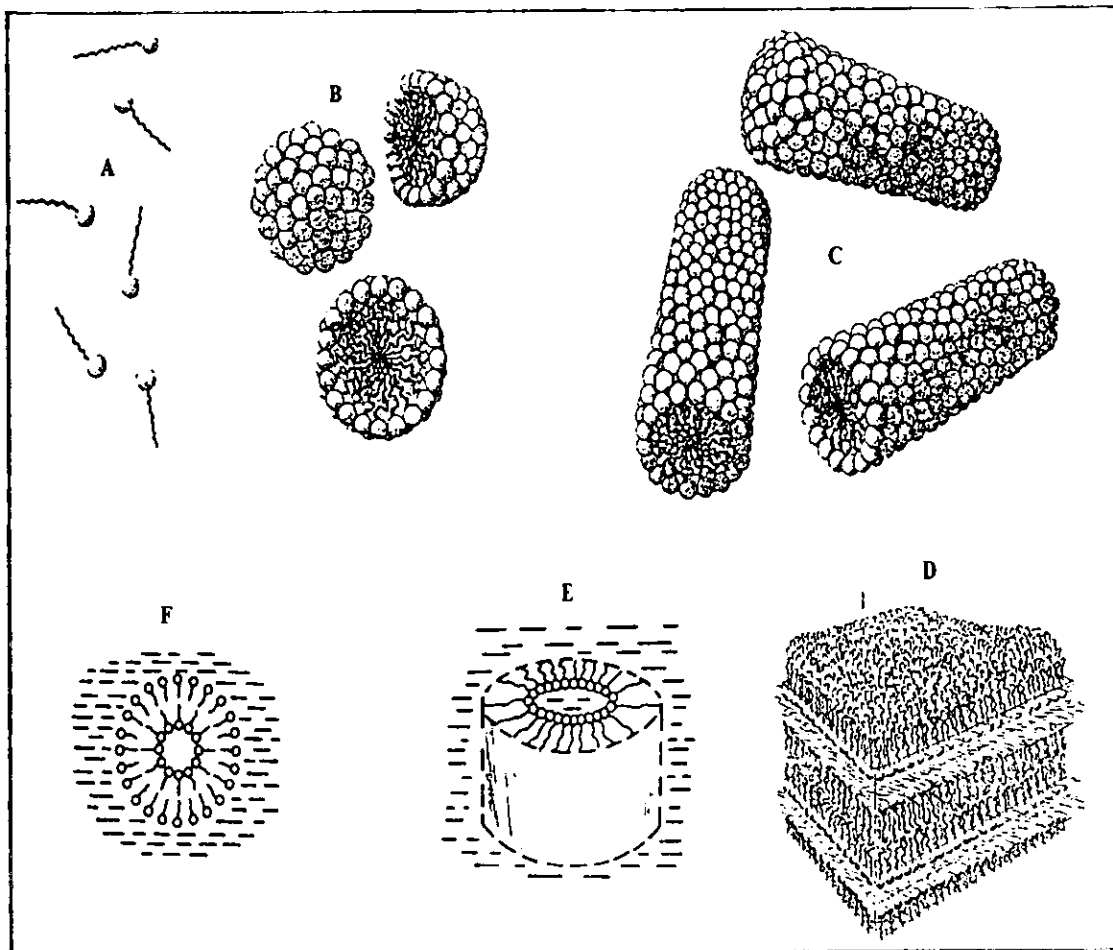


Figura 2.18 Diferentes estructuras de micelas que se pueden formar con un tensoactivo: (A) moléculas de tensoactivo; (B) micelas esféricas; (C) micelas cilíndricas; (D) micelas laminares; (E) micelas invertidas (aceite en agua); (F) cilindros con empaquetamiento en bicapas.

La región de existencia de micelas esféricas está limitada a concentraciones ligeramente mayores que la c.m.c. (Hartley, 1977). Un cambio brusco en algunas propiedades físicas de las soluciones de tensoactivos, (tales como detergencia, conductividad eléctrica, tensión superficial e interfacial, presión osmótica, conductividad equivalente, etc.) cerca de la concentración crítica, permiten determinar la c.m.c. (Mukerjee y Mysels, 1971). A esta concentración, las moléculas de tensoactivo se autoasocian para

formar micelas; al adicionarse más tensoactivo, todas las moléculas se agregan para formar más micelas. La c.m.c. se define como la concentración a la cual ocurre el máximo cambio en la pendiente en la curva en que se representa una propiedad coligativa ideal ϕ en función de la concentración total del tensoactivo, c_T , esto es, el punto inflexión en donde

$$\frac{d^3 \phi}{dc_T^3} \Big|_{c_T = \text{CMC}} = 0 \quad (2B.6)$$

La c.m.c. se determina como la intersección de dos curvas extrapoladas, una de las cuales representa una determinada propiedad física de la solución en el intervalo de concentraciones inferiores a la c.m.c. y a otra de la misma propiedad a concentraciones superiores a la c.m.c.. Esto se puede observar en la figura 2.19.

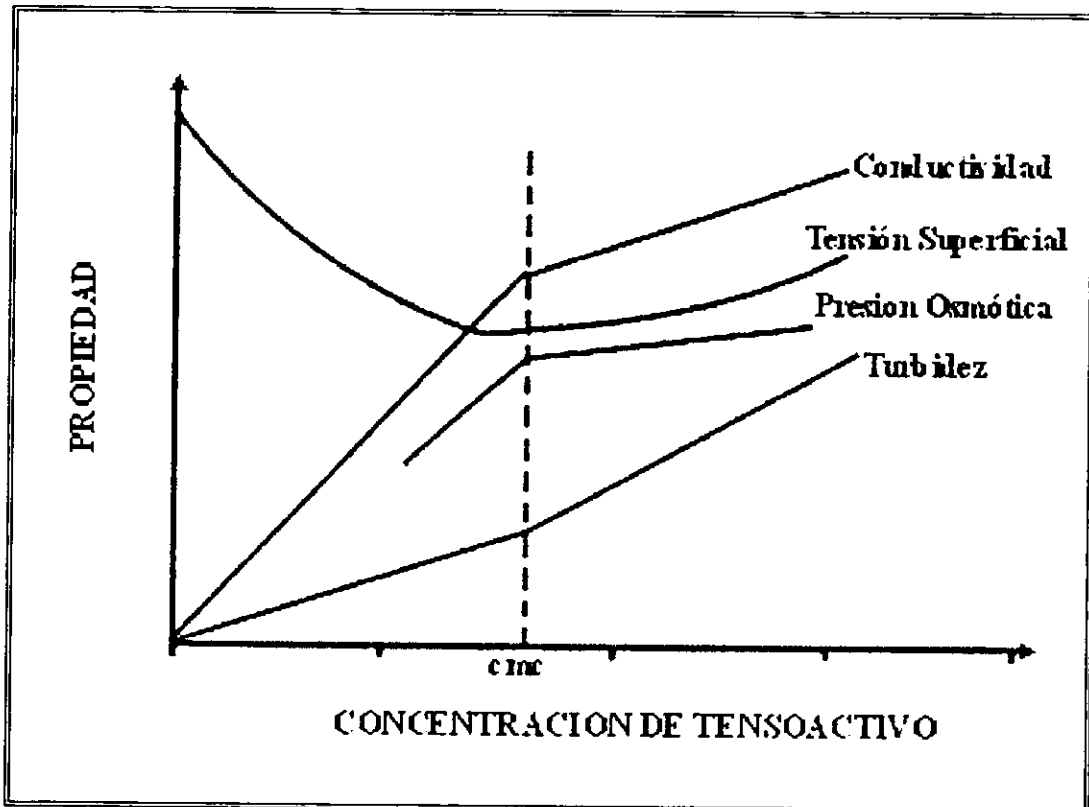


Figura 2.19 Variación de algunas propiedades fisicoquímicas en función de la concentración de tensoactivo.

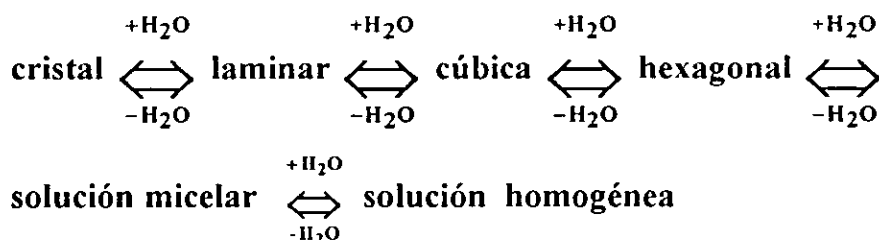
Los valores de la c.m.c., calculados usando diferentes propiedades son ligeramente diferentes. Ello se debe a que estrictamente la c.m.c. no es una concentración definida sino un intervalo pequeño de concentraciones (Mittal y Mukerjee, 1977; Schukin et al., 1988).

Además, esta concentración depende de la presión, la temperatura y la composición del sistema. A concentraciones mayores, las micelas toman la forma cilíndrica o laminar (del latín lamella: laminilla), cuando las interacciones intermicelares aumentan y cuando se cumple la condición (2B.3). A concentraciones mayores de tensoactivo, ocurre una transición de fase de solución micelar a cristales líquidos, debido al ordenamiento del sistema. Algunos tensoactivos de doble cola no forman micelas a bajas concentraciones pero sí cristales líquidos laminares y vesículas. Esto se debe a que el volumen de la cadena hidrocarbonada es muy grande debido a la doble cola haciendo que el parámetro $v/a_l c$ sea mayor que 1/2.

2.B.1.3. Cristales Líquidos Liotrópicos Formados con Tensoactivos

Los cristales líquidos liotrópicos pueden ser preparados agregando a la mayoría de los tensoactivos un disolvente apropiado, el cual es generalmente agua (Tiddy, 1980; Rosevear, 1968). En las mesofases, el agrupamiento micelar presenta una marcada persistencia y orden intermicelar de largo alcance. Cambios en la temperatura, esfuerzo mecánico o concentración, pueden alterar este orden.

Las dos principales fuerzas intermoleculares en soluciones anfífilas son electrostáticas y dispersivas. Las interacciones electrostáticas (grupos hidrofílicos) surgen de interacciones entre los iones y los dipolos. Las interacciones entre iones, entre dipolos, y entre iones y dipolos, conducen a orientaciones atractivas. Los cristales líquidos liotrópicos presentan propiedades similares a los cristales líquidos nemáticos. Las mesofases de este tipo exhiben empaquetamiento molecular laminar, cúbico y hexagonal; las transformaciones que sufre un sistema de cristales líquidos liotrópicos se denominan polimorfismo.



Una representación esquemática de los diferentes tipos de los patrones de empaquetamiento molecular se muestra en la figura 2.20. Las mesofases que se describen en esta sección se forman en la presencia de cantidades significativas de agua (> 10%). Algunas mesofases también tienen lugar con tensoactivos anhidros.

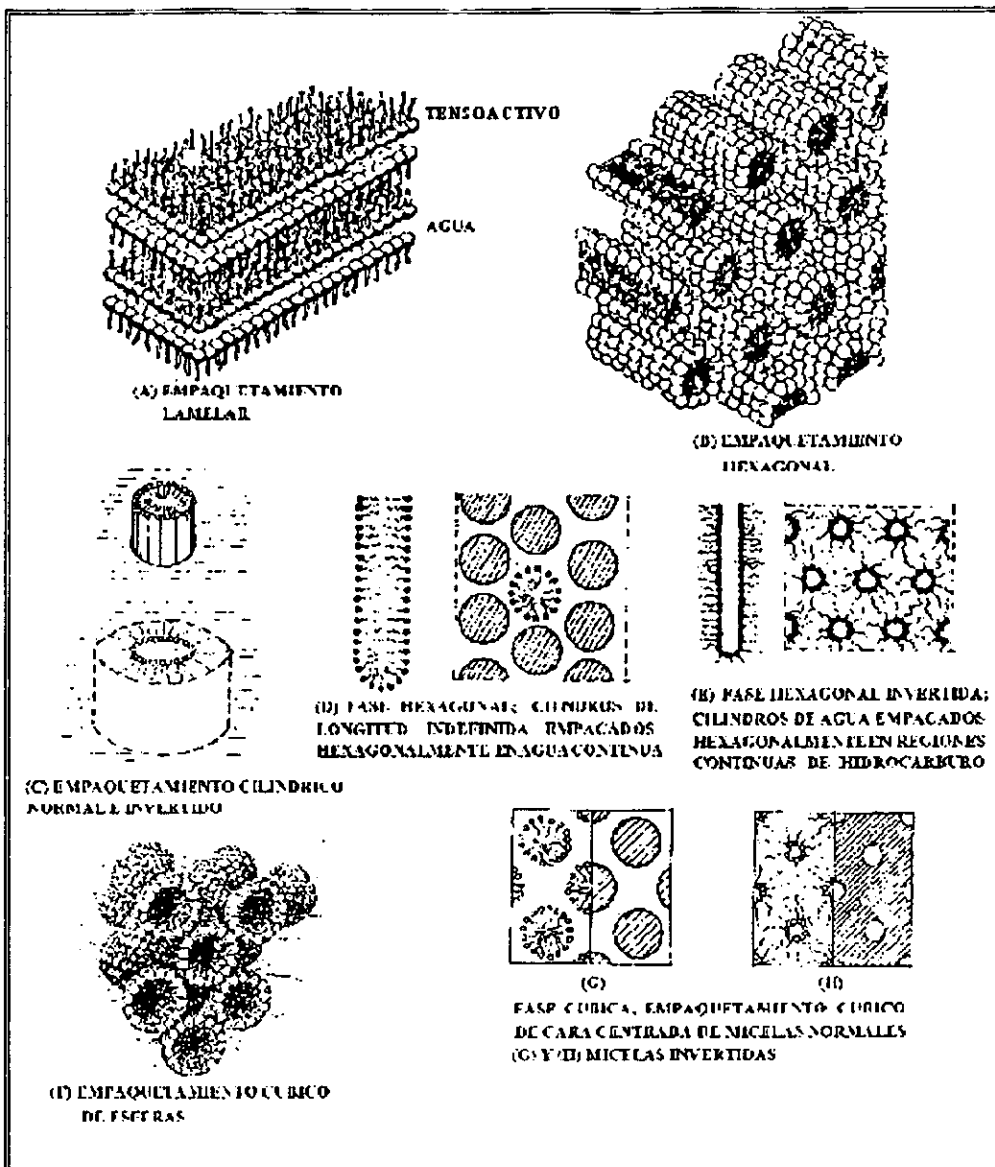


Figura 2.20 Estructuras de cristales líquidos liotrópicos formadas por moléculas de tensoactivo en agua

2.B.1.3.1. Clases de Estructuras Liotropicas.

Existen tres clases bien establecidas de fases cristalino líquidas liotrópicas: laminar, hexagonal y cúbica (Tiddy, 1980; Brown, 1977; Rosevear, 1968). La fase laminar usualmente aparece a altas concentraciones de tensoactivo, alrededor 70-90% en peso. Los cristales líquidos más comunes tienen la estructura laminar (figura 2.20A). Esta corresponde a la estructura esméctica A encontrada en cristales líquidos termotrópicos, el empaquetamiento molecular en la estructura laminar es el siguiente: las moléculas de tensoactivo están arregladas en capas dobles separadas por capas de agua. Los dominios en este tipo de cristales líquidos se extienden a grandes distancias, comúnmente del orden

de micras o más. El espesor de las capas de agua puede variar entre los 8 y 1000 Å, dependiendo del contenido de agua y de la temperatura. El espesor de las bicapas de surfactante es normalmente alrededor de 10-30% menor que la longitud de dos cadenas de tensoactivo (Tiddy, 1980). El espesor disminuye con el aumento de la temperatura y con el aumento del contenido de agua. La fase laminar presenta una consistencia semilíquida y viscosa a través de su región de existencia, independientemente de su composición. Se han medido viscosidades de cristales líquidos laminares entre 10 y 100 Pa.s (10^2 a 10^3 poise). Esta mesofase es ligeramente traslúcida y ópticamente anisotrópica. Se pueden orientar por frotamiento entre dos laminas. Así mismo, la orientación que presentan la fase laminar es perpendicular a la superficie de adhesión y a la superficie libre.

La adición de agua a la estructura laminar aumenta el área superficial por grupo hidrofílico y el empaquetamiento laminar se torna inestable dando lugar a una transición hacia un arreglo hexagonal cilíndrico. Para la fase hexagonal hay dos tipos de estructuras bien establecidas, la fase hexagonal normal, (figuras 2.20B y D), y la fase hexagonal invertida (figura 2.20E).

La fase hexagonal consiste de micelas de forma cilíndrica de longitud infinita empacadas en un arreglo hexagonal, alineadas unas con otras en forma paralela y separadas por regiones continuas de agua. Normalmente, las cabezas hidrofílicas de las moléculas están en el exterior de estos cilindros y las colas se comprimen al interior, este empaquetamiento cilíndrico es cristalino en dos dimensiones. En la fase hexagonal invertida, las cadenas de hidrocarburo ocupan espacios entre los cilindros de agua hexagonalmente empaquetados de longitud infinita. Para la fase hexagonal normal, el diámetro del cilindro es usualmente 10-30% menor que el espesor de dos cadenas de tensoactivo. La distancia entre cilindros adyacentes depende del contenido de agua, pero puede variar en un intervalo aproximado de entre 8 y 50 Å. Para la fase hexagonal invertida, el diámetro del cilindro de agua es normalmente de 10-20 Å, mientras la pared del tensoactivo separando el cilindro es ~ 1.5 veces el espesor de una cadena completamente extendida. Algunos tensoactivos exhiben un tercer tipo de fase mesomórfica que es isotrópica, y se conoce como fase cúbica (figuras 3.6F, G y H). Esta mesofase también se conoce como fase "visco isotrópica".

Existen por lo menos dos tipos de estructura de fase cúbica: normal (i.e., continua en agua) o invertida (continua en hidrocarburo). Una de las estructuras propuestas para estas

fases involucran micelas normales (o micelas invertidas) empaçadas en un tipo de arreglo cúbico. Esta fase ocurre a composiciones entre la fase micelar y la hexagonal. El segundo tipo de estructura tiene varillas cortas de tensoactivo o agua unidas para formar una red continua, y tiene lugar a composiciones entre la fase hexagonal y la laminar. La principal evidencia de estas estructuras se basa en mediciones de rayos X apoyadas por mediciones de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), aunque su validez ha sido cuestionada. La fase cúbica se comporta como un gel extremadamente rígido, claro, transparentes y no muestra birrefringencia cuando se observa con polarizadores cruzados bajo un microscopio. El análisis por rayos X indica que poseen simetría cúbica, pero no se ha determinado aún si son de caras centradas, cuerpo centrado o cúbica primitiva, aunque en algunos casos se ha aceptado como más probable la centrada en el cuerpo.

2.B.2 DIAGRAMA DE FASES.

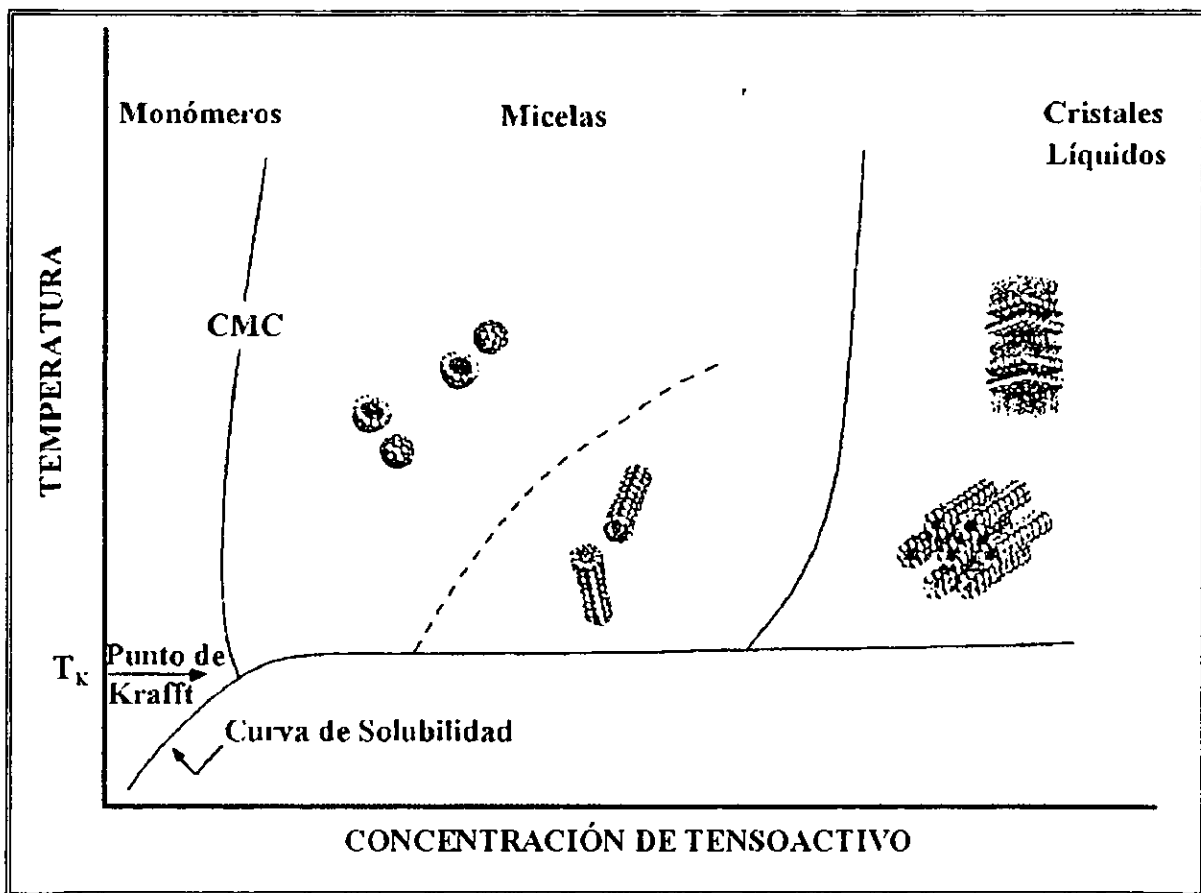


Figura 2.21 Representación esquemática del diagrama de fases de un tensoactivo típico. Fases micelares existen a temperaturas arriba de la temperatura Krafft (T_K) y a concentraciones mayores a la concentración micelar crítica (c.m.c.). Pueden existir transiciones de fases esféricas a cilíndricas a bajas temperatura o altas concentraciones. (Soltero, 1995)

Una parte importante de esta tesis es relacionar las mesoestructuras micelares precursoras del material MCM-41 con su comportamiento reológico. Para lograr esto, es necesario conocer el diagrama de fases de los sistemas tensoactivo-H₂O estudiado. En la figura 2.21 se representa un diagrama de fases típico de un tensoactivo (Soltero, 1995); y en la figura 2.22 se presenta el diagrama de fases del sistema CTAB- H₂O, que es el sistema que usamos en este trabajo.

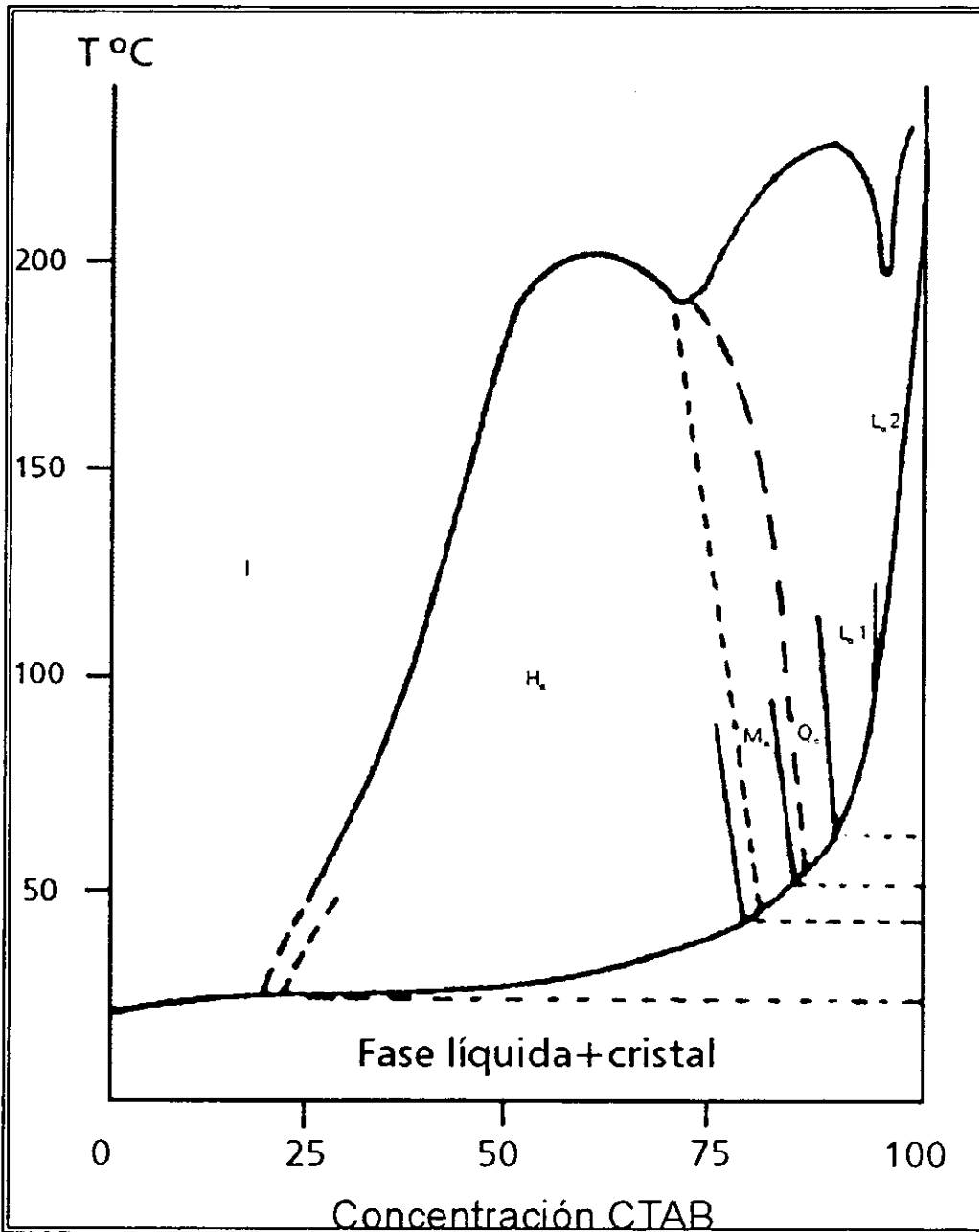


Figura 2.22 Diagrama de fases del sistema CTAB-H₂O. I se refiere a las fases micelares, la transformación de micelas esféricas a cilíndricas ocurre al 12% de CTAB. Fases de cristal líquido: H_α, fase hexagonal; M_α, fase monoclinica; Q_α, fase cubica; L_αI y L_αII fases laminares 1 y 2 respectivamente (Auvray et al. 1989)

La obtención de estos diagramas de fase originalmente se realiza por observación a simple vista de soluciones de tensoactivo-solvente. En la actualidad se utilizan métodos analíticos más sofisticados como: calorimetría diferencial de barrido (Kunitake et al., 1981; Jahns y Finkelmann, 1987; Casillas et al., 1989, Robles-Vásquez, 1990), resonancia magnética nuclear (Tiddy, 1980; Ulmius et al., 1979; Kippenberger et al., 1983, Kunitake et al., 1981; Franses y Hart, 1982; Hoffmann et al., 1985; Fontell et al., 1986; Olsson et al., 1986; Rao, et al., 1987; Alexopoulos et al., 1988; Shikata et al., 1988, 1989), dispersión de rayos X y neutrones (Hoffmann et al., 1985; Magid, 1986; Hirata y Sakaiguchi, 1988), microscopía de luz polarizada (Brown y Wolken, 1979; Ekwall et al., 1968; Franses y Hart, 1986; Rosevear, 1987; Hartshorne y Stuart; Alexopoulos et al., 1988; Sunil y Varshney, 1986; Jahns y Finkelmann, 1987; Friberg et al., 1987), espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (Weers y Scheuing, 1990; Marcott et al., 1990).

2.B.4 REFERENCIAS

- Adamson, A. (1976), "PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACES", Wiley Interscience Publication.
- Alexopoulos, A.H.; Puig, J.E.; Franses, E.I. (1989), *J. of Colloid and Interface Science*, 128, 26. No. 1.
- Auvray, X.; Petipas, C.; Anthore, R.; Rico, I and Lattes, A. (1989), *J. Phys. Chem.* 93, 7458-7464.
- Brown, G.H. (1977), *J. of Colloid and Interface Science*, 58, 534, No.3.
- Brown, G.H. (1979), Academic Press p. 3.
- Brown, G.H. (1972), *Amer. Scientist.*, 60, 64.
- Brown, G.H. (1975, 1982), "ADVANCES IN LIQUID CRYSTALS", Vol. 1-5, Academic Press, N.Y.
- Brown, G.H. and Crooker, P.P. (1983), "Liquid Crystals. A Colour ful State of Matter", *Chem. & Eng. News.* 24 (Jan. 31).
- Brown, G.H., Shaw, W. G. (1957), *Chem. Rev.*, 57, 1049.
- Casillas, N.; Puig, J.E.; Olayo, R.; Hart, T.J. and Franses, I.E.(1989), *J. of Colloid & Interface Sci.*
- Chandrasekhar, S.(1977), "Liquid Crystals", Cambridge Univ. Press, London.
- Cota, P.G. (1989), Tesis de Licenciatura, Universidad de Guadalajara, Mex.
- Darby, R.; (1976), "Viscoelastic Fluids", Marcel Dekker, Inc. USA.

- Dealy, J.M. (1982), "Rheometers for Molten Plastics", Ed. Van Nostrand Reinhold Company, N.Y.
- Demus, D. and Richter, L. (1978), "Textures of Liquid Crystals", Verlag Chemie, Weinheim.
- Ekwall, P.; Mandell, L.; Fontell, K., (1969), *J. of Colloid and Interface Science*, 29, 639, No. 4.
- Fontell, K.; Ceglie, A., Lindman, B; Ninham, B.; (1986) *Acta Chemica Scandinavica* A40, 247.
- Franses, E.I.; Puig, J.E.; Talmon, Y.; Miller, W.G.; Scriven, L.E.; Davis, H.T.(1980), *J. of Physical Chemistry*, 84, 1547.
- Franses, E.I. and Hart, T.J. (1983) *J. of Colloid and Interface Science*, 94:1, No. 1.
- Friberg, S.E.; Wahn, C.S. and Lockwood, F.E.; (1987) *Macromolecules*, 20:2057, No. 9.
- Gray, G.W. & Goodby, J.W.; (1984) "Smectic Liquid Crystals (Textures and Structures)", ed. Leonard Hill, USA.
- Gray, G.W. and Winsor. P.A.(1974) "Liquid Crystals and Plastics Crystals", John Wiley and Sons, New York.
- Harris, J. (1977) " Rheology and Non-Newtonian Flow",
- Hartley, G.S. (1977) Volume 1: "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Ed. Mittal, K.L., Plenum Press, N.Y.
- Hirata, H.; Sakaiguchi, H.; (1989) *J. Colloid Interface Science*, Vol. 127, No.2. 589-591.
- Hoffmann, H.; Rehage, H.; Reizlein, K; Thrun, H. () "Proceeding of the ACS Symposium on Macro – and Microemulsions", American Chemical Society, Washington, D.C., p. 41-66.
- Jahns, E.; Finkelman, H.; (1987) *Colloid & Polymer Sci.* 265: 304, No.4
- Kelker y Hatz; (1980) "Handbook of Liquid Crystals: Thermotropic Mesophases", Verlag, Chemie, Florida.
- Kippenberger, D.; Rosenquist, K.; Odberg, L.; Tundo, P.; Fendler, J.H. (1983), *J. Am. Chem. Soc.* 105.1129, No.5.
- Kunitake, T.; Okahata, Y.; Shimomura, M.; Yasunami, S. and Takarabe, K. (1981) *J. Am. Chem. Soc.* 103:5041, No.18.
- Laughlin, R.G.; (1979) "Advances in Liquid Crystals", Vol. 3, Academic Press Inc., N.Y.
- Magid, L.J. (1986) *J. Colloids Surf.*, 19, 129-158.
- Maier, w.; Saupe, A., (1960), *Nature A*, 15, 287.
- Marcott, C.; Laughlin, R.G.; Sommer, A.J.; Katon, J.E. (1990), ACS Symposium Series 447 American Chemical Society, 71.

- Mitchell, D.J.; Ninham, B.W.; (1981) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 77, 601.
- Mittal, K.L.; Mukerjee, P.; (1977) Volume 1: "Micellization, Solubilization and Microemulsion", Ed. Mittal, K.L., Plenum Press, NY. P. 1-21.
- Mukerjee, P. and Mysels, K.J. (1971) "Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems", NSRD-NBS-36, Superintendent of Documents, U.S. Printing Office, Washington D.C. 20402.
- Olsson, U., Söderman, O., Guéring, P., (1986) *J. Phys. Chem.*, 90, 5223.
- Porter, R.S.; Barall, E.M.; Johnson, F.J. (1966) *J. Chem. Phys.*, 45.
- Rao, U.R.K.; Manohar, C.; Valaulikar, B.S.; Iyer, R.M. (1987) *J. Phys. Chem.*, 91, 3286, No. 12.
- Robles-Vásquez, O, (1990), Tesis de Maestría, Universidad de Guadalajara, México.
- Rosevear, F.B. (1954), *The Journal of the American Oil Chemist' Society*, 31, 628.
- Rosevear, F.B. (1968), *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 19, 581.
- Sanchez, R.M. (1984), Tesis Doctoral, CINVESTAV-IPN, México.
- Schukin, E.D.; Pertsov, A.V.; Amélinam, E.A.; (1988) "Química Coloidal", Ed. Mir, Moscú.
- Shikata, T.; Hirata, H.; Takatori, E.; Osaki, K. (1988) *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 28, 171.
- Shikata, T.; Hirata, H.; Kotaka, T.; (1989) *Langmuir*, 5, 398. No.2.
- Soltero, J. F. A. (1995), Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM.
- Tadros, Th. F.; (1984) "Surfactants", Academic Press, London.
- Ulmius, J.; Wennerström, H.; Johansson, L.B.A.; Lindblom, G. (1979) *The Journal of Physical Chemistry*, 83, 2232, No. 17.
- Weers, J.G.; Sheving, D.R. (1990) ACS Symposium Series 447 American Chemical Society, 87.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

3.1 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LOS RAYOS X

La técnica de Rayos X permite determinar parámetros tan importantes como el grado de cristalinidad, la identificación de las fases cristalinas, el estado de agregación y el tamaño de las partículas metálicas entre otras características. Los electrones de los átomos ordenados en los cristales, desvían los rayos X originando patrones de difracción a partir de los cuales se calculan los parámetros deseados.

Con el fin de explicar los ángulos observados para los haces difractados por un cristal (experimento de Laue), Bragg propuso una explicación sencilla. Supongamos que cada uno de los planos de átomos actúa como un espejo casi transparente que sólo refleja una parte de la intensidad incidente; no se obtienen rayos difractados más que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos interfieren de manera constructiva.

Considérese que:

1. La dispersión es elástica, o sea que la longitud de onda del fotón no se modifica con la reflexión (dispersión coherente).
2. Los planos son equidistantes.
3. La distancia interplanar es d . (Estos planos no se deben confundir con los planos de las caras de la muestra ya que los Rayos X atraviesan la superficie.)

La diferencia de camino óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes, es $2d \sin \theta$, en donde θ es el ángulo entre el plano y el haz incidente. Por otro lado, una interferencia constructiva se produce sólo cuando la diferencia de camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda λ . Así, la condición de interferencia constructiva para un haz incidente queda condensada en la relación:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (3.1)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg. Hay que resaltar:

1. Aunque se suponga que cada plano actúa como un espejo, sólo para algunos valores de θ se suman las reflexiones de todos los planos paralelos, para dar un haz reflejado (difractado) intenso.
2. Que la Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de los planos y requiere de longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Si $\lambda / 2d$ fuese muy pequeño, los ángulos de difracción serían igualmente pequeños y, por lo tanto, el haz difractado sería difícilmente observable. Esto ocurre con cristales cuyas distancias interplanares son grandes.

3.1.1 Condiciones Experimentales en DRX

Los difractogramas de rayos X de los sólidos fueron obtenidos en un difractómetro Siemens D-500 equipado con un monocromador de grafito, λ (CuK_α) = 1.54 Å, en la región de bajo ángulo (de 1.5° a 10° en una escala 2θ), la escala angular fue ampliada para tener una mejor resolución en esta región. La identificación de las fases fue realizada a través de la comparación de los resultados presentados en la figura 2.3 (Vartuli et al, 1994).

3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISION

Para caracterizar la microestructura de los se requieren de avanzados y especializados métodos de análisis de microscopía electrónica. En el microscopio electrónico de transmisión la imagen de la muestra se forma mediante el enfoque de un haz de electrones, los cuales se transmiten directamente a través de la muestra.

3.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

A diferencia del microscopio electrónico de transmisión en el cual la formación de imágenes se obtiene mediante la selección de un haz difractado y uno transmitido o bien dos haces transmitidos empleando una apertura, la microscopía electrónica de alta resolución en cambio requiere de un mayor número de haces y para lograr captarlos es necesario emplear aperturas más grandes que las que se utilizan en el microscopio electrónico de transmisión convencional, a fin de formar el contraste de fase. Por lo cual y de forma muy general, se puede decir que las diferencias más evidentes entre el microscopio electrónico de transmisión convencional y el microscopio de alta resolución son:

TABLA 3.1 DIFERENCIAS ENTRE EL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRASMISION CONVENCIONAL Y EL MICROSCOPIO DE ALTA RESOLUCION

	MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRASMISION CONVENCIONAL	MICROSCOPIO DE ALTA RESOLUCION
Espesor t de la muestra	$t \sim 100 \text{ \AA}$	$t \leq 50 \text{ \AA}$
Apertura Condensadora	mayor a $100 \mu\text{m}$	menor a $100 \mu\text{m}$
Apertura Objetiva	menor a $100 \mu\text{m}$	mayor a $100 \mu\text{m}$
Foco	Sin Problema	menos de 2000 \AA
Astigmatismo	Sin Problema	Es Relevante
Coherencia	Sin problema	más de 2000 \AA
Imagen Voltaje	Por Amplitud (Absorción) menor de 100 kV	Por Fase (Interferencia) mayor a 200 kV

La imagen obtenida en el microscopio de alta resoluciones puede traducirse en imágenes de zonas claras (mínimos) y en zonas oscuras (máximos). La combinación de las zonas claras y oscuras da lugar a la formación de patrones de periodicidad que pueden ser asociados con las distancias interplanares.

3.2.2 Condiciones Experimentales en Microscopía Electrónica de Alta Resolución

Con el fin de comprobar las fases obtenidas, así como de confirmar el arreglo de los poros para las fases identificadas por DRX se obtuvieron microfotografías en un Microscopio Electrónico de Transmisión Phillips CM200 TWIN .

3.3 LA ADSORCIÓN Y LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE SÓLIDOS

En el contexto de las propiedades texturales de sólidos catalíticos el *área específica* se refiere al área geométrica externa e interna que posee un material, la cual se encuentra expuesta a un gas (N_2 , Kr, etc.) medida en metros cuadrados por gramo (m^2/g). Mediante una isoterma de adsorción, se determina la cantidad de gas necesaria para cubrir con una monocapa adsorbida físicamente la superficie del sólido estudiado. Se define la existencia de la monocapa por la culminación de la curva de volumen adsorbido vs P/P_0 (donde P es la presión atmosférica y P_0 es la presión de saturación del adsorbato), obteniéndose un número N de moléculas adsorbidas que completan la monocapa. Uno de los métodos que se usan con más frecuencia para esta operación está basado en la

adsorción de N₂ a 77 °K, debido a su baja reactividad, fácil condensación y acceso a los poros del material (dimensiones moleculares) (Rouffignac, 1986).

Para el caso del nitrógeno, el área promedio que se utiliza (Mc Clellan, 1967) es $\sigma_0 = 0.16 \text{ nm}^2$. De esta forma, si se utilizan M gramos de muestra para medir la isoterma de adsorción, el área A que se obtiene es:

$$A = \frac{N_s \sigma_0}{M} 10^{-18} \text{ m}^2/\text{g} \quad (3.2)$$

donde:

N_s = Número de moléculas adsorbidas.

σ_0 = Área transversal molecular en nm^2 .

M = Masa de la muestra en gramos.

El área A que se obtiene de esta manera, depende del gas utilizado como adsorbato y, por esta razón, existe una tendencia a emplear al nitrógeno como gas de referencia, refiriendo a dicho gas todas las áreas medidas por este método.

Las técnicas experimentales para la determinación de las propiedades texturales están basadas en la atracción tipo Van der Waals de las moléculas del adsorbato por la superficie de un sólido. Esto hace que la concentración de moléculas del gas en la cercanía del sólido sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interfaz entre el gas y el sólido. Este fenómeno universal y espontáneo ha recibido el nombre de **adsorción**, el cual debe distinguirse de **absorción**, ya que en este último las moléculas del gas no permanecen sobre la superficie del sólido, sino que penetran en un tiempo más o menos largo, dentro del sólido. La figura 3.1 esquematiza estos procesos.

El estudio de los sólidos por medio de la adsorción comenzó con Langmuir (1916), quien dedujo que las moléculas de gas adsorbidas sobre una forman una cobertura completa con una capa de grosor molecular, la monocapa, cuando es expresada por unidad de masa. Más tarde Brunauer, Emmett y Teller (1938), sugirieron una extensión a esta teoría, suponiendo que la adsorción puede llegar más allá de una monocapa, lo que resulta en una adsorción tipo multicapa, esta es la teoría BET. La teoría BDDT (Brunauer et al,

1940) es una extensión de la teoría BET, y es todavía usada para la interpretación de los datos de adsorción en la determinación del área específica en sólidos no porosos divididos finamente.

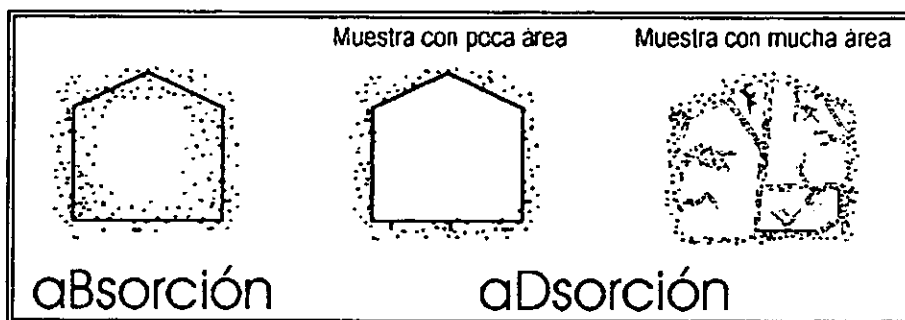


Figura 3.1 Se ilustra la diferencia entre la absorción y la adsorción

La energía con la que se adhieren a la superficie las moléculas adsorbidas permite clasificar a la adsorción en física y química. En el primer caso, la fuerza de adsorción es un efecto colectivo de los átomos del sólido sobre la molécula adsorbida y es del orden de 2-6 Kcal/mol. Sin embargo, en la adsorción química la fuerza de interacción es más intensa y localizada, pudiéndose comparar a un enlace químico en el que sólo intervienen algunas moléculas del sólido (100 – 200 Kcal/mol). Las moléculas adsorbidas químicamente no pueden eliminarse tan sólo por evacuación, sino que el sólido tiene que ser sometido a altas temperaturas y aún este procedimiento puede ser insuficiente. La teoría BET se aplica al caso de adsorción física.

Las isothermas de adsorción son clasificadas por la IUPAC de acuerdo con el esquema de la teoría BDDT (figura 3.2). Esto se refiere a los tipos de la isoterma I a la V, pero una última isoterma, la VI, aunque rara también se considera. Algunas isothermas presentan el fenómeno de histéresis y la forma de ésta provee información acerca de la estructura porosa del sólido, la forma de la histéresis es clasificadas en cuatro tipos, H1 a H4 (Figura 3.3). La presencia de histeresis generalmente implica que la condensación capilar ha tenido lugar.

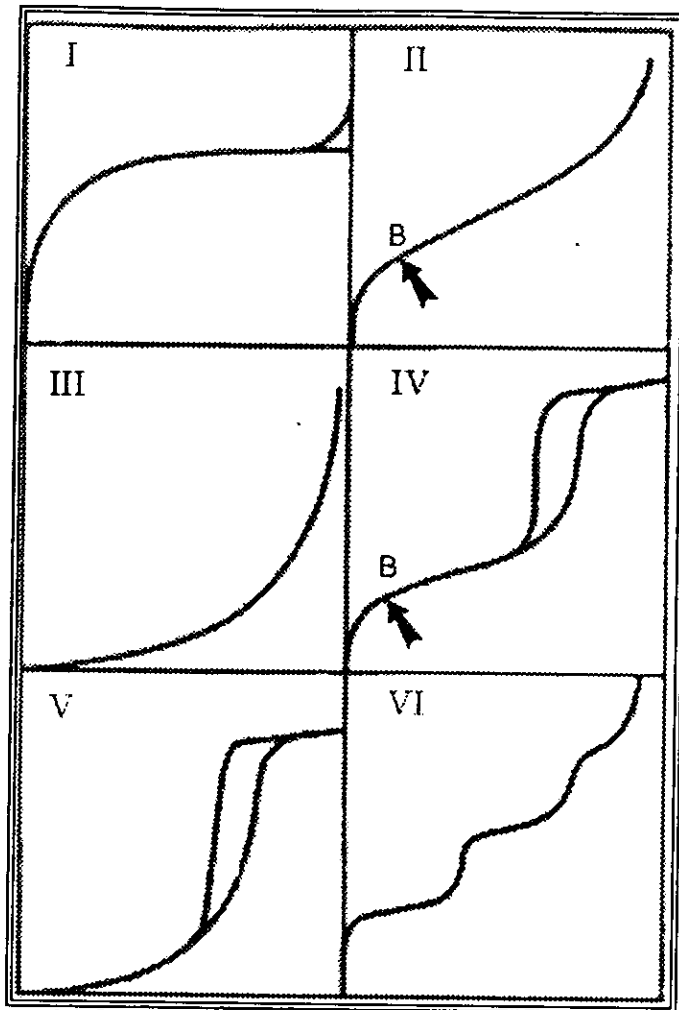


Figura 3.2 Clasificación de la IUPAC de las isothermas de adsorción

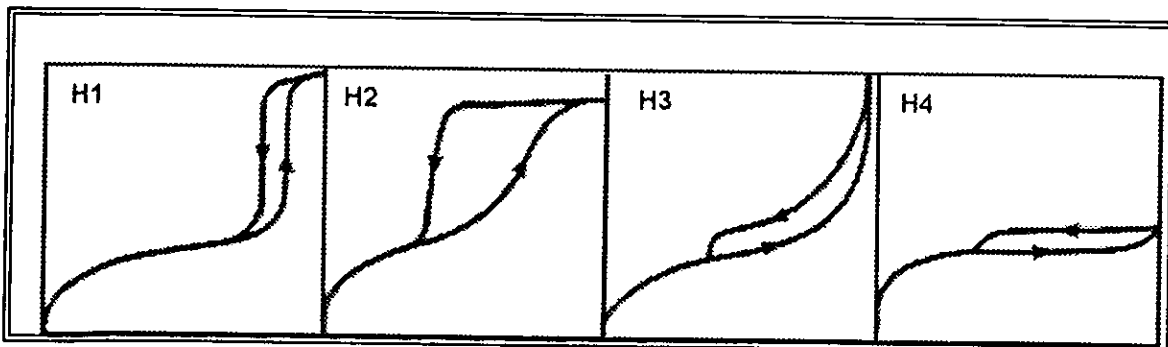


Figura 3.3 Clasificación de la forma de istéresis

3.3.1 Método BET

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa, se realizan generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. La utilización de un gas para estas medidas, está basada en el fenómeno de adsorción, que da lugar al método ideado por Brunauer, Emmett y Teller(1938), conocido como el método BET. La penetración de los poros del sólido por un líquido a temperatura ambiente (generalmente mercurio), es la técnica alterna más utilizada, fuera del método BET.

El método BET, no es en realidad un método, sino una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción, basada en un modelo propuesto por los autores mencionados anteriormente. Los variados métodos resultan de las diversas técnicas experimentales que se utilizan para obtener isotermas de adsorción. Como se dijo anteriormente, el punto de partida del método es una isoterma de adsorción de un gas sobre el sólido, en condiciones de equilibrio termodinámico hay un número N_a de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie del sólido. El número de moléculas N_a puede convertirse a un volumen adsorbido V_a en condiciones normales de temperatura T y presión P mediante la ley de gases ideales:

$$P V_a = N_a RT \quad (3.3)$$

y R es la constante de los gases. El método BET supone que la adsorción es física, en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación del vapor. Basándose en estas condiciones una derivación cinética o estadística permite obtener la ecuación linealizada para la isoterma de BET (Brunauer et al, 1938):

$$\frac{P/P_0}{V_a (1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3.4)$$

en donde V_a es el volumen de gas adsorbido (adsorbato) a la presión P en condiciones NTP, V_m es el volumen de gas necesario para cubrir la superficie del adsorbente con una monocapa completa, C es una constante que depende de la temperatura y P_0 es la presión de saturación del adsorbato.

3.3.1.1 Determinación del Área Específica.

Una característica textural de gran importancia en la preparación del sólido catalítico es el área específica de éste accesible al adsorbato. Calculando el volumen de la monocapa completa del gas adsorbido y conociendo el área transversal de la molécula de nitrógeno adsorbida en la superficie de la muestra se calcula el área específica del adsorbente. El valor comúnmente aceptado para el área transversal de una molécula de Nitrógeno es de 16.2 \AA^2 . Si la muestra tiene un área específica pequeña ($\leq 10 \text{ m}^2/\text{gr}$), es conveniente usar como adsorbato al gas Kriptón o Argón en lugar de nitrógeno, el área transversal para el Kriptón es igual a 21.0 \AA^2 .

Entonces, el área específica de una muestra, si se utiliza al nitrógeno como adsorbato, se calcula partir de la ecuación:

$$A (\text{m}^2/\text{gr}) = \frac{\sigma (\text{\AA}^2) E^{-20} \times 6.023 E^{23} \times V_m (\text{cc/gr})}{22.414 E^03} \quad (3.5)$$

al sustituir el valor de σ para el nitrógeno y el volumen de la monocapa V_m , la ecuación se reduce a:

$$A (\text{m}^2/\text{gr}) = \frac{4.35}{\text{Intersección} + \text{Pendiente}} \quad (3.6)$$

3.3.2 Método BJH.

Para obtener la distribución de diámetros de poro a partir de los datos de adsorción, se necesita proceder con más cuidado. Hasta ahora, el método más frecuentemente utilizado es el BJH (Barret, Joyner y Halenda, 1951) basado en un modelo de poros cilíndricos. Este es esencialmente una aproximación numérica basada en la ecuación integral de Wheeler (1955).

3.3.2.1 Distribución de Diámetro de Poro

El área específica total del sólido está formada por las contribuciones de las regiones planas, el área de las paredes de los poros y el área expuesta entre las partículas del sólido. La cuantificación del área específica de los poros del sólido, es muy importante, debido a que ahí es dónde se lleva a cabo el fenómeno catalítico, por esto, es necesario saber si los poros son de un tamaño tal que permitan a las moléculas de los reactivos

difundirse en su interior. Lo anterior se logra a partir del cálculo de la distribución del diámetro de poros para obtenerla se procede como sigue:

Una vez que la isoterma de adsorción termina, se procede a desorber el gas para obtener el brazo de desorción, observándose la histéresis. La evacuación se hace poco a poco para obtener puntos de equilibrio y tener una serie de puntos experimentales. Con los datos de desorción del adsorbato, se calcula la distribución de diámetro de poro.

Si llamamos L_k a la longitud total de poros con radios entre $R_k - \Delta R_k$ y $R_k + \Delta R_k$, con tamaño medio R_k , en cualquier intervalo de presiones $P_{k-\Delta k}$ a $P_{k+\Delta k}$ podemos escribir:

$$V_p - V_i = \sum_{k=1}^i \pi (R_k - t_i)^2 L_k \quad (3.7)$$

donde V_i es el volumen total del adsorbato a un punto de la isoterma y P_i/P_s es el límite inferior del intervalo de presión i -ésimo y t_i es la capa adsorbida a esta presión. La ecuación (3.7) puede ser resuelta para L_i :

$$L_i = \frac{1}{\pi (R_i - t_i)^2} \left\{ V_p - V_i - \sum_{k=1}^{i-1} \pi (R_k - t_i)^2 L_k \right\} \quad (3.8)$$

dividiendo la isoterma en intervalos de presiones adecuados hacia abajo de la saturación, se calcula la distribución completa de L_i (R_i), el volumen de poro y la superficie. La ecuación es específica para poros cilíndricos, pero puede ser fácilmente modificada para otras geometrías (Innes, 1957).

3.3.3 Método de Isoterma de Referencia.

Calculo de tamaño de poro y área superficial para mesofases hexagonales.

Las relaciones entre el diámetro del mesoporo (d_{Me}), el volumen específico (V_{Me}) y el área superficial específica (A_{Me}), así como otras características geométricas de los sólidos mesoporosos con arreglo hexagonal, han sido presentadas recientemente (Fenelonov et al, 1999), con la finalidad de obtener una mayor exactitud en la determinación experimental de estos parámetros. Los términos 'textura' y 'estructura' son idénticos cuando se aplican a mesofases porosas.

Las mesofases usualmente consisten de partículas con forma irregular (Beck et al, 1992), y tales partículas son llamados bloques mesoporosos (BM). La estructura interna de los BM está constituida de arreglos ordenados de mesoporos cilíndricos y está caracterizada por los valores d_{100} obtenidos de DRX y la relación:

$$a_o = (2 / \sqrt{3}) d_{100} \quad (3.9)$$

donde a_o es el parámetro de red de una celda hexagonal de poros. Este parámetro es igual a la distancia entre los centros cercanos de mesoporos cilíndricos con un tamaño de poro d_{Me} y puede ser expresado como:

$$a_o = d_{Me} + h_w \quad (3.10)$$

donde h_w es el grosor de las paredes del poro (Figura 3.4). La relación entre d_{Me} , V_{Me} y A_{Me} pueden ser obtenidos de la geometría de un cilindro:

$$d_{Me} = \frac{4 V_{Me}}{a_{Me}} = \frac{4 \Sigma V_{Me}}{\Sigma a_{Me}} = \frac{4 V_{Me}}{A_{Me}} \quad (3.11)$$

donde V_{Me} y a_{Me} son el volumen interno y área superficial de un poro cilíndrico respectivamente, $\Sigma V_{Me} = V_{Me}$ y $\Sigma a_{Me} = A_{Me}$ son el volumen interno total y la superficie total (interna) de todos los mesoporos por unidad de masa.

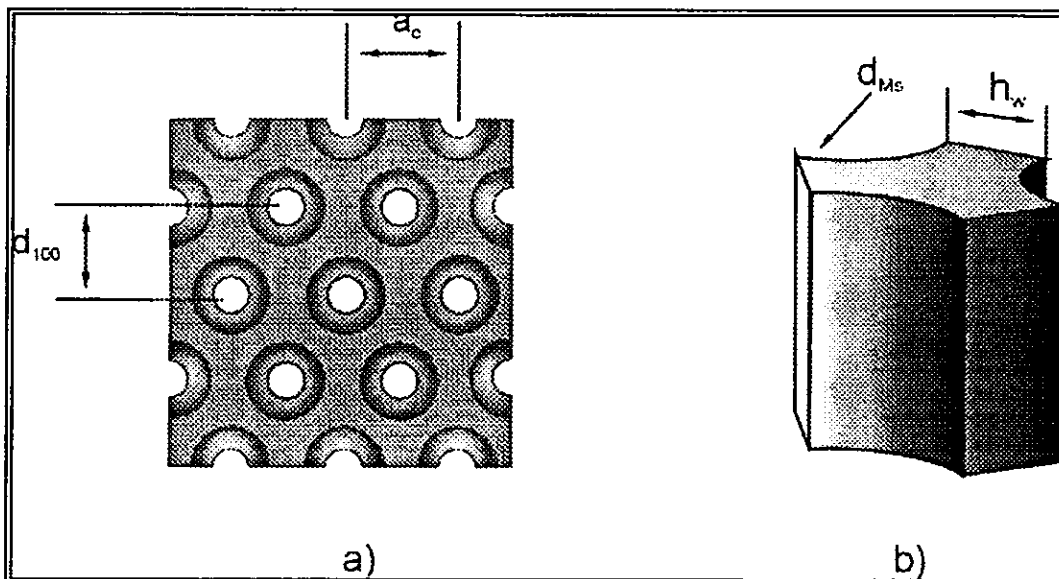


Figura 3.4 (a) Representación esquemática de la estructura de sólidos mesoporosos hexagonales, y (b) celda unitaria de la fase sólida.

Si todos los mesoporos en un espacio de cualquier BM están libres de inclusiones y tienen una longitud promedio h_L , su longitud empieza a ser constante para cada BM, entonces la porosidad interna del BM (ε_{Me}) puede ser definida como:

$$\varepsilon_{Me} = \frac{\pi}{(2/\sqrt{3})} \frac{d_{Me}^2}{a_o^2} = 0.907 \left(\frac{d_{Me}}{a_o} \right)^2 \quad (3.12)$$

o por la ecuación:

$$d_{Me} = a_o \frac{2\sqrt{3}}{\pi} \varepsilon_{Me} \quad (3.13)$$

Generalmente, sin embargo, la mesoporosidad ε_{Me} esta relacionada a V_{Me} por la relación:

$$\varepsilon_{Me} = \frac{V_{Me} \rho}{V_{Me} \rho + 1} \quad (3.14)$$

donde ρ es la densidad verdadera de los sólidos mesoporosos. Además, ε_{Me} puede ser expresado por medio de la relación $h_w / d_{Me} = \zeta$, quedando como:

$$\varepsilon_{Me} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{(d_{Me})^2}{a_o^2} \approx \frac{0.907}{(1 + \zeta)^2} \quad (3.15)$$

o:

$$V_{Me} \rho = \frac{1}{\frac{2\sqrt{3}}{\pi} (1 + \zeta)^2 - 1} \quad (3.16)$$

Las ecs. (3.11) y (3.16) representan dos diferentes métodos para calcular d_{Me} . Es fácil mostrar que los resultados obtenidos por la ec. (3.13) son más sensibles a errores en la medición de V_{Me} , pero depende de la precisión en la determinación de a_o y d_{100} por DRX. De aquí se sigue que el valor de d_{Me} puede ser denotado como d_v , si ha sido calculado por la ec. (3.11), y como d_e si ha sido calculado por la ec. (3.13); y se usa d_{Me} cuando el método de calculo empleado no ha sido indicado.

Generalmente, d_v y d_e pueden distinguirse de d_{Me} cuando esté es calculado como:

$$d_{Me} = \frac{4 V_S}{A_{BET}} \quad (3.17)$$

donde A_{BET} es el área específica, calculada a partir de las isotermas de adsorción por el método BET (Gregg et al, 1982), V_S es el volumen de poro total, determinado por el límite superior del valor de adsorción a la presión relativa P/P_0 cercana a 1. La razón es que $A_{me} \neq A_{BET}$ y $V_{Me} \neq V_S$. De hecho, si el sólido mesoporoso consiste de BM (Rathousky et al, 1994 y 1995), entonces el valor del área específica total A_Σ , calculado a partir de la región donde empieza la isoterma de adsorción, puede expresarse como:

$$A_\Sigma = A_{me} + A_{ext} \quad (3.18)$$

donde A_{ext} es el área superficial específica externa de los BM sobre la cual la adsorción continua, cuando los mesoporos dentro de los BM están llenos. Por analogía con el área específica, el valor V_S es el medido a cualquier presión relativa después de haberse llenado el mesoporo dentro de los BM, este valor incluye V_{Me} y cualquier valor de δV ; lo anterior es debido a la adsorción en los poros entre los BM y sobre la superficie externa de los MBs. Para calcular d_v y V_{Me} tiene que haberse determinado correctamente A_{me} ; para calcular d_c , ϵ_{Me} y d_{100} deben haberse definido.

Para sólidos con mesoporos cilíndricos arreglados hexagonalmente, A_{Me} esta definido por la ec. (3.12) como una función de V_{Me} y d_{Me} . Sustituyendo V_{me} de la ec. (3.16) se obtiene la ec. (3.19), la cual define A_{me} como una función de ζ :

$$A_{Me} \rho = \frac{4 \Psi(\xi)}{h_w} \quad (3.19)$$

donde

$$\Psi(\xi) = \frac{\xi}{\frac{2\sqrt{3}}{\pi} (1 + \zeta)^2 - 1} = \xi V(\xi) \quad (3.20)$$

La ecuación (3.19) expresa A_{Me} como el área específica por unidad de masa del sólido inorgánico (o de $A_{me\rho}$, como el área superficial específica por unidad de volumen del sólido inorgánico) sobre el tamaño de las unidades estructurales primarias de la fase inorgánica, de la cual la estructura inorgánica de los sólidos mesoporosos es construida.

Por analogía con la cantidad A_{Me} , A_{ext} esta definida por la relación:

$$A_{ext} \rho = \frac{\alpha_{MB}}{(1 - \epsilon_{MB}) D_{Me}} \quad (3.21)$$

donde α_{MB} y D_{Me} son los coeficientes de la forma y del tamaño típico de un BM, respectivamente. El área superficial específica total puede entonces ser expresada como:

$$A_{\Sigma} = A_{Me} + A_{ext} = A_{Me} \left(1 + \frac{\alpha_{MB}}{4} \frac{d_{Me}}{D_{Me} \varepsilon_{Me}} \right) \quad (3.22)$$

y, después de substituir ε_{Me} de la ec. (3.14):

$$A_{\Sigma} = A_{Me} \left(1 + \frac{\sqrt{3}\alpha_{MB}}{2\pi} \frac{d_{Me}}{D_{Me}} (1 + \xi)^2 \right) \quad (3.23)$$

Para la notación del área específica, el método alternativo, independiente de la composición química de los materiales mesoporosos, puede basarse en la determinación de esta área por unidad de volumen del sólido mesoporoso, lo anterior puede ser simulado como un aglomerado, gránulo, etc., con densidad aparente δ , y expresarse por la ecuación:

$$A_{Me} \delta = A_{Me} \rho (1 - \varepsilon_{ext}) (1 - \varepsilon_{Me}) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{(1 - \varepsilon_{ext})}{(1 + \zeta)^2 d_{Me}} \quad (3.24)$$

El valor de ε_{ext} corresponde a la porosidad 'externa' del BM, por ejemplo, a la relación entre el volumen de poro entre los BM y el volumen del aglomerado, gránulo, etc., como resultado se tiene

$$A_{\Sigma} \delta = A_{Me} \rho \left(1 + \frac{\alpha_{MB}}{4} \frac{d_{Me}}{D_{Me} \varepsilon_{Me}} \right) (1 - \varepsilon_{ext}) \quad (3.25)$$

o

$$A_{\Sigma} \delta = A_{Me} \rho \left\{ 1 + \frac{\sqrt{3}\alpha_{MB}}{2\pi} \frac{d_{Me}}{D_{Me}} (1 + \delta)^2 \right\} (1 - \varepsilon_{ext}) \quad (3.26)$$

Los valores de ε_{ext} y, consecuentemente, de $A_{\Sigma} \delta$, son determinados por la morfología y el arreglo de MBs, donde los valores de $A_{Me} \rho$ están determinados por la estructura geométrica interna solo de los MBs.

Sin embargo, para la aplicación de la ecuaciones anteriores, se requieren métodos correctos para la determinación de d_{Me} y h_w . Ahora, hay posibilidades adicionales para definir las características de los materiales mesoporosos a partir de la su misma isoterma de adsorción (figura 3.7). Para calcular V_{me} y A_{me} se usa el método comparativo de análisis de isotermas de adsorción (Karnaukhov et al, 1989), el cual es una modificación del método-t de Lippens y de Boer (1965). Todos estos métodos están basados en una comparación de la isoterma de adsorción $\alpha(P / P_0)$ para la muestra bajo estudio con una misma isoterma de referencia (IR) a los mismos valores de presión relativa de nitrógeno (P / P_0), donde P_0 es la presión de equilibrio de vapor de nitrógeno saturado a 77 K. En este trabajo la IR es la reportada por Karnaukhov en 1989, donde los datos de adsorción están relacionados al área superficial y son denotados como $\alpha(P / P_0)$.

Las gráficas comparativas basadas sobre la IR se muestran en la figura 3.7, en general, tres regiones características pueden ser distinguidas en estas gráficas: la región lineal I a baja cobertura, la región II de un marcado incremento y la región lineal final III a altas coberturas de P / P_0 cercana a 1. La región lineal I para una fase mesoporosa es extrapolada al origen, esto evidencia la ausencia de microporos en la muestra a base de Si, la región lineal I corresponde a la adsorción simultanea de A_{Me} y A_{ext} . El llenado de los poros ocurre en la región II, cuando el llenado de los volúmenes de los BM es completo y el área superficial es reducida a A_{ext} , después la adsorción corresponde a la región lineal III. La extrapolación de la gráfica lineal III al eje de las ordenadas nos permite calcular V_{Me} , donde la diferencia entre las pendientes de las regiones lineales I y III nos da A_{Me} .

Adicionalmente, los valores del área superficial externa A^*_{ext} , pueden ser calculados como:

$$A^*_{ext} = A_s - \frac{4V_{Me}}{d\varepsilon} \quad (3.27)$$

y los valores de A^*_{me} , pueden ser calculados como:

$$A^*_{Me} = \frac{4V_{Me}}{d\varepsilon} \quad (3.27a)$$

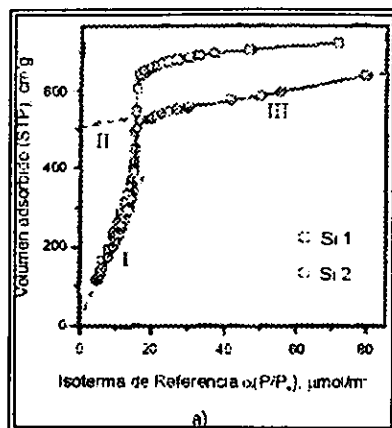


Figura 3.5 Gráfica comparativa para las isotermas experimentales

2.3.4 Condiciones Experimentales para la Determinación de las Propiedades Texturales.

Los datos de las isotermas de adsorción-desorción necesarios para la determinación de las propiedades texturales de los sólidos MCM-41 fueron obtenidos en un equipo Micromeritics Instrument, Digisorb ASAP 2000 a través de la adsorción de N_2 a 77K.

3.4 PROPIEDADES REOLOGICAS

El estudio de las propiedades mecánicas (o reológicas) fluidos y cristales líquidos es de interés en diversos campos de la ciencia y la tecnología. La ciencia que estudia las leyes del comportamiento mecánico de estos estados de la materia es la reología (de las palabras griegas rews, flujo, y logos, palabra o ciencia). En la práctica, la reología estudia las relaciones fundamentales entre el esfuerzo y la deformación (ecuaciones constitutivas) de los cristales líquidos. La operación fundamental en toda prueba reológica es aplicar una fuerza a la muestra bajo investigación y medir su deformación o, equivalentemente, aplicar una deformación y medir su resistencia.

El método fundamental de la reología es el análisis de las propiedades mecánicas (principalmente, su resistencia a la deformación) basándose en modelos idealizados cuyo comportamiento se describe por un número reducido de parámetros (en los casos más simples, por un sólo parámetro), valiéndose de un esfuerzo homogéneo de corte y de velocidades pequeñas de deformación.

3.4.1 Relaciones Constitutivas.

La más simple relación entre fuerza y deformación es la ley de Hooke

$$\tau = G \gamma \quad (3.28)$$

donde τ es la fuerza por unidad de área o esfuerzo, γ es el cambio relativo de la longitud o deformación y G es la constante de proporcionalidad, llamada módulo de elasticidad, la cual es una propiedad intrínseca del material.

La ecuación constitutiva más simple para los líquidos es la ley de Newton de la viscosidad.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3.29)$$

donde $\dot{\gamma} = d\gamma / dt$ y η (viscosidad Newtoniana) es la constante de proporcionalidad. Muchos materiales obedecen estas leyes y la ley de Hooke es la ecuación constitutiva básica para la mecánica de sólidos. Muchos metales y cerámicas se comportan a deformaciones pequeñas como sólidos tipo Hooke, o idealmente elásticos. Los gases y la mayoría de los líquidos, como el agua y los hidrocarburos, son Newtonianos. Sin embargo, el comportamiento reológico de muchos materiales importantes como los polímeros, las emulsiones, las suspensiones, los cristales líquidos y las pinturas, cae entre el del sólido elástico y el del fluido viscoso. A este tipo de materiales se les denomina viscoelásticos.

En general, un fluido es aquel que puede estar una bajo deformación continua y no presentar ruptura cuando está sujeto a un esfuerzo constante, mientras que un sólido generalmente asume una configuración estática de equilibrio bajo tales condiciones (Darby, 1976). Sin embargo, para los materiales viscoelásticos el comportamiento reológico depende del tiempo característico requerido por el material para responder a un cambio en el esfuerzo y la deformación relativa, en la escala de tiempo de observación, y a la magnitud del esfuerzo o la deformación.

3.4.2 Clasificación Reológica de Fluidos No Newtonianos

Los líquidos no Newtonianos generalmente presentan no sólo una viscosidad dependiente de la velocidad de corte, sino plasticidad, viscoelasticidad y dependencia con el tiempo de la deformación, por ejemplo. tixotropía y reopexia (Harris, 1977; Dealy, 1982).

1) Plasticidad (fluidos independientes del tiempo). Estos pueden ser subdivididos en varios grupos:

- (a) Pseudoplásticos: En este tipo de materiales la viscosidad disminuye con el incremento de la velocidad de corte.
- (b) Dilatante: En este tipo de materiales la viscosidad se incrementa con la velocidad de corte. Este comportamiento es reversible.
- (c) Viscoplasticos (Plásticos de Bingham). Este tipo de materiales requiere un esfuerzo de corte finito para fluir.

Estos tipos de flujo son mostrados en la Figura 3.6 (a y b), en donde se comparan con el comportamiento Newtoniano.

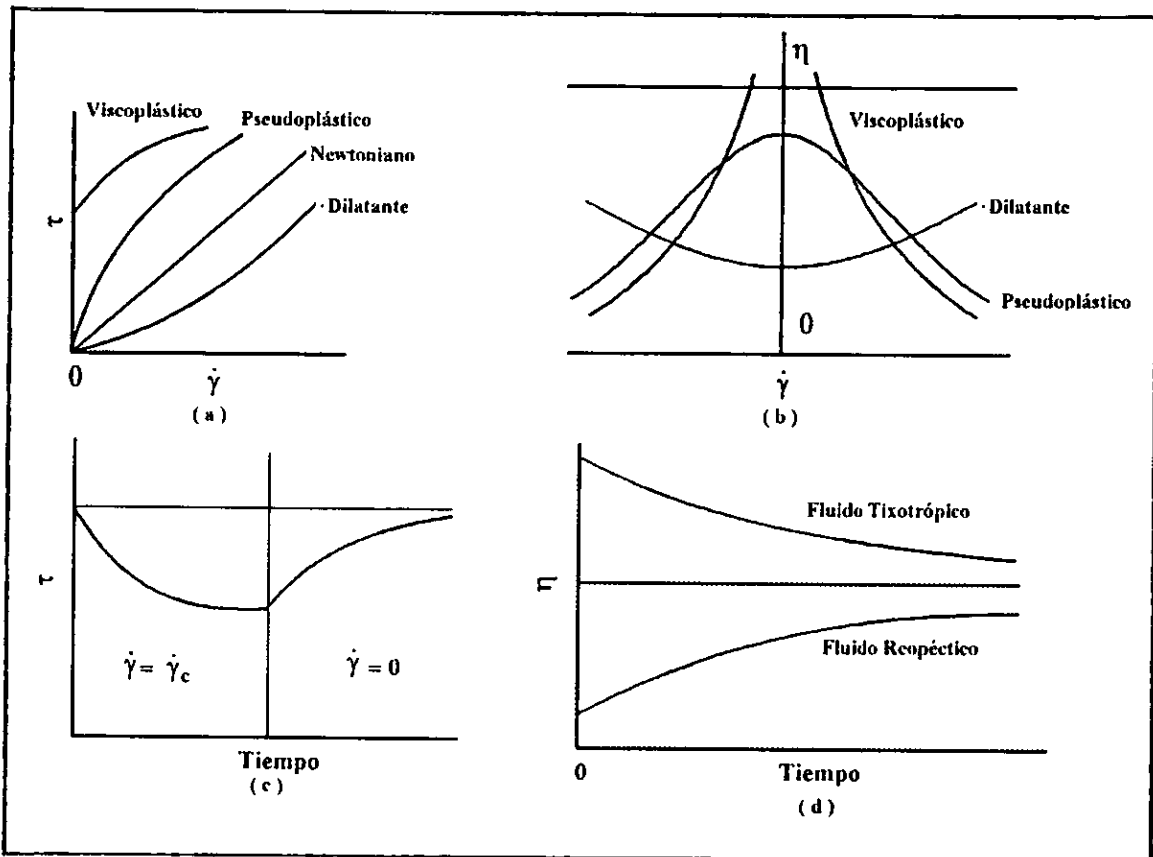


Figura 3.6 Clasificación reológica de los fluidos. Independientes del tiempo: (a) curva de flujo; (b) curvas de viscosidad; (c) comportamiento del fluido tixotrópico (simétrico); (d) materiales con estructuras dependientes del tiempo.

- 2) Fluidos dependientes del tiempo de deformación. En este tipo de fluidos, la estructura interna cambia cuando se somete a esfuerzos cortantes. Además, la viscosidad varía no únicamente con la velocidad de corte sino también con el tiempo. Considerando lo anterior, este tipo de fluidos se clasifica en:

- (a) Tixotrópicos: son aquellos en los que la viscosidad disminuye con el tiempo bajo condiciones de corte constante. El caso más simple es la tixotropía simétrica (figura 3.6c).
- (b) Reopéticos: este comportamiento es esencialmente el opuesto al de un fluido tixotrópico, la viscosidad del fluido se incrementa con el tiempo a velocidad de corte constante (figura 3.6d).

La tixotropía y la reopexia pueden ocurrir en combinación con alguno de los comportamientos de flujo previamente discutidos, o bien únicamente a ciertas velocidades de corte. El tiempo característico de estos comportamientos es extremadamente variable; algunos fluidos pueden alcanzar su valor final de viscosidad en pocos segundos, mientras que otros pueden requerir varios días.

3.4.3 Viscoelasticidad.

El comportamiento viscoelástico de los materiales se manifiesta en dos tipos de experimentos en estado transitorio. El primero de ellos se ilustra en la figura 3.7a. En este experimento, el material se somete a condiciones de corte simple constante, pero súbitamente se suspende la acción del corte, provocando que la relajación de esfuerzos sea instantánea para un material inelástico; sin embargo, si el material es viscoelástico, el esfuerzo no decae a cero inmediatamente. En el segundo experimento, el esfuerzo de corte se incrementa desde cero hasta un valor finito en forma instantánea, midiendo la deformación del material en función del tiempo (deformación lenta). La figura 3.7b muestra la curva de deformación continua para un material viscoelástico, el cual muestra una recuperación parcial, los fluidos viscoelásticos pueden exhibir una viscoelasticidad lineal o no lineal, dependiendo de la magnitud de la deformación.

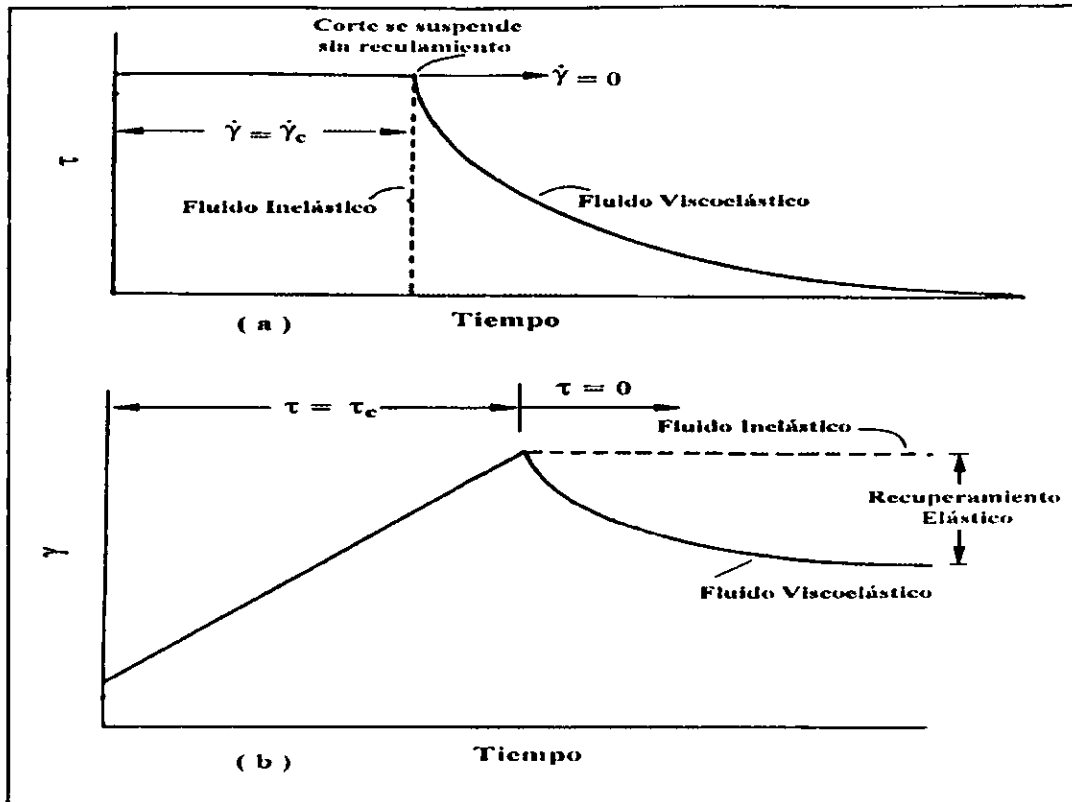


Figura 3.7 (a) Relajación de esfuerzos después de suspender la deformación de corte constante; (b) recuperación de la deformación después de eliminar el esfuerzo de corte constante.

3.4.4 Mediciones Reológicas.

En reología existe un gran número de experimentos diseñados para la caracterización de materiales. Dependiendo de la magnitud de la deformación aplicada, estos experimentos se pueden dividir en experimentos lineales y no lineales.

En los experimentos lineales se determina la respuesta de los materiales a pequeñas deformaciones (viscoelasticidad lineal). Los más importantes son la relajación de esfuerzos, oscilaciones sinusoidales y la deformación lenta. Este tipo de análisis provee una gran información acerca de la estructura de los materiales, ya que la deformación aplicada puede ser tan pequeña que no llega a destruir la estructura.

En los experimentos no lineales se determinan las propiedades reológicas de los materiales a grandes deformaciones (viscoelasticidad no lineal). Este tipo de experimentos proporciona información referente al comportamiento reológico de materiales cuando se

hacen fluir mediante esfuerzos de corte o por gradientes de presión, en este caso la estructura de los materiales es destruida, y en algunos casos, se generan otras estructuras por medio del corte. Algunos experimentos importantes consisten en la relajación de esfuerzos después del corte, barridos de velocidad de corte, barridos de esfuerzos e interrupción del corte.

La comparación de los resultados obtenidos en los experimentos lineales y no lineales puede proporcionar información valiosa sobre el grado de estructuramiento que posee un material. En este trabajo nos enfocaremos solamente a los experimentos lineales (viscoelástico).

3.4.5 Condiciones Experimentales en Reología

Las propiedades reológicas de los geles precursores de los materiales MCM sintetizados en este trabajo fueron medidas mediante un Reómetro RDS-II, usando una geometría cono-plato. El ángulo del cono fue 0.1 rad, y su diámetro de 2.5 cm. El transductor de sensibilidad fue 1-1000 g-cm. Para prevenir cambios en composición debidos a la evaporación del agua durante las mediciones, se colocó una cámara de humidificación conteniendo esponjas mojadas alrededor del dispositivo de cono y plato. Para mantener constante la temperatura de la medición, la cámara de humidificación contenía un refrigerante circulando a través de un dispositivo controlador de temperatura. Las mediciones dinámicas fueron hechas a niveles de amplitud de deformación en los que los módulos dinámicos eran independientes de la deformación. Para la determinación de las propiedades reológicas, las mediciones fueron realizadas en los geles precursores, es decir en los geles obtenidos al mezclar CTAB-TEOS-H₂O antes de ser filtrados para obtener el sólido final (ver sección 4.1.2).

3.5 REFERENCIAS

Azaroff, L. V. (1968) "ELEMENTS OF X-RAY CRYSTALLOGRAPHY", McGraw Hill.

Barret, E. P., Joyner, L. G. and Halenda P. H. (1951) *J. Amer. Chem. Soc.*, 373.

Beck, J. C.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, C. T.; Chu, W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. (1992), *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834.

Brunauer, S.; Emmet, P. H. and Teller, E. (1938), " The Adsorption of Gases in Multimolecular Layers"; *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319.

- Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. S. and Teller, E. (1940), *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723.
- Brunauer, S.; Mikhail, R. S. and Bodor, E. E. (1967), "Some Remarks About Capillary Condensation and Pore Structure Analysis"; *J. Colloid and Interface Sci.*, 25, 253-258.
- Cullity, B. D. (1956) "ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION", Addison-Wesley, Reading, Mass., capítulo 2.
- Darby, R.; (1976), "Viscoelastic Fluids", Marcel Dekker, Inc. USA..
- Dealy, J.M. (1982), "Rheometers for Molten Plastics", Ed. Van Nostrand Reinhold Company, N.Y.
- Delannay, F. and Delmon, B. (1995) "METHODS OF CATALYST CHARACTERIZATION AND OVERVIEW", (Cap.1), Characterization of Heterogeneous Catalyst, Edited by Francis Delaney, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel.
- Eischens, R. P. and Plislin, W. A.. (1958) *Adv. Catal.*, 10, 1.
- Fenelonov, V. B.; Romannikov, V. N. and Derevyankin, A. Y. (1999) "Mesoporo Size and Surface Area Calculations for Hexagonal Mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) Using Low-Angle XRD and Adsorption Data", *Microporous and Mesoporous Materials*, 28, 57-72.
- Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. (1982), "ADSORPTION, SURFACE AREA AND POROSITY", *Academic Press*, London, 2nd edn., p83.
- Guinier, A.. (1964) "THÉORIE ET TECHNIQUE DE LA RADIOCRISTALLOGRAPHIE", Dunod.
- Hall, C. E. (1966) "INTRODUCTION TO ELECTRON MICROSCOPY", McGraw-Hill, Nueva York, cap. 7.
- Harris, J. (1977) "Rheology and Non-Newtonian Flow",
- Imelik, B and Vedrine, J.C. "CATALYST CHARACTERIZATION, PHYSICAL TECHNIQUES FOR SOLID MATERIALS, FUNDAMENTAL AND APPLIED CATALYSIS".
- Innes, W. B. (1957) *Anal. Chem.* 29, 1069.
- Jacobs, P. A..(1977) "Carboniogenic Activity of Zeolites", Elsevier, Amsterdam, p. 33.
- Jenkins, R and Vries, J. L. de; "X-RAY POWDER DIFFRACTOMETRY", Philips, 2nd Edition.
- Karnaukhov, A. P.; Fenelenov, V. B.; Gavrilov, V. Y. (1989), *Pure Appl. Chem.*, 61, 1913.

- Kissinger, H. E. (1957) *Anal. Chem.*, 29; 1702.
- Langmuir, L. (1916), *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221.
- Lippens, B. C.; J. H. de Boer (1965) *J. Catal.*, 2, 319.
- Mc Clellan, A.L. and Hansberg, H.F. (1967) *J. Colloid and Interface Science*, 23, 577-599.
- Rathousky, J.; Zukal, A.; Franke, O.; Schulz-Ekloff, O. (1994), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 2821.
- Rathousky, J.; Zukal, A.; Franke, O.; Schulz-Ekloff, O. (1995), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91, 937.
- Rouffignac, E. (1986) " LA ADSORCIÓN Y LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE SOLIDOS CATALITICOS", Cap. 3, Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores, Series Científicas IMP.
- Sherrer, P. (1918) *Nach. Ges. Wiss. Gottingen*, 98.
- Tanabe, K. (1981), "CATALYSIS-SCIENCE AND TECHNOLOGY" (J. R. Anderson and M. Boudart. eds.), Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin.
- Thomas, G. and Goringe, M.J., " TRANSMISIÓN ELECTRON MICROSCOPY OF MATERIALS", A. Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons.
- Wheeler, A. (1955). "CATALYSIS", Vol. II., Rheinhold, New York, p118.
- Williams, D. B. & Carter C. B., TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY A TEXTBOOK FOR MATERIALS SCIENCE, Plenum Press, New York and London.

4. RESULTADOS

4.1 SINTESIS DE MCM-41

4.1.1 Síntesis Hidrotérmica

Los materiales MCM-41 fueron originalmente obtenidos en condiciones hidrotérmicas a partir de una solución de silicato de sodio (Aldrich, 14% NaOH y 27% SiO₂), la cual se mezcla con aluminato de sodio; se agrega en una solución diluida de ácido sulfúrico (Merck, 98%) con agitación vigorosa; entonces, una mezcla de 5.6 g. de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Aldrich, 99%) con 23.3 ml de agua desmineralizada es añadida, formándose una solución con apariencia lechosa. La cantidad de silicato de sodio fue ajustada para trabajar en el intervalo de relaciones molares: $0.2 [\text{SiO}_2 / \text{CTAB}] \leq 1.6$.

La solución se calienta en un autoclave a 140 °C por 48 horas, a presión autógena; posteriormente se filtra y se seca a temperatura ambiente. El sólido se calcina a 540 °C por 5 horas en una atmósfera de nitrógeno seguida de 1 hora de aire a la misma temperatura.

4.1.2 Síntesis a Temperatura Ambiente

La síntesis a temperatura ambiente fue realizada usando una cantidad mínima de reactivos: bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Aldrich 99%) como tensoactivo o agente moldeante, tetraetoxisilano (TEOS, Aldrich 98%) como fuente de silicio, e hidróxido de sodio (NaOH, Merck, 99%) para realizar la síntesis bajo condiciones de catálisis básica y agua desmineralizada para hidrolizar el TEOS, todos los reactivos fueron usados tal y como se recibieron.

El procedimiento de síntesis es el siguiente: se prepara inicialmente una solución acuosa de CTAB a la concentración deseada (de 10 a 25% en peso de CTAB), a la solución de CTAB se le agrega una solución NaOH y TEOS (relación molar [TEOS/NaOH] =2) preparada previamente hasta ajustar la relación molar [CTAB/TEOS] con la que se va a trabajar, todo lo anterior con agitación vigorosa a temperatura ambiente; el gel resultante se cubre y se mantiene bajo agitación (si es posible) durante 24 horas, luego se filtra y se seca. El tensoactivo se elimina en forma similar que en la síntesis hidrotérmica; El sólido se calcina a 540 °C por 5 horas en una atmósfera de nitrógeno seguida de 1 hora de aire a la misma temperatura.

Este trabajo se basa en una matriz de experimentos formada por la variación de la relación [TEOS/CTAB] en el eje Y, y de la variación de la concentración del CTAB en el eje X. Con esta matriz de experimentos se pretende explicar el porqué ha sido posible sintetizar por otros autores el material MCM-41 a distintas concentraciones de CTAB y relaciones Si/CTAB, y por ende conocer mejor el mecanismo de formación de este material.

La nomenclatura usada para la identificación de las muestras es la siguiente:

X MCM Y - Z

donde

X es la concentración en peso del CTAB

Y es la relación [CTAB/TEOS], y

Z puede representar otra variable (temperatura, relación [CTAB/NaOH],

etc.) según sea el caso, y

MCM se refiere a los materiales de este tipo.

4.2 CARACTERIZACION

4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Para propósitos comparativos los materiales mesoporosos fueron preparados bajo condiciones hidrotérmicas (a 140 °C), la forma tradicional, a una concentración de CTAB del 25% y una relación [SiO₂/NaOH = 2], variando las relaciones [CTAB/TEOS] de 0.3 a 3.3. Los difractogramas obtenidos se muestran en la figura 4.1.

La síntesis en condiciones hidrotérmicas presenta varias desventajas, tales como no poder obtener grandes cantidades del material, así como no poder seguir "in situ" el desarrollo de la síntesis, además de que es difícil el control que se puede tener sobre la síntesis, de ahí que un punto importante en este trabajo es la síntesis de los materiales mesoporosos MCM-41 a temperatura ambiente. A partir de aquí, todo se refiere a síntesis a temperatura ambiente.

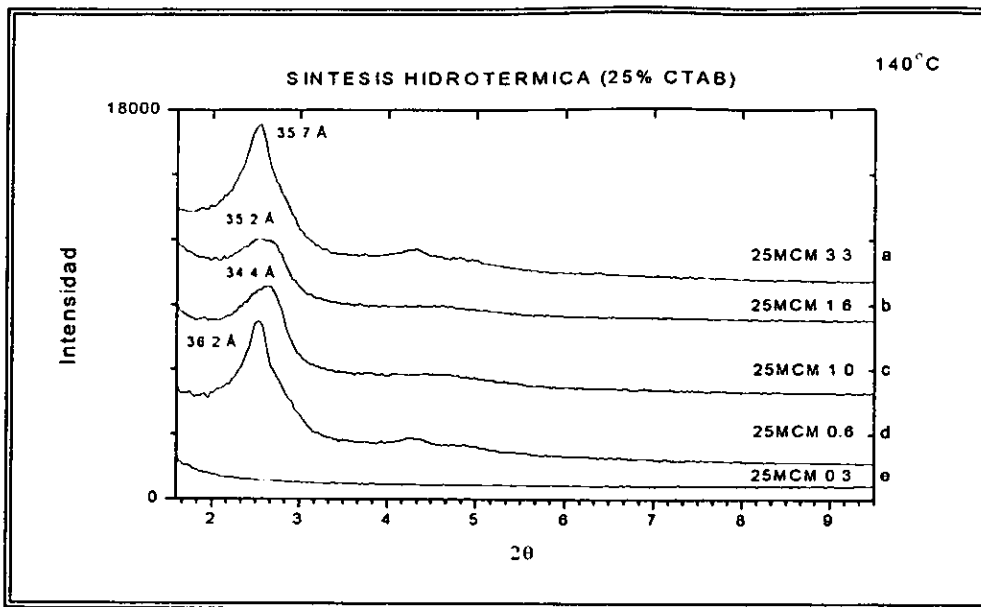


Figura 4.1 Síntesis en condiciones hidrotérmicas de MCM-41 a una concentración de CTAB del 25% (140 °C) y a distintas relaciones [CTAB/TEOS]. a) a la relación 3.3 se obtiene la fase MCM-41, a las relaciones b) 1.6 y c) 1.0 se obtiene una fase 'desordenada', pero para la relación d) 0.6 se obtiene nuevamente la fase MCM-41, y con la relación e) 0.3 no se obtiene fase alguna.

En la figura 4.2 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos de los materiales sintetizados a temperatura ambiente, usando las mismas relaciones de [CTAB/TEOS] que en el caso de los materiales obtenidos en condiciones hidrotérmicas. Se puede observar la similitud que existe entre los difractogramas obtenidos bajo condiciones hidrotérmicas (140 °C), y los obtenidos a temperatura ambiente (25 °C).

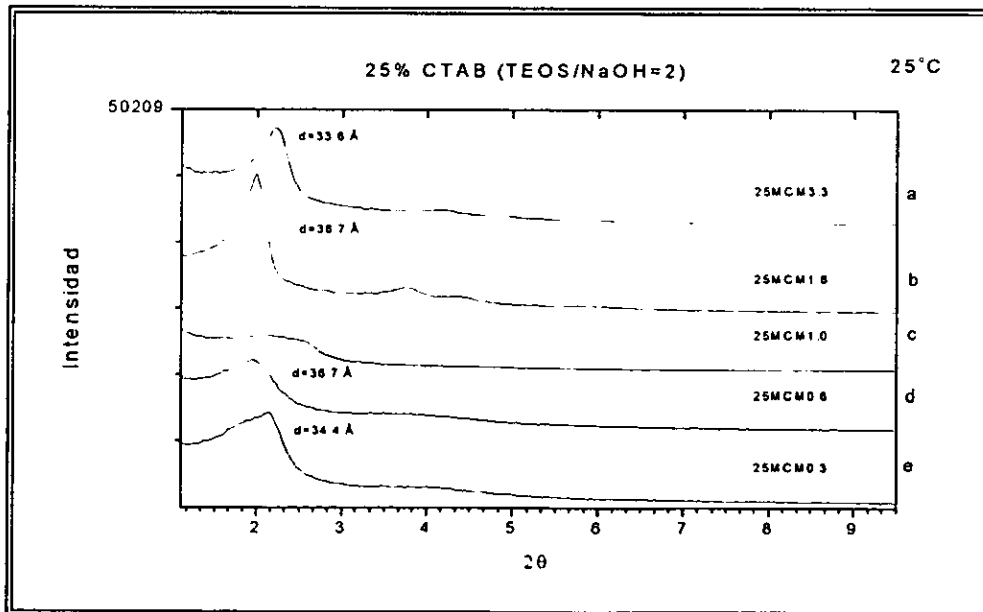


Figura 4.2 Síntesis a temperatura ambiente y a distintas relaciones [CTAB/TEOS]. A la relación a) 3.3 y b) 1.6 se presenta la fase MCM-41, a la relación c) 1.0 se presenta una fase de transición, y a las relaciones d) 0.6 y e) 0.3 se presenta la fase desordenada.

Con los resultados mostrados en la figura 4.2 se comprueba que es posible obtener a temperatura ambiente materiales con arreglos ordenados similares a los que se obtienen bajo condiciones hidrotérmicas (140 °C).

El siguiente paso consistió en obtener estos materiales a temperatura ambiente usando concentraciones de CTAB inferiores al 25% en peso. La figura 4.3 muestra los resultados de difracción de rayos X sobre la estructura periódica de poros de los materiales MCM-41 sintetizados a una concentración del 20% en peso de CTAB y distintas relaciones [CTAB/TEOS].

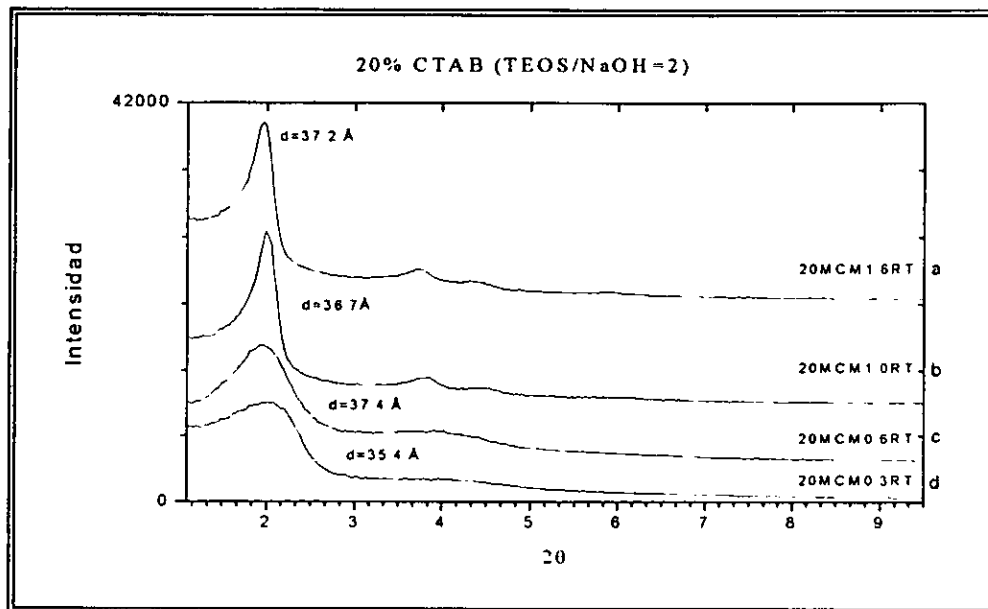


Figura 4.3 Síntesis realizadas a 20% en peso de CTAB, a distintas relaciones [CTAB/TEOS]: a) 1.6 y b) 1.0 se obtiene la fase MCM-41, mientras que a las relaciones c) 0.6 y d) 0.3 se presentan fases desordenadas.

Una vez comprobado que los materiales MCM-41 se pueden obtener a concentraciones menores al 25% de CTAB con la metodología propuesta en este trabajo se procedió a realizar síntesis a 15 y 10% de CTAB. Los resultados de difracción de rayos X se muestran en las figuras 4.4 y 4.5

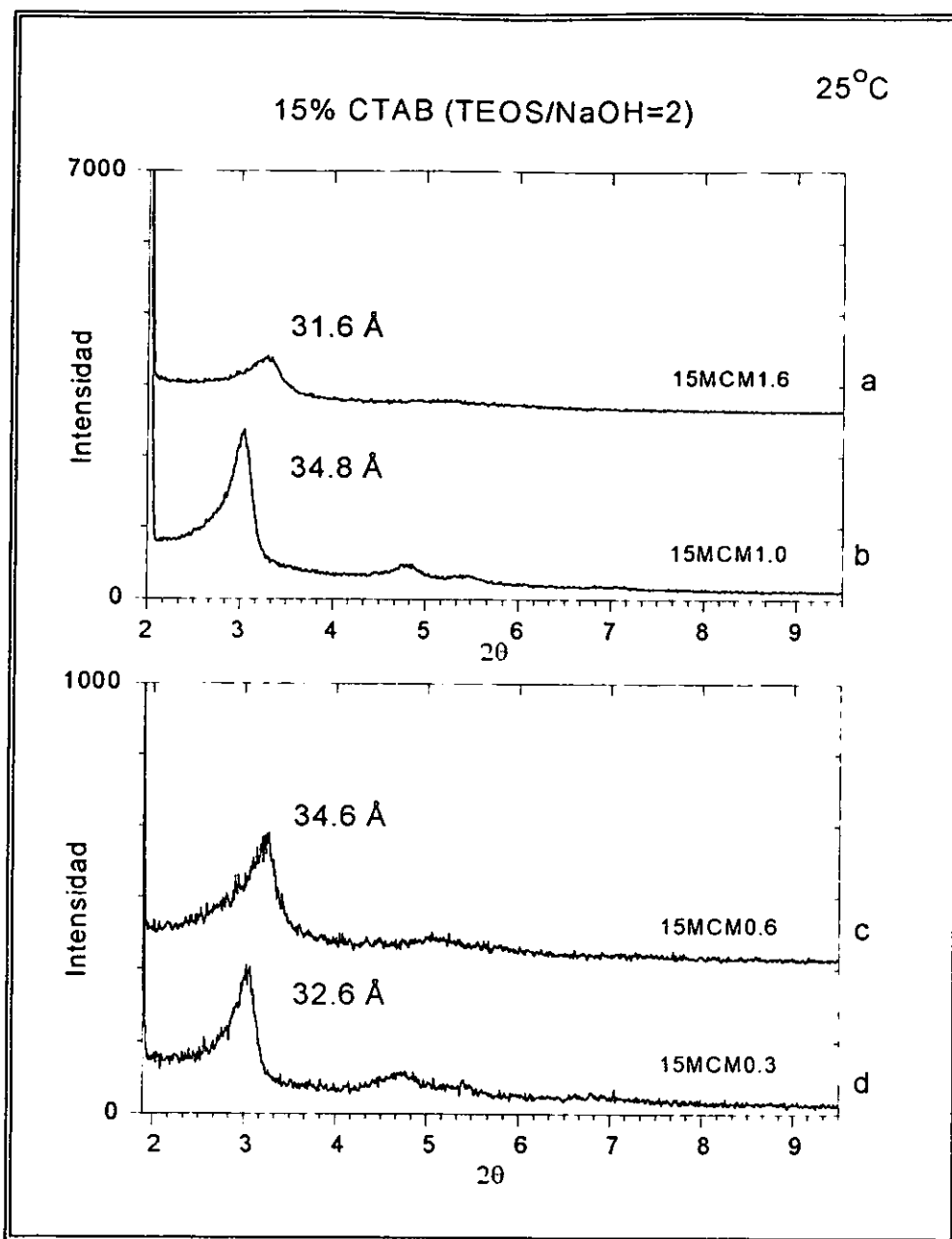


Figura 4.4 Síntesis realizadas a 15% en peso de CTAB a distintas relaciones [CTAB/TEOS]: a) 1.6 se empieza a formar la fase MCM-41, para b) 1.0, c) 0.6 y d) 0.3 se presentan la fase MCM-41.

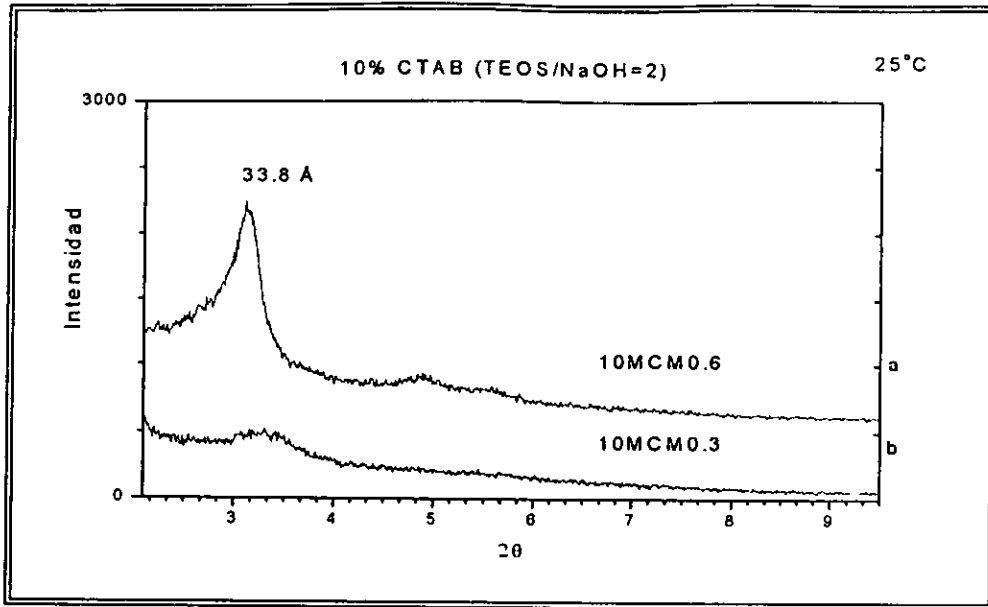
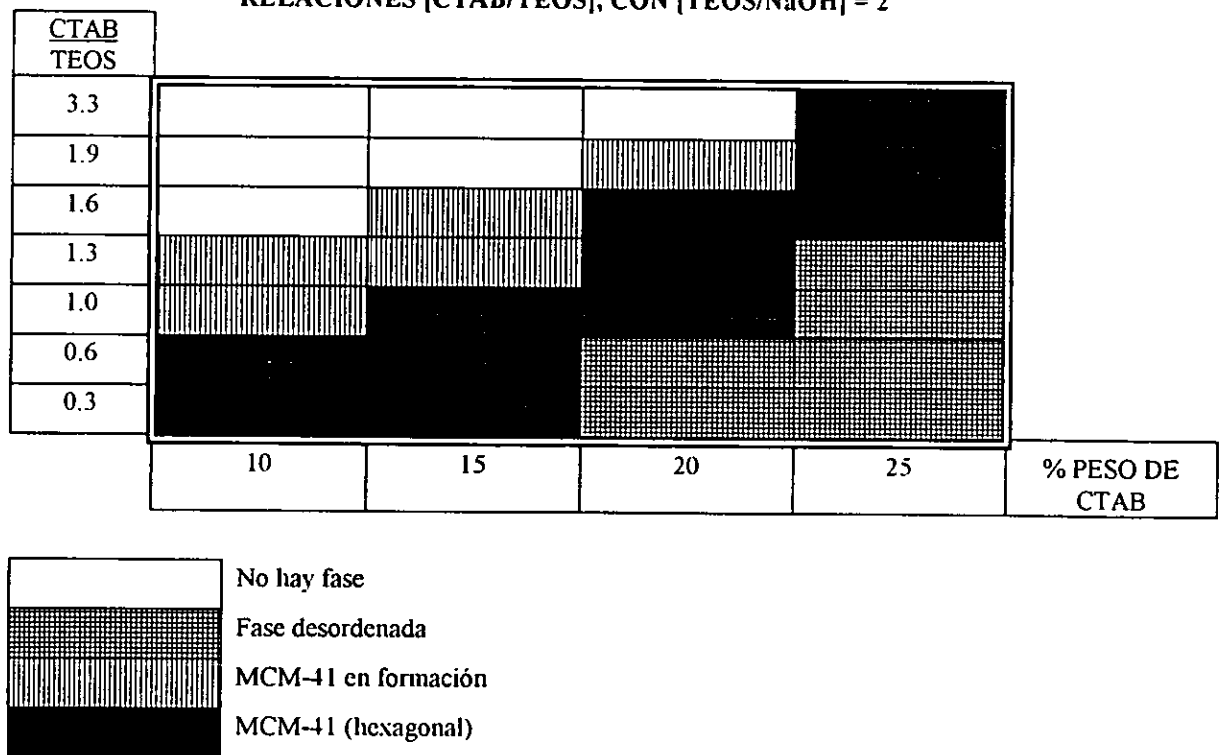


Figura 4.5 Síntesis realizadas a 10% en peso de CTAB, a distintas relaciones [CTAB/TEOS]: a) 0.6 se presenta la fase MCM-41 y a b) 0.3 ya no se presenta fase alguna.

Los resultados de las síntesis a temperatura ambiente (25 °C) a distintas concentraciones de CTAB y relaciones [CTAB/TEOS], con una relación [TEOS/NaOH] = 2, puede resumirse en el siguiente esquema:

ESQUEMA 1. SINTESIS DE MCM-41 A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE CTAB Y DISTINTAS RELACIONES [CTAB/TEOS], CON [TEOS/NaOH] = 2



En el esquema anterior se muestra una clara tendencia referente a la aparición de la fase MCM-41 conforme se reduce la concentración de CTAB. Esta tendencia permitió extrapolar algunos parámetros en la síntesis con el fin de obtener esta fase a concentración muy baja. En la figura 4.6 se muestra la fase MCM-41 obtenida con solo 1.8% de CTAB y una relación CTAB/TEOS de 0.12.

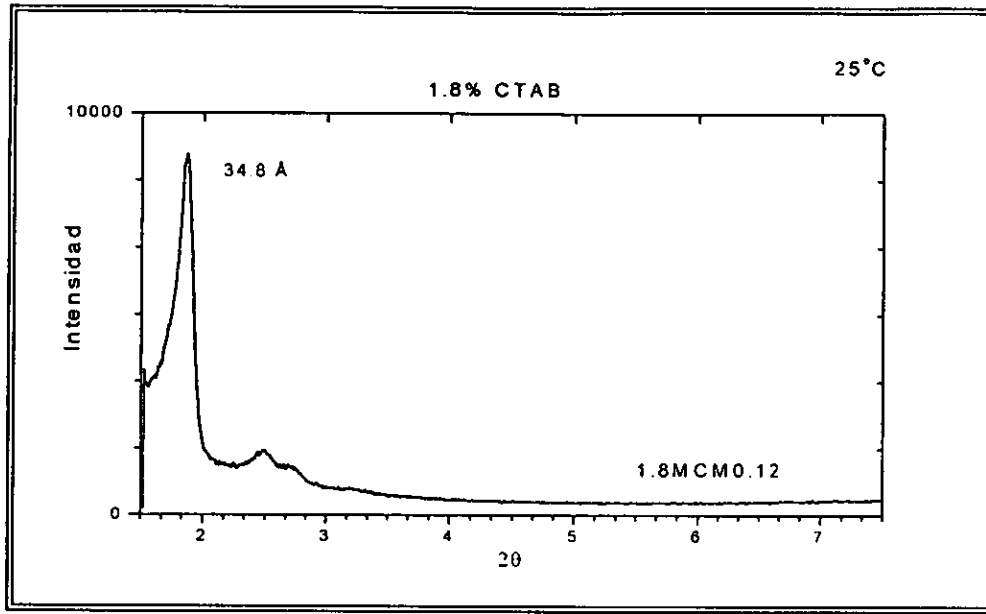


Figura 4.6 MCM-41 obtenida a sólo 1.8% de CTAB y una relación [CTAB/TEOS] de 0.12.

Hasta este punto las síntesis se hicieron manteniendo varios parámetros constantes: temperatura ambiente (25 °C), presión atmosférica, tiempo de formación de 24 horas, y relación TEOS/NaOH= 2. Básicamente se han encontrado dos fases: la MCM-41 y una desordenada. Lo anterior se puede comprobar al observar las imágenes de microscopía de alta resolución en la sección 4.2.2.

El primer factor de síntesis por revisar es el tiempo de formación de la fase MCM-41; en la figura 4.7 se muestran los difractogramas de rayos X para la muestra 25MCM1.6 (a 25 °C) que corresponde a la fase MCM-41 a distintos tiempos de formación. En los primeros 15 minutos no se aprecia la existencia de orden o la definición de alguna fase; a las 3 horas se empieza a formar la fase MCM-41 aunque todavía tiene una apariencia amorfa; a las 24 horas de haberse realizado la preparación se tienen la fase completamente formada y a tiempos más largos no hay cambios apreciables.

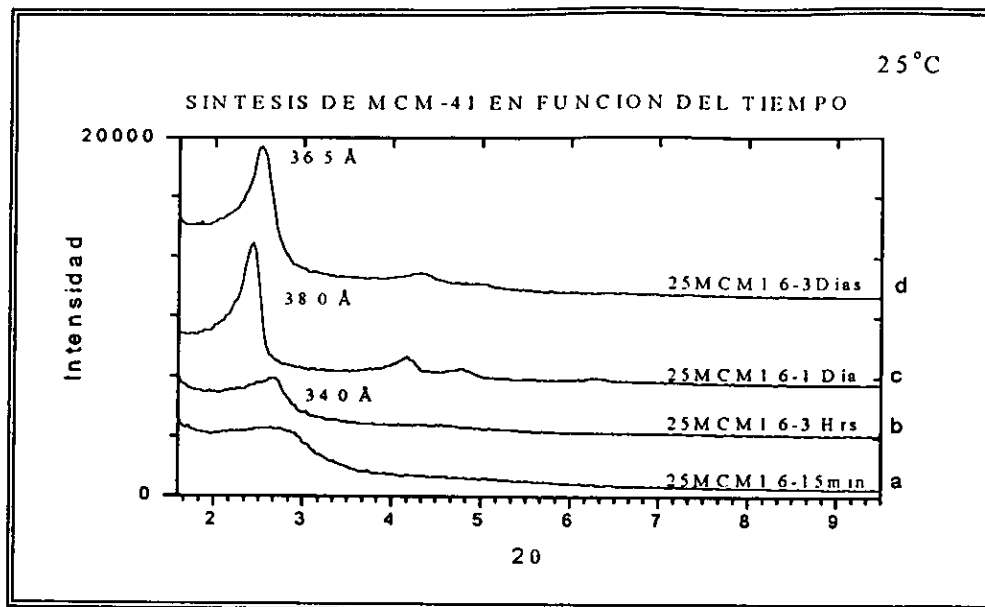


Figura 4.7 Efecto del tiempo de formación para la muestra 25MCM1.6 (MCM-41).
a) 15 minutos, b) 3 horas, c) 1 día y d) 3 días.

Para comprobar que la temperatura del punto de Kraft (25°C) no es un factor que afecta de manera importante los resultados en la formación de la fase MCM-41, se preparó una serie de muestras a las relaciones $[CTAB/TEOS] = 1.0$ y $[TEOS/NaOH] = 2$ pero a 40 °C, variando solo la concentración de CTAB. Los resultados de difracción de rayos X de esta serie se muestran en la figura 4.8, en primer lugar se comprueba la tendencia en la formación de la fase MCM-41, a la misma relación $[CTAB/TEOS]$ pero a menores concentraciones de CTAB aparece la fase MCM-41; y en segundo lugar los mismos resultados que se obtienen a 25 °C (debajo de la temperatura de Kraft) se obtienen a 40 °C (temperatura superior a la temperatura de Kraft). Lo anterior demuestra que no es necesario estar arriba de la temperatura de Kraft para obtener la fase MCM-41.

Hasta este punto todas las síntesis se habían realizado a una relación constante de $[TEOS/NaOH] = 2$. Para estudiar el efecto del NaOH en la formación de los materiales mesoporosos se varió la relación $[TEOS/NaOH]$ para las muestras 25MCM0.6 (fase desordenada) y 25MCM1.6 (fase MCM-41), los resultados se muestran en la figura 4.9. Para la fase MCM-41 se aprecia claramente que un cambio en la relación $[TEOS/NaOH]$ destruye el orden que se tiene (figura 4.9e) y provoca la aparición de fases desordenadas (figura 4.9d y f); para el caso de la fase desordenada (muestra 25MCM0.6, figura 4.9b) el cambio en la relación $[TEOS/NaOH]$ no nos da necesariamente una fase ordenada, es decir seguimos teniendo fases desordenadas (figuras 4.9 a y c). De lo anterior se puede ver que

la obtención de una fase ordenada (MCM-41) depende no sólo del pH (como consecuencia de variar relación [TEOS/NaOH]) sino de la relación [CTAB/TEOS] a la concentración de CTAB en que se prepare la muestra (esquema 1) por efecto de la interacción de cargas entre los iones silicato cargados negativamente (provenientes del tetraetoxisilano) y la carga positiva en la cabeza del tensoactivo.

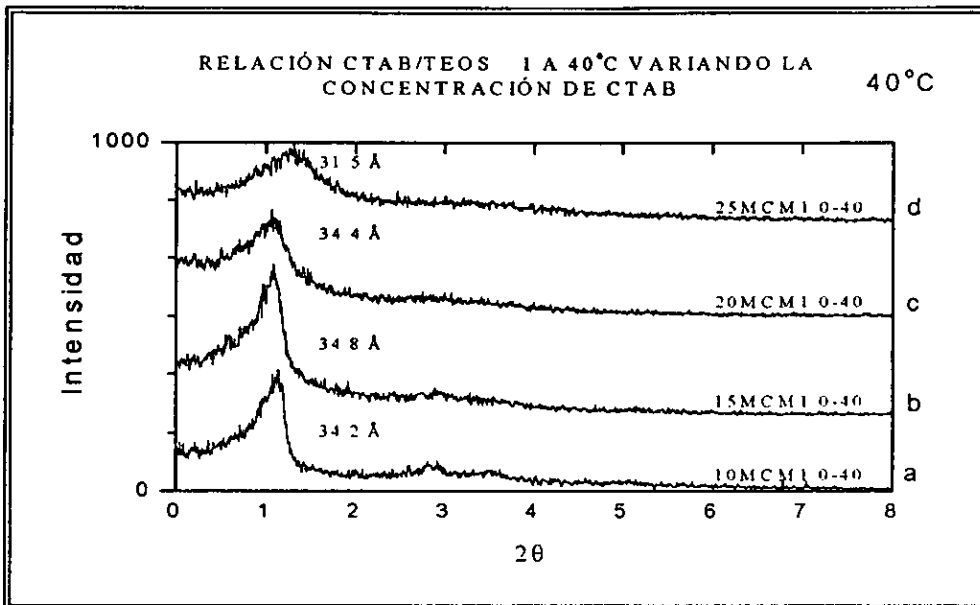


Figura 4.8 Variación de la concentración de CTAB a 40 °C: a) 10% de CTAB, b) 15% de CTAB, c) 20% de CTAB y d) 25% de CTAB. A una relación [CTAB/TEOS] = 2.

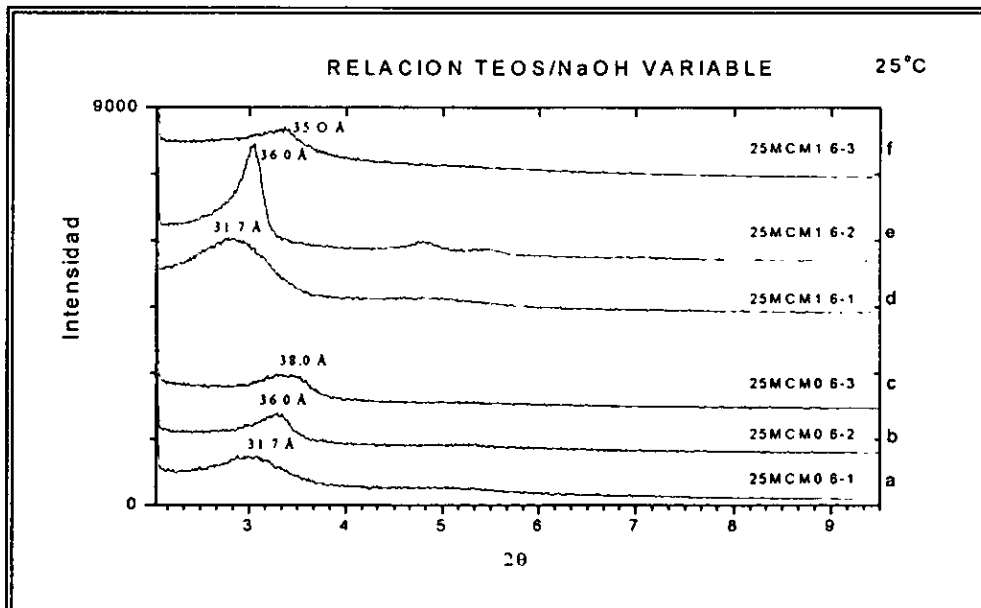


Figura 4.9 Efecto de la relación [TEOS/NaOH] en la formación de la muestra 25MCM0.6 (desordenada): a) relación [TEOS/NaOH] =1, b) [TEOS/NaOH] =2 y c) [TEOS/NaOH] =3. Y de la muestra 25MCM1.6 (ordenada o MCM-41): d) relación [TEOS/NaOH] =1, e) [TEOS/NaOH] =2 y f) [TEOS/NaOH] =3.

En base de los resultados anteriores se elaboró una serie de muestras al 25% en peso de CTAB, manteniendo constante la cantidad de NaOH para tener una relación constante de $[CTAB/NaOH] = 2$, y variando la relación $[CTAB/TEOS]$; a diferencia de los resultados mostrados en la figura 4.2 la relación $[TEOS/NaOH]$ es variable. Los resultados se muestran en la figura 4.10, se puede apreciar que conforme disminuye la relación $[CTAB/TEOS]$, es decir se aumenta la cantidad de TEOS, la distancia interplanar aumenta, aunque disminuye la definición de los picos de difracción.

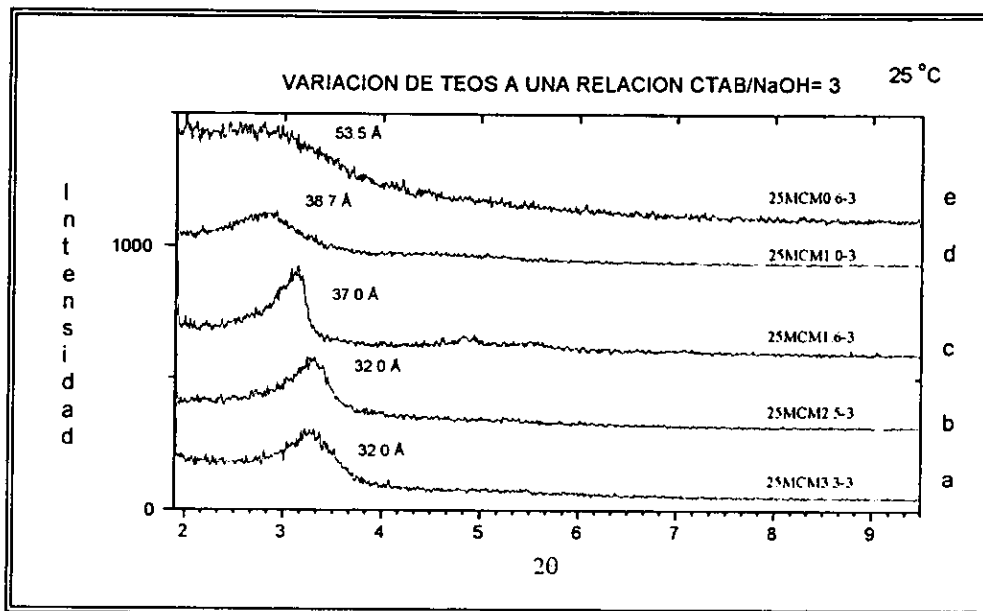


Figura 4.10 Formación de MCM-41 al 25% de CTAB y una relación $[CTAB/NaOH] = 2$, variando sólo la relación $[CTAB/TEOS]$, a) relación $[CTAB/TEOS] = 3.3$, b) $[CTAB/TEOS] = 2.5$, c) $[CTAB/TEOS] = 1.6$, d) $[CTAB/TEOS] = 1.0$ y e) $[CTAB/TEOS] = 0.6$.

Otro factor que se estudió fue la posible influencia del tipo de solución (ácida o básica) a partir de la cual se forma el gel de reacción en la formación de los materiales mesoporosos. En la Figura 4.11a se muestra la preparación de la fase MCM-41 en una solución básica (solución de NaOH) y en la figura 4.11b se presenta la síntesis en medio ácido (solución de HCl). En esta figura se puede apreciar que la síntesis de la fase MCM-41 se favorece más en medio básico que en medio ácido.

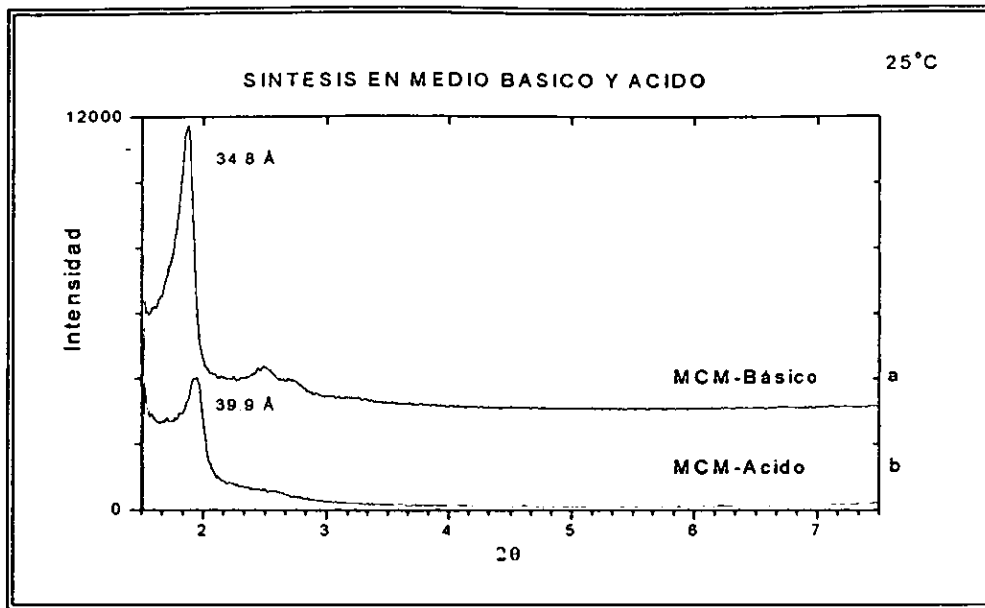


Figura 4.11 Síntesis de la fase MCM-41 en a) medio básico y b) medio ácido.

4.2.2 Microscopía Electrónica de Alta Resolución

En la figura 4.12 se muestra la fotomicrografía de la muestra 25MCM3.3-140 °C, que el material MCM-41 preparado en condiciones hidrotérmicas, en esta imagen se puede ver el arreglo hexagonal de poros característico de este material, aunque también presenta algunas zonas amorfas. Esta imagen también muestra zonas más oscuras, esta diferencia de contraste se puede atribuir a defectos del material o a irregularidades en la superficie de la muestra.

La síntesis hidrotérmica es el método más común para sintetizar el material MCM-41, uno de los problemas que presenta este método es que también se obtienen otras fases en la misma muestra. La fotomicrografía que se presenta en la figura 4.13 (muestra 25MCM3.3-140 °C) se ven otras dos fases, en primer plano se ve la fase laminar y en segundo plano se ve la llamada fase de "huella digital".

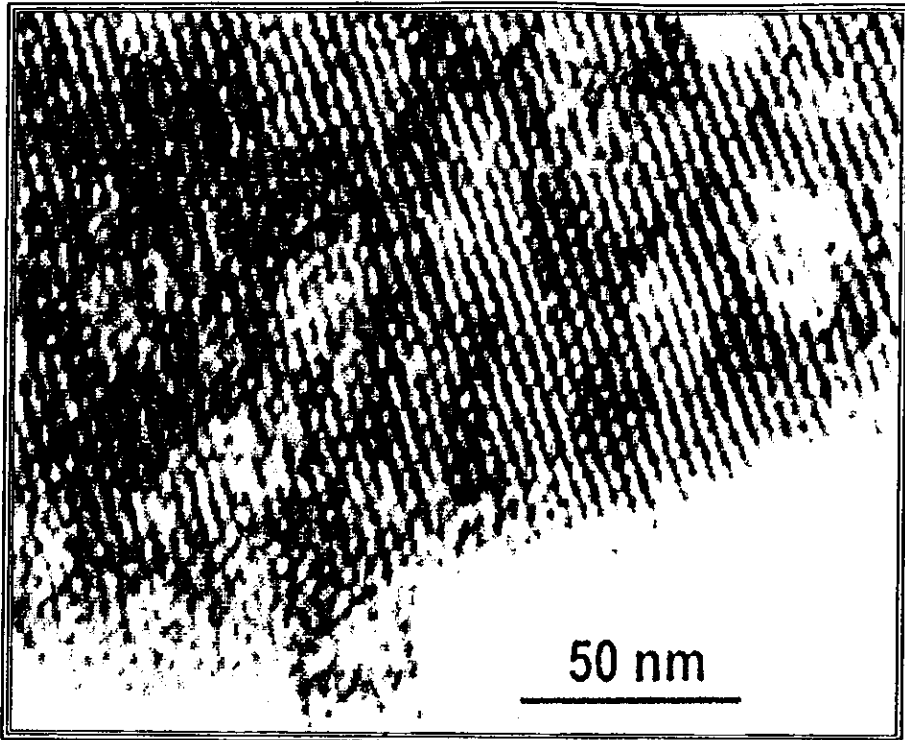


Figura 4.12 MCM-41 sintetizado en condiciones hidrotérmicas (muestra 25MCM3.3 - 140 °C), presenta el característico arreglo hexagonal de poros, pero también algunas zonas amorfas.



Figura 4.13 Fase laminar y "huella digital" en la muestra 25MCM3.3 - 140°C preparada en condiciones hidrotérmicas

En la figura 4.14 se presenta la imagen de alta resolución de la muestra 25MCM1.6-25 la cual corresponde a la fase MCM-41. Esta fase presenta un arreglo hexagonal de poros con tamaños promedio de poro 33.6 Å y grosores de pared de aproximadamente 15 Å.

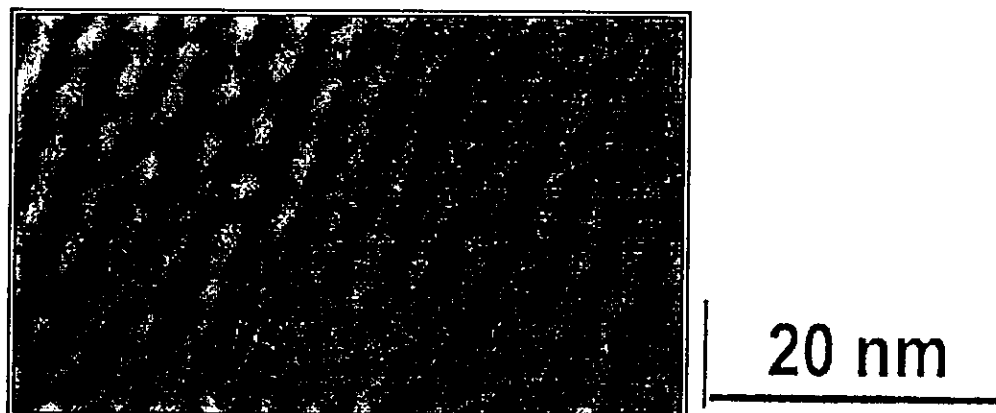


Figura 4.14 Se muestra el arreglo hexagonal de poros de la fase MCM-41 (muestra 25MCM1.6 a 25°C)

En la figura 4.15 se presenta la imagen de alta resolución de la muestra 25MCM0.6 (a 25 °C) la cual corresponde a una fase desordenada, donde se ve una muestra con poros y canales definidos pero sin orden a largo alcance.

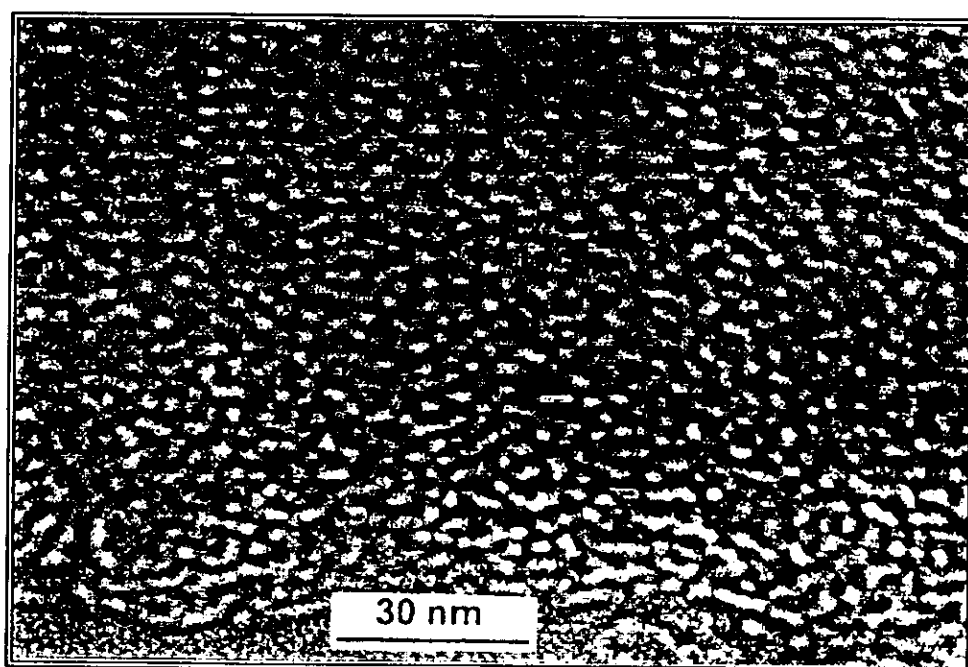


Figura 4.15 Se aprecian los poros y canales de la fase desordenada (muestra 25MCM0.6 a 25°C)

4.2.3 Propiedades Texturales

Las isothermas adsorción-desorción características de los materiales obtenidos se muestran en la figura 4.16.

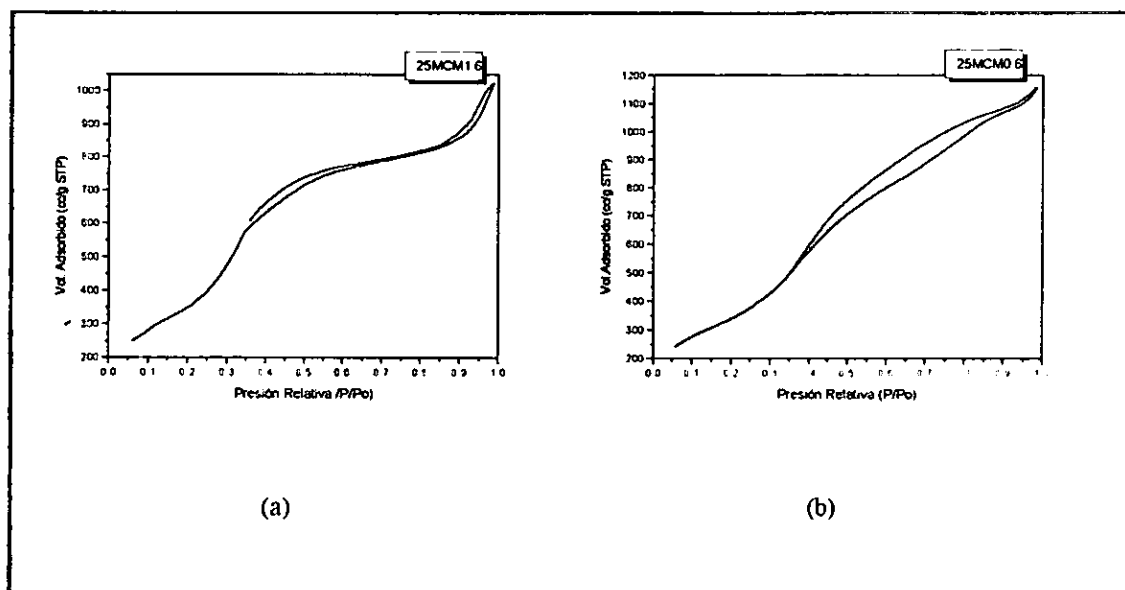


Figura 4.16 Isothermas adsorción-desorción para las muestras: (a) 25MCM1.6, fase MCM-41 y (b) 25MCM0.6, fase desordenada

El área específica, diámetro de poro y el volumen de poro fueron calculados con el método BET y el método BJH. Los resultados comparativos se muestran en la Tabla 4.1.

TABLA 4.1 RESUMEN DE PROPIEDADES TEXTURALES POR BJH Y BET

	d_{100} (DRX) A	Area específica (BET) m^2/g	Volumen de poro (BET) cc/g	Diámetro de poro (BET) A	Area específica (BJH) m^2/g	Volumen de poro (BJH) cc/g	Diámetro de poro (BJH) A
25MCM3.3-140	36.4	873	1.04	47	1266	1.17	37
25MCM3.3	33.5	1325	1.26	38	1858	1.37	30
25MCM1.6	36.7	1288	1.55	48	2043	1.65	33
25MCM0.6	36.7	1257	1.76	56	2055	1.85	36
25MCM0.3	34.4	1225	1.04	34	1840	1.13	25
20MCM1.6	37.1	1269	1.57	49	2036	1.67	32
20MCM1.0	36.1	1283	1.26	39	2011	1.37	27
20MCM0.6	37.4	1217	1.77	58	1897	1.85	39
20MCM0.3	35.4	1261	1.11	35	1883	1.21	26
1.8MCM0.12	34.8	1179	0.77	26	1593	0.92	23

La disparidad de los resultados al comparar los dos métodos (BJH y BET) se debe a las distintas consideraciones físicas que se hacen en cada uno de ellos. Además, normalmente estos métodos dan áreas específicas, volúmenes de poro y diámetros de poro promedios, es decir promedian los valores obtenidos desde los microporos hasta los macroporos pasando por los mesoporos.

La principal ventaja del método BJH es que da una distribución de los diámetros de poro confiable. En la Figura 4.17 se muestran las distribuciones de diámetro de poro para la fase MCM-41 (muestra 25MCM1.6) y la fase desordenada (muestra 25MCM0.6), se puede apreciar en ambas figuras un pico principal en el intervalo de 20 a 40 Å que corresponde a los mesoporos. En la fig. 4.17b se observa una "hombro" después de los 40 Å, debido a que esta muestra es la fase desordenada y, por lo tanto, presenta una distribución de tamaños de poro más amplia.

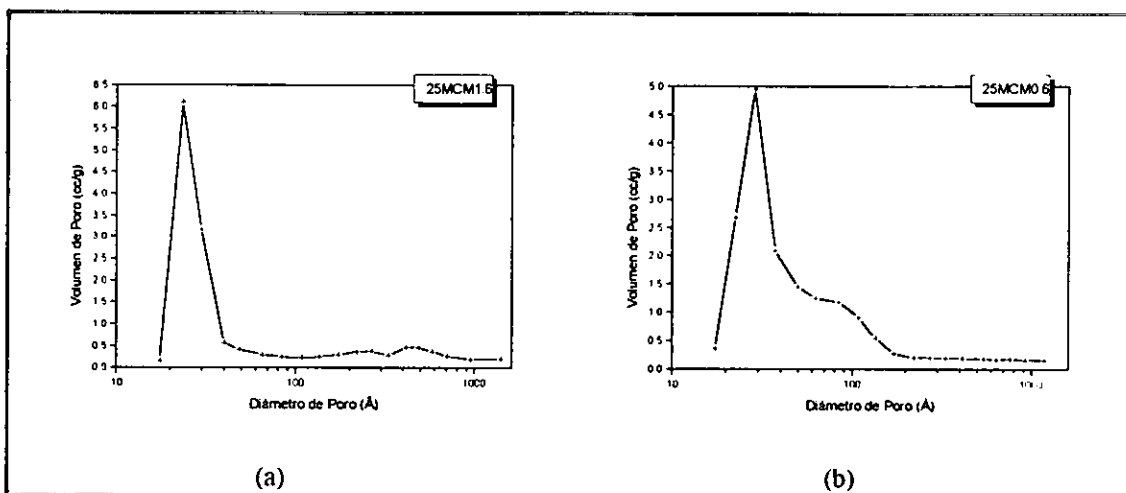


Figura 4.17 Distribuciones de diámetro de poro para las muestras: (a) 25MCM1.6, fase MCM-41, y (b) 25MCM0.6, fase desordenada.

Debido a las limitaciones para los cálculos de otros parámetros que presentan los métodos BET y BJH, fue necesario la introducción de un nuevo método, el método de isothermas de referencia para mesofases hexagonales, para el cálculo de las propiedades texturales de los sólidos mesoporosos. Este método fue presentado en la sección 3.3.3 y se auxilia de algunos valores de BET y BJH (los más confiables). Una vista más amplia de las propiedades texturales de los sólidos mesoporosos obtenidos en este trabajo se presenta en la tabla 4.2.

TABLA 4.2 PROPIEDADES TEXTURALES POR EL METODO DE ISOTERMAS DE REFERENCIA PARA MESOFASES HEXAGONALES

Muestra	d_{100}^a Å	a_0^b Å	A_{ext}^c m ² /g	A_{Me}^d m ² /g	A_{Σ}^e m ² /g	V_{Me}^f cm ³ /g	ϵ_{Me}^g	d_v^h Å	de^i Å	h_w^j Å	A_{ext}^k m ² /g	A_{Me}^l m ² /g
25MCM3.3-140	36.4	42	87	1096	1183	0.72	0.61	26	28.4	13.6	168	1014
25MCM3.3	33.5	38.7	136	1189	1325	0.80	0.64	27	27	11.7	153	1172
25MCM1.6	36.7	42.4	130	1158	1288	0.90	0.66	31	31	11.4	127	1161
25MCM0.6	36.7	42.4	406	851	1257	0.82	0.64	38	30	12.4	164	1093
25MCM0.3	34.4	39.7	31	1194	1225	0.75	0.62	25	27	12.7	127	1098
20MCM1.6	37.1	42.8	155	1114	1269	0.84	0.65	30	31	11.8	171	1098
20MCM1.0	36.1	41.7	76	1207	1283	0.83	0.65	27	30	11.7	169	1114
20MCM0.6	37.4	43.2	405	812	1217	0.87	0.66	43	31	12.2	105	1112
20MCM0.3	35.4	40.9	34	1227	1261	0.79	0.63	26	28	12.9	157	1104
1.8MCM0.12	34.8	40.2	91	1088	1179	0.56	0.55	21	24	16.2	265	914

^a obtenida de DRX

^b ec. 3.9

^c calculado por BJH para poros mayores a los 45 Å.

^d ec. 3.18

^e $A_{BET} = A_{\Sigma}$

^f calculado por BET para poros menores a 45 Å.

^g ec. 3.14

^h ec. 3.11 para $d_{Me} = d_v$

ⁱ ec. 3.13 $d_{Me} = de$

^j ec. 3.10 para $d_{Me} = de$

^k ec. 3.27

^l ec. 3.27a

El método de isotermas de referencia para sistemas hexagonales nos permite obtener el grosor de pared entre poros, h_w , parámetro que no podemos obtener por los métodos BET y BJH, además de distingue entre el área total de la muestra, A_{Σ} , y el área de los poros A_{Me} . Este método nos permite calcular el área total y el área de los mesoporos a partir de dos ecuaciones distintas, la poca diferencia que se puede ver en los resultados obtenidos por estas dos ecuaciones nos habla de lo confiable y consistente de este método.

4.2.4 Propiedades Reológicas

Las muestras estudiadas (geles) corresponden a una concentración del 25% en peso de CTAB y con relaciones [CTAB/TEOS] en el intervalo de 1.0 a 3.3 (esquema 1). Estas muestras fueron observadas a través de polarizadores cruzados; el sistema es isotrópico antes de ser perturbado, es decir, no dispersa la luz. Al introducir una varilla de vidrio dentro del recipiente que contiene a la muestra y hacerla girar, se observa que el sistema presenta birrefringencia, también se observó que el material tiende a subir por la varilla debido a esfuerzos normales. Estos dos fenómenos se han observado en soluciones de micelas elongadas gigantes (Soltero, 1995, cap. 2B).

Con el objeto de medir la zona viscoelástica lineal, se realizaron barridos de deformación a una frecuencia de 10 rad/s y una temperatura de 25°C. En la figura 4.18 se observa que la zona viscoelástica se incrementa conforme aumenta la relación de [CTAB/TEOS], para una relación [CTAB/TEOS] = 1, la zona viscoelástica se limita a valores de γ menores a 8%, mientras que para las relaciones de 1.6 y 3.3 las zonas aumentan a 10 y 50% respectivamente.

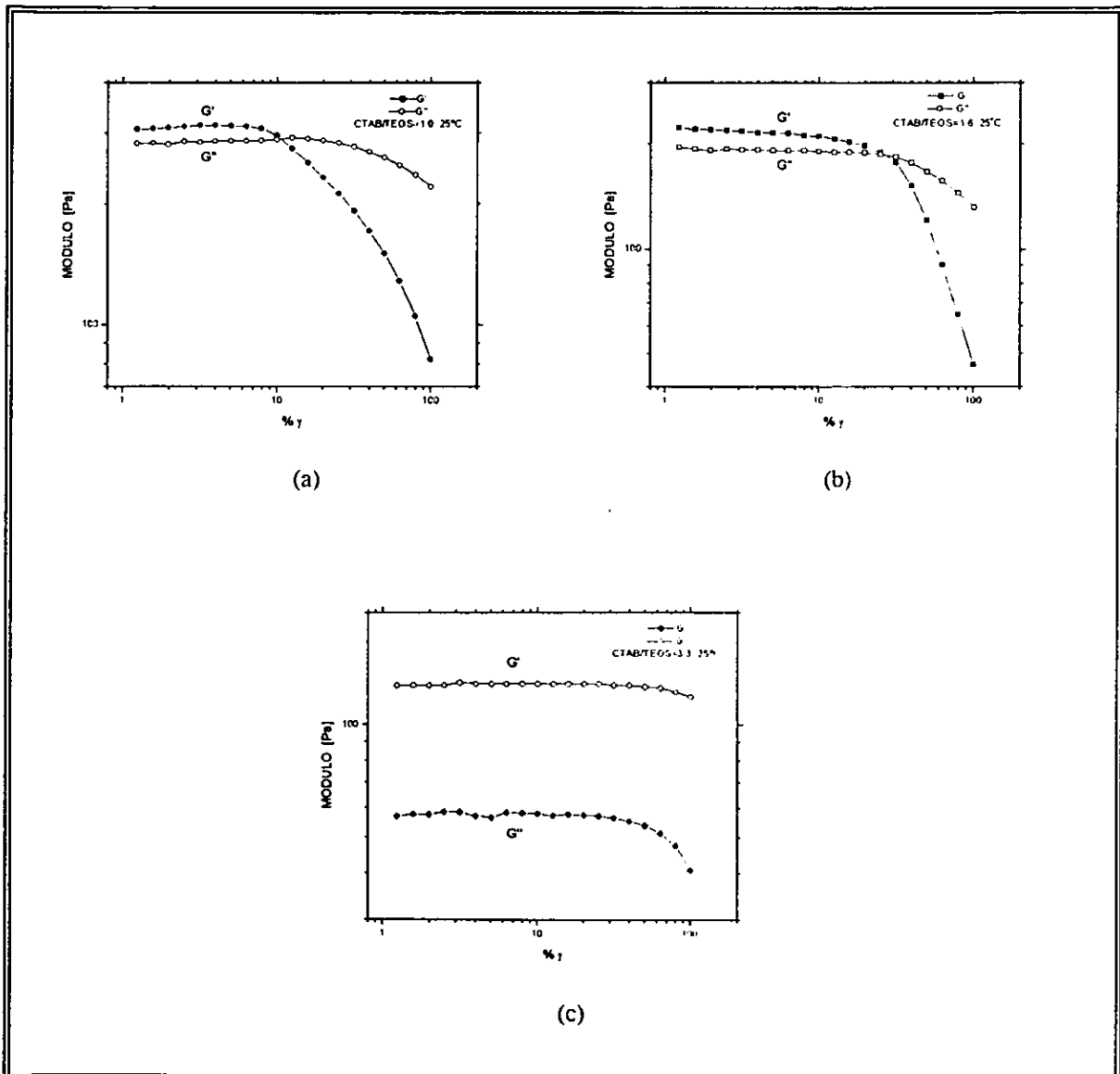


Figura 4.18 Valores de los módulos elástico G' y viscoso G'' como una función de la deformación para la muestra a) [CTAB/TEOS] = 1.0, b) [CTAB/TEOS] = 1.6 y c) [CTAB/TEOS] = 3.3 medidos a una temperatura de 25 °C.

Es también evidente que conforme se incrementa la relación de [CTAB/TEOS], el módulo elástico (G') se hace mayor que el módulo viscoso (G''), esto indica que el comportamiento elástico de la estructura obtenida aumenta con la relación [CTAB/TEOS].

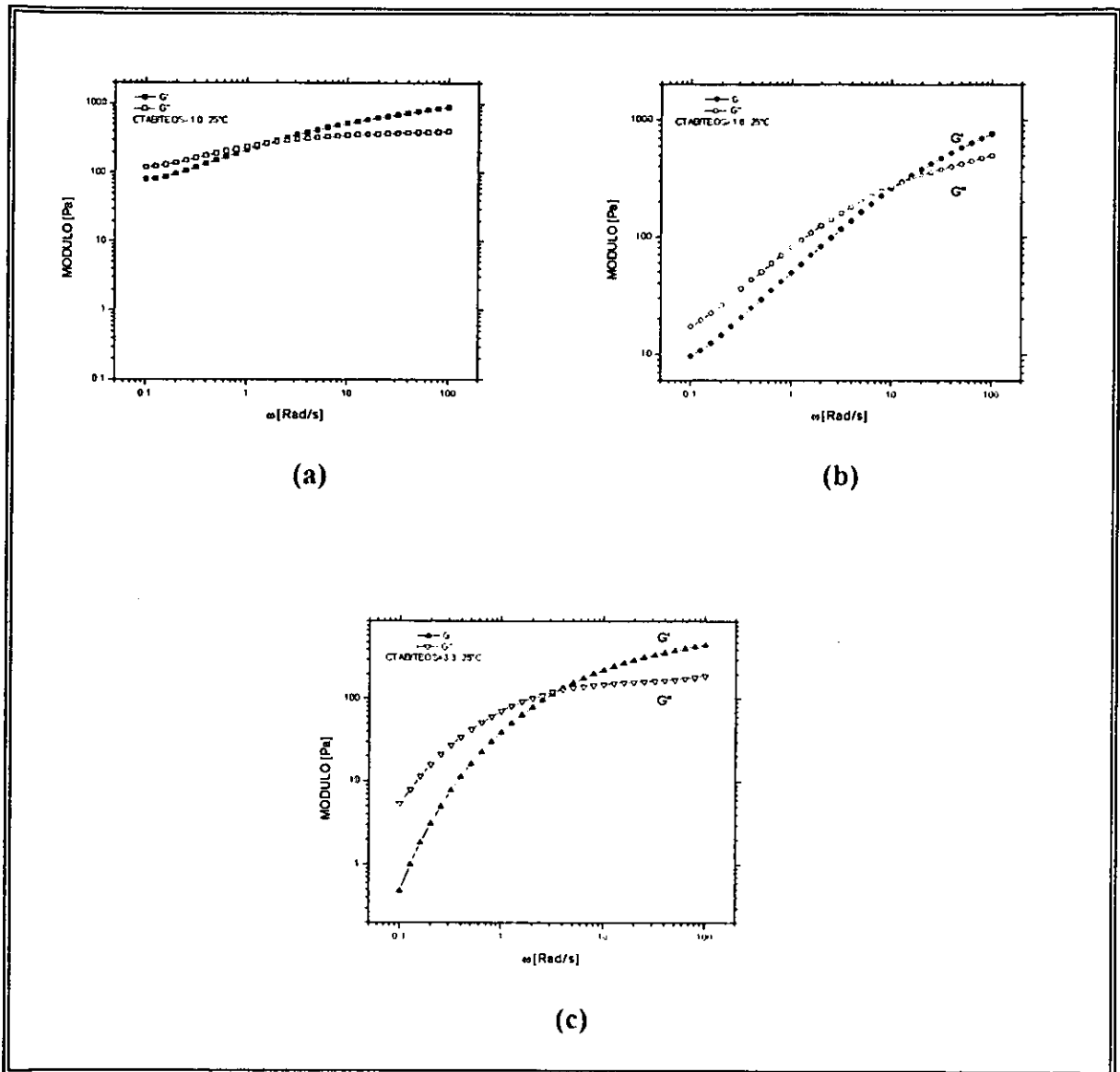


Figura 4.19 Los módulos G' y G'' como una función de la frecuencia para las muestras con relación. a) [CTAB/TEOS] = 1.0, b) [CTAB/TEOS] = 1.6 y c) [CTAB/TEOS] = 3.3, obtenidos a una temperatura de 25 °C.

También se realizaron barridos de frecuencia en la zona lineal viscoelástica, para las relaciones de [CTAB/TEOS] de 1.0, 1.6 y 3.3. En la figura 4.19a se muestran los módulos elástico (G') y viscoso (G'') para la relación [CTAB/TEOS] de 1.0 como una función de la

frecuencia y una deformación de 5% a una temperatura de 25 °C. Aquí se observa que los módulos aumentan con la frecuencia hasta alrededor de 3 rad/s. A frecuencias más elevadas los módulos se hacen prácticamente independientes de la frecuencia.

Para una relación de [CTAB/TEOS] de 1.6 se observa que el sistema presenta un aumento en el comportamiento viscoelástico, ya que, los módulos exhiben un aumento en aproximadamente dos décadas en el intervalo de frecuencias estudiadas. Es evidente en esta figura que en la zona terminal el módulo viscoso es mayor que el módulo elástico, lo cual indica un comportamiento predominantemente elástico, a frecuencias más elevadas los módulos se cruzan en una frecuencia (ω_c) de 20 rad/s, indicando que el material es más elástico que viscoso a altas frecuencias. Este cruce está relacionado con el tiempo de relajación principal del sistema, dado por $\tau_r = 1 / \omega_c$ (Deal y Wissbran, 1990)

En la figura 4.19b se muestran G' y G'' para una relación de [CTAB/TEOS] = 3.3, es claro que el comportamiento viscoelástico también aumenta, se observa que la frecuencia de cruce de los módulos (ω_c) se desplaza a valores más bajos, esto indica que el tiempo característico principal del sistema aumenta con la relación [CTAB/TEOS].

En la figura 4.20 se presenta el efecto del envejecimiento de las muestras sobre las propiedades reológicas. Es evidente que el comportamiento reológico de la muestra cambia con el tiempo, es claro que el efecto es más marcado para las muestras con mayor cantidad de TEOS (menor relación [CTAB/TEOS]).

Se observa que la muestra con relación [CTAB/TEOS] = 1 envejecida un día (figura 4.20b) presenta un incrementado de G' en alrededor de 1 década, en comparación a la muestra fresca (recién preparada, figura 4.20a). Lo que confirma que el sistema necesita de al menos un día para estabilizarse

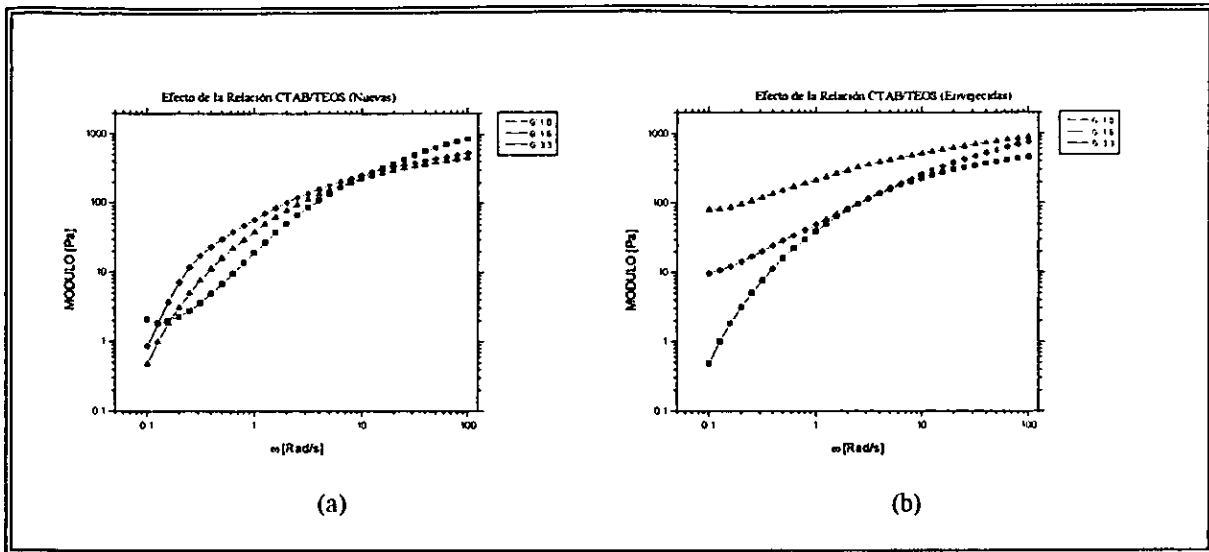


Figura 4.20 Efecto del añejamiento sobre las propiedades reológicas del sistema a distintas relaciones [CTAB/TEOS]. a) muestras nuevas y b) muestras envejecidas (al 25% de CTAB) obtenidas a 25 °C.

5. DISCUSION DE RESULTADOS

5.1 Difracción de Rayos X

En la figura 4.1 se presentaron los difractogramas de los materiales MCM-41 sintetizados en condiciones hidrotérmicas, es decir en una autoclave cerrada a 140 °C. Este método de síntesis es el más utilizado hasta el momento, una de sus ventajas es que las condiciones de presión y temperatura empleadas permiten la fácil obtención del material MCM-41, lo anterior se debe a que la presión generada en un sistema cerrado a 140 °C favorece la interacción entre los distintos compuestos en el sistema de reacción. Con este método es posible usar distintos precursores de sílice (por ejemplo, TEOS, metasilicato de sodio, etc.) y también distintos precursores de aluminio (aluminato de sodio, hidróxido de aluminio, etc.) si se desea un aluminosilicato (Terrés et al 1996, ref. cap. 2)

La síntesis de MCM-41 bajo condiciones hidrotérmicas tiene importantes desventajas y limitaciones. Por ser un sistema cerrado a 140 °C no se puede seguir, sin alterar, las etapas de formación del material, esto implica que no se puedan realizar estudios "in situ" que permitan conocer la evolución de las especies y fases durante la etapa de formación de los materiales mesoporosos MCM-41, y por lo tanto, no entender el mecanismo de formación que permita preparar estos materiales de una manera controlada.

Otra desventaja de la síntesis hidrotérmica (a 140 °C) es que no siempre se puede obtener un producto homogéneo, experiencias previas demostraron que al abrir la autoclave en la etapa de preparación se habían formado dos fases, un gel lechoso y otra líquida, Esto quedó demostrado en la sección 4.2.2 donde se observa una fase hexagonal (figura 4.12) y una (figura 4.13) en la misma muestra (25MCM3.3-140 °C).

Existe una gran cantidad de publicaciones sobre la síntesis del material MCM-41 en condiciones hidrotérmicas, todos estos trabajos informan síntesis a muy variadas concentraciones de tensoactivo, distintas fuentes de sílice y aluminio, y con una gran variedad de relaciones tensoactivo/sílice; además de que se puede hacer en distinto orden la adición de los reactivos. Todo esto ha complicado la obtención de un mecanismo de formación único y general sobre la obtención de materiales mesoporosos.

Otra limitación que presenta la síntesis hidrotérmica es que la cantidad del material obtenido no es mayor a 2 gramos por cada lote de síntesis, por lo que no es posible tener lotes grandes para la realización de estudios más amplios con fines de aplicación

Debido a los problemas comentados anteriormente, se desarrolló un método de síntesis a temperatura ambiente con el uso de un mínimo de reactivos para obtener el material MCM-41. La síntesis de MCM-41 en este trabajo (sección 4.1.2) fue realizada utilizando una solución acuosa de CTAB como agente tensoactivo, que por sus características anfífilas permite la formación de micelas, TEOS como fuente de silicio y NaOH para acelera la hidrólisis del TEOS. Con el método descrito en la sección 4.1.2 es posible obtener el material MCM-41 a temperatura ambiente (figura 4.2) a partir de una solución homogénea con apariencia de "gel", la cual conduce a un sólido altamente homogéneo y de mayor área específica.

En el esquema 1 se resumen los resultados de la síntesis del material MCM-41 a temperatura ambiente, con distintas concentraciones de CTAB que van del 10 al 25% en peso (figuras 4.2 – 4.5) y variación de la relación [CTAB/TEOS] de 0.3 a 3.3. Inclusive se obtuvo la fase MCM-41 a una concentración de 1.8% en peso de CTAB y una relación [CTAB/TEOS] de 0.12 (figura 4.6). En este esquema se aprecia una clara tendencia en el proceso de formación, el cual parece estar regido por un mecanismo de interacción de cargas. Estos resultados indican que a altas concentraciones de CTAB (25% en peso) se requiere poca cantidad de TEOS para la obtención de la fase MCM-41 y conforme se disminuye la concentración de CTAB (hasta 10% en peso) se requieren mayor cantidad de TEOS para su obtención.

Con los resultados mostrados en el esquema 1, resultado de la matriz de experimentos propuesta en este trabajo, se entiende porqué ha sido posible sintetizar el material MCM-41 en un amplio intervalo de concentraciones de tensoactivo, distintas relaciones tensoactivo/silicio y distintos precursores de silice. Además, como con el método a temperatura ambiente se requieren menos reactivos que en la mayoría de los trabajos publicaciones anteriormente, es más fácil entender el mecanismo de formación de estos materiales.

El mecanismo de formación encontrado en este trabajo se basa en la existencia de micelas, las cuales se forman debido al carácter anfifílico de las moléculas de CTAB. Las moléculas anfifílicas tienen una parte hidrofóbica (en el caso del CTAB es la cadena de hidrocarburos C_{16}) y una parte hidrofílica (el trimetilamonio); al preparar la solución acuosa de CTAB, el bromuro se ioniza de la molécula de CTAB y la parte hidrofílica cargada positivamente queda orientada hacia el exterior de la micela y expuesta al agua, mientras que la parte hidrofóbica se orienta hacia el interior de la micela. Lo anterior nos conduce a la obtención de micelas con carga positiva en su superficie.

A concentraciones del 25% en peso de CTAB y a una temperatura de 25 °C las muestras exhiben una alta viscosidad; al revisar el diagrama de fases del CTAB de la figura 2.22 se encuentra que a esa concentración existen cristales líquidos hexagonales; ahora bien la adición de NaOH al TEOS acelera la hidrólisis de éste y da lugar a la existencia de especies de silicato cargadas negativamente, las cuales actúan como contraiones en un sistema micelar y destruyen la estructura de cristal líquido; el rearreglo del sistema micelar provoca la formación de micelas elongadas cilíndricas gigantes. La posterior condensación de las especies de silicato sobre la superficie de las micelas permite la estabilización de este sistema para formar la estructura final del material MCM-41.

Cuando se añade el TEOS al CTAB a concentraciones del 20% en peso, región en la cual ya no hay cristal líquido (figura 2.22) pero sí micelas cilíndricas, la presencia de TEOS induce el crecimiento de estas micelas cilíndricas para formar micelas elongadas gigantes. La condensación posterior de las especies precursoras de la sílice sobre las micelas es similar en todos los casos, no importando la concentración en que se trabaje. Para concentraciones del 10 al 15% en peso de CTAB, donde se tienen micelas esféricas, la mayor cantidad de carga asociada a la mayor cantidad de TEOS necesaria para la formación de los materiales MCM-41 permite inducir en primer lugar la formación de micelas cilíndricas a partir de micelas esféricas, y en segundo lugar el crecimiento de las micelas cilíndricas para formar micelas elongadas gigantes. El mecanismo de formación propuesto puede resumirse en la figura 5.1.

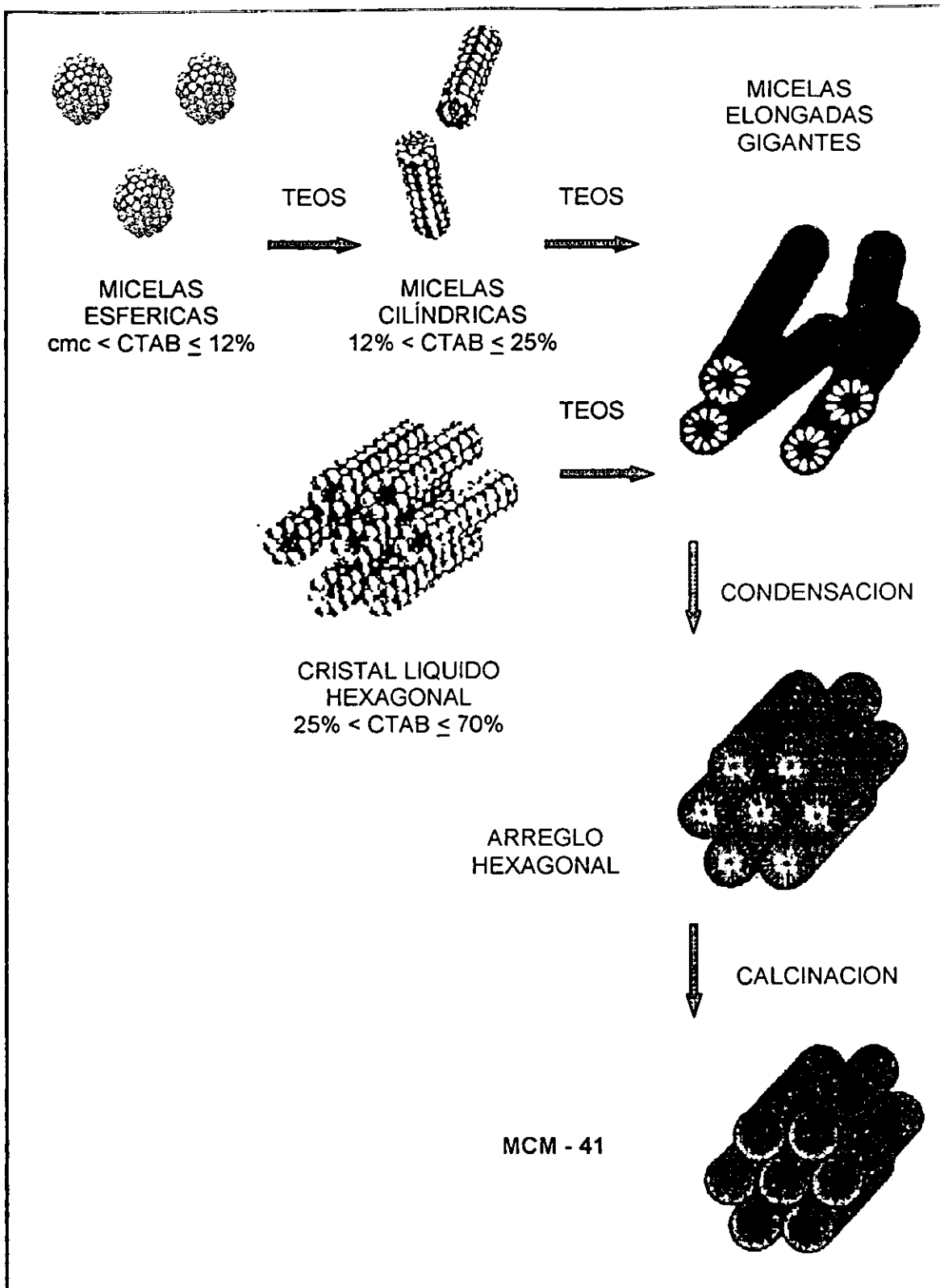


Figura 5.1 Mecanismo de formación propuesto para MCM-41 en esta tesis.

En el esquema 1 también se reporta la existencia de una fase 'desordenada'. Esta fase desordenada se forma a altas concentraciones de CTAB y bajas relaciones [CTAB/TEOS], debido a la existencia de una gran cantidad de iones OH^- por la presencia de NaOH. El exceso de carga negativa proveniente de los iones OH^- se adhiere a la carga positiva sobre la superficie de las micelas, produciendo un efecto de apantallamiento en las especies de silicato cargadas negativamente evitando con ello la formación de una fase altamente ordenada (MCM-41), y creando de esta manera una fase 'desordenada'.

Los principales factores que intervienen en la formación de las fases micelares existentes en la solución de tensoactivo y que son necesarias para la obtención del material MCM-41 son las siguientes: fuerza iónica y polarizabilidad del contraión, concentración del tensoactivo, carga del contraión, temperatura, adición de electrolitos u otros aditivos como alcoholes o hidrocarburos. Debido a la gran variedad de factores que pueden afectar la formación de los sistemas micelares y por consiguiente la síntesis de los materiales MCM-41, en este trabajo se mantuvieron constantes varios de estos factores, quedando las condiciones de la siguiente manera:

- Se usó únicamente el CTAB como tensoactivo, a una concentración inicial de 25% en peso.
- Las especies de silicatos que provienen del TEOS se consideran como contraiones.
- El NaOH actúa como un electrolito, y se mantiene una relación constante de $[\text{TEOS}/\text{NaOH}] = 2$.
- La preparación se hace a 24 horas y a temperatura ambiente (25 °C)
- No se adicionaron otros aditivos o compuestos orgánicos para no complicar el entendimiento del mecanismo de formación.

La primera parte del experimento se realiza a una concentración del 25% en peso de CTAB, se varía la relación [CTAB/TEOS] manteniendo constante la relación [TEOS/NaOH], con el fin de ver la influencia del TEOS (figura 4.2). Aquí se puede ver que sólo a relaciones [CTAB/TEOS] mayores a 1 se obtiene el material MCM-41.

La segunda parte del experimento se realiza variando la concentración de CTAB, es decir, las muestras se preparan a concentraciones del 20, 15 y 10% a distintas relaciones [CTAB/TEOS] (esquema 1), así se logra ver de manera simultánea la influencia de la concentración del CTAB y del TEOS. En esta parte se encontró, como ya se dijo anteriormente, que la formación del material MCM-41 depende de la relación [CTAB/TEOS], conforme se disminuye la concentración de CTAB la relación [CTAB/TEOS] disminuye, es decir, se requiere más TEOS para la formación de la fase MCM-41. Todo lo anterior con una relación [TEOS/NaOH] = 2. Con los resultados obtenidos en el esquema 1 se pudo sintetizar el material MCM-41 a una concentración del solo 1.8% en peso de CTAB.

El estudio de formación en función del tiempo mostrado en la figura 4.7 indica que se necesita un tiempo de 24 horas para la formación de la fase MCM-41; después de este tiempo los cambios son mínimos, los estudios con más de 3 días no son presentados aquí, por que la preparación de estos materiales a tiempos muy grandes no lo hacen viable para aplicaciones prácticas. Estos resultados también confirman que, aunque en estos materiales el gel para la formación del material ya se obtuvo en 15 minutos, todavía no se obtiene una estructura consolidada, que estabilice las micelas cilíndricas, necesitándose bastante más de 15 minutos (aproximadamente 24 horas) para que todo la sílice haya polimerizado sobre las micelas, formando las paredes del material y consolidando así la estructura misma.

La formación de micelas (cap. 2A) se realiza a concentraciones mayores que la c.m.c, y a temperaturas mayores que la temperatura de Krafft (temperatura por debajo de la cual se tienen cristales de material orgánico, CTAB). Normalmente, la síntesis se realiza alrededor de esta temperatura (25 °C para el CTAB), por lo que para probar que esto no es una limitación para nuestro método se prepararon una serie de muestras a una temperatura mayor que el punto de Krafft (40 °C), obteniendo las mismas fases (figura 4.8) que a 25 °C.

Hasta este momento todas las preparaciones se hicieron con una relación [TEOS/NaOH] = 2, en la figura 4.9 se muestran los resultados de la variación de la relación [TEOS/NaOH] sobre dos muestras en particular, la 25MCM1.6 que corresponde a la fase MCM-41 (ordenada), y la muestra 25MCM0.6 que es la fase amorfa; aquí se puede ver que

un exceso de carga en las soluciones micelares o en el medio en el cual se prepara la solución por la presencia de un electrolito (NaOH) puede alterar drásticamente las características de los productos obtenidos. En el caso de la figura 4.9 se varió en una unidad la relación TEOS/NaOH tanto para la muestra 25MCM1.6 (figuras 4.9 d. y f), provocando que se perdiese el orden que presentaba la fase MCM-41 (figura 4.9e); sin embargo, esta variación (figura 4.9 a y c) no fue suficiente para obtener un orden en la fase desordenada (muestra 25MCM0.6, figura 4.9b). La obtención de la fase MCM-41 no depende solo de la variación del pH (como consecuencia de variar la cantidad de NaOH) sino también y principalmente de la relación de cargas que existe en la relación [CTAB/TEOS] a la concentración utilizada.

En el esquema 1 la preparación de las muestras se hacía a una relación constante [CTAB/NaOH] = 2, lo que provocaba que la relación [CTAB/NaOH] variara. En la figura 4.10 se presenta el experimento realizado a una concentración fija de CTAB (25%) y a una relación constante [CTAB/NaOH] = 3, con lo que solo se varía cantidad de TEOS en el gel de reacción. Se encontró que se puede incrementar el tamaño de poro desde 32 Å para la muestra 25MCM3.3-3 (que contiene la menor cantidad de TEOS) hasta 53 Å para la muestra 25MCM0.6 (que es la que contiene mayor cantidad de TEOS), aunque se pierde definición del pico de difracción, es decir se pierde el arreglo, pero también se demuestra que el tamaño de poro no sólo depende de la longitud de cadena del tensoactivo.

La figura 4.11 muestra la preparación del gel precursor del material MCM-41 en distintos medios, en la figura 4.11a se hizo la preparación a partir de una solución básica (usando NaOH) y en la figura 4.11b se hizo a partir de una solución ácida (con HCl). En los dos casos se obtuvo el material MCM-41, lo que muestra que se puede obtener MCM-41 en distintas condiciones de síntesis, aunque claro está que el preparado en una solución básica tiene un mejor arreglo que el preparado en solución ácida.

5.2 Microscopía Electrónica de Alta Resolución

En la preparación del material MCM-41 en condiciones hidrotérmicas (140 °C) no sólo se obtiene el arreglo hexagonal de poros característico de este material (figura 4.12). En la misma muestra (25MCM3.3-140 °C) se detectó además la presencia de la fase laminar junto con una fase tipo "huella digital" (figura 4.13); ésto se debe a que no se tiene una solución precursora homogénea.

A diferencia de la síntesis hidrotérmica, en la síntesis a temperatura ambiente se parte de una solución homogénea tipo "gel" de la cual se obtiene un sólido más uniforme (figura 4.14) y con menos defectos estructurales que el obtenido en condiciones hidrotérmicas.

Por DRX se aprecia la presencia de dos fases, en la muestra 25MCM1.6 (figura 4.2b) se encontró una fase ordenada hexagonalmente, o MCM-41; y en la muestra 25MCM0.6 (figura 4.2d) se encontró una fase amorfa ó desordenada. Para comprobar estos resultados se utilizó la microscopía electrónica de alta resolución, con el fin de obtener una imagen directa de la red de poros del material en estudio. La figura 4.14 muestra una fotomicrografía típica de la fase MCM-41 (fase ordenada), apreciándose un arreglo hexagonal de poros con un diámetro promedio de 33.6 Å y con espesores de pared de ~ 15 Å. La figura 4.15 en cambio muestra la fotomicrografía para la fase desordenada (25MCM0.6) donde se observan claramente los poros y los canales de la muestra, pero la periodicidad a largo alcance no existe pues los canales y poros están mezclados entre sí. Lo anterior confirma los resultados de DRX (figura 4.2d) en la que la fase desordenada presenta un pico de difracción más ancho, es decir, no presenta un arreglo de poros como es el caso del material MCM-41.

5.3 Propiedades Texturales

Las diferencias entre los distintos tipos de materiales mesoporosos provienen de sus propiedades texturales. Como ya se comentó en la sección 3.3, el primer objetivo es obtener la isoterma de adsorción, de donde se determina el tamaño y la forma de los poros. La figura 4.16 muestra las isotermas de adsorción de (a) la muestra 25MCM1.6 (fase MCM-41) y (b) muestra 25MCM0.6 (fase desordenada). La fase ordenada (MCM-41) presenta dos ciclos de

histéresis, el primer ciclo esta en el intervalo de 0.35 a 0.6 y representa un tamaño de poro de entre 25 y 60Å, el segundo ciclo esta en el intervalo de 0.8 y 1.0 que corresponde a los límites de grano de las partículas del sólido (figura 4.16a). La fase desordenada presenta un solo ciclo de histéresis que va de 0.35 a 0.9, que va de la zona de los mesoporos hasta los macroporos (figura 4.16b).

Dado que la histéresis se refiere a un fenómeno de condensación del N₂ en los poros, la existencia de un ciclo de histéresis en el intervalo de 0.35 a 0.6 para la muestra 25MCM1.6 (fase MCM-41) indica la existencia de poros exclusivamente en este intervalo. En cambio, la fase desordenada (muestra 25MCM0.6) presenta una condensación en el intervalo que va de 0.35 a 0.9, lo que indica que hay poros mayores a 60Å; para esta muestra se tiene que los poros han colapsado, formando nuevos canales y poros de mayor tamaño que contribuyen a un mayor desorden de la estructura.

Lo anterior se ve mejor en las gráficas de distribución de diámetro de poro (figura 4.17). La figura 4.17a corresponde a la muestra 25MCM1.6 (fase MCM-41), donde se aprecia un pico bien definido en el intervalo de 20 a 40 Å (mesoporos), centrado alrededor de 30 Å y prácticamente libre de poros más grandes. La figura 4.17b corresponde a la fase desordenada, presentándose un pico similar a la fase MCM-41, pero además presenta una "hombro" de los 40 a los 110 Å, que son los canales que se aprecian en la figura 4.15 y que son la principal causa de la apariencia desordenada de la muestra.

La tabla 5.1 permite comparar los resultados de área específica, volumen de poro y diámetro de poro, obtenidos por los métodos BET y BJH para las muestras 25MCM1.6 (fase ordenada) y 25MCM0.6 (fase desordenada). En primer lugar compararemos los resultados obtenidos por el método BET para ambas muestras; si comparamos las áreas específicas vemos que son similares, 1288 m²/g para la fase ordenada y 1257 m²/g para la fase desordenada. El volumen de poro de la fase desordenada es mayor, 1.76 cc/g contra 1.55 cc/g de la fase ordenada, esta diferencia se debe a la existencia de los canales y poros que tiene la fase desordenada en el intervalo de 40 a 110 Å. El diámetro de poro también es mayor para la fase desordenada que para la fase ordenada, 56 Å contra 48 Å, debido a que

normalmente se reporta el diámetro promedio, es decir, la fase desordenada presenta poros en el intervalo de 60 a 110 Å (correspondientes a los canales) y como la fase ordenada presenta un intervalo más estrecho de diámetros de poro, solo hasta 40 Å, aparentemente tiene diámetros de poro más pequeños.

TABLA 5.1 (RESUMEN)

	d ₁₀₀ (DRX) A	Area específica (BET) m ² /g	Volumen de poro (BET) cc/g	Diámetro de poro (BET) A	Area específica (BJH) m ² /g	Volumen de poro (BJH) cc/g	Diámetro de poro (BJH) A
25MCM1.6 (ordenada)	36.7	1288	1.55	48	2043	1.65	33
25MCM0.6 (desordenada)	36.7	1257	1.76	56	2055	1.85	36

Ahora bien, si comparamos los resultados obtenidos por estos dos métodos vemos que los valores obtenidos con el método BJH para el área específica y volumen de poro son mayores que los obtenidos por el método BET, esto es debido a las consideraciones que se hacen al establecer las ecuaciones 3.8 y 3.9 de las cuales se obtienen estos datos, por lo que los valores se consideran sobreestimados. En cambio ocurre lo opuesto con los diámetros de poro, donde BJH da valores menores a los obtenidos por BET.

El método BET proporciona una buena aproximación al área total, ya que se calcula a través de una regresión lineal con los primeros cinco datos de la isoterma de adsorción. La región de microporos se descarta debido a que solo existen mesoporos, El volumen de poro obtenido por el método BET toma en cuenta el volumen total de la muestra, incluyendo microporos, mesoporos y macroporos. El diámetro de poro corresponde al promedio de los microporos (si hubiese), mesoporos y macroporos.

El método BJH es extremadamente útil para determinar la distribución de los diámetros de poro, y mediante un tratamiento adecuado de los datos se puede obtener la contribución de los mesoporos respecto al área total de la muestra.

Las ventajas y limitaciones de cada uno de estos métodos (BET y BJH) motivaron la introducción de un tercer método de análisis que utiliza los resultados de DRX y los datos de adsorción de los materiales mesoporosos, y combina las ventajas que presentan los

métodos BJH y BET. Estas ventajas son tomadas en cuenta para realizar los cálculos de las propiedades texturales por el método de isothermas de referencia para mesofases hexagonales; los resultados de este método se reportan en la tabla 5.2

El método de isothermas de referencia para mesofases hexagonales permite diferenciar entre la distancia periódica de poros, d_{100} , el parámetro de red a_0 y el diámetro del mesoporo, d_{Me} (figura 3.4), donde este último valor es una mejor aproximación que el obtenido por BET o BJH. También se puede diferenciar entre el área total de la muestra, A_{Σ} , y el área de los mesoporos A_{Me} , y de esta manera poder obtener el área externa (contribución de macroporos) A_{ext} . Un dato importante que sería muy poco confiable si se obtuviese por BET y BJH, es el espesor de la pared entre los poros, h_w .

TABLA 5.2 (Resumen)

Muestra	d_{100}^a Å	a_0^b Å	A_{ext}^c m ² /g	A_{Me}^d m ² /g	A_{Σ}^e M ² /g	V_{Me}^f cm ³ /g	ϵ_{Me}^g	d_v^h Å	dt^i Å	h_w^j Å	A_{ext}^k m ² /g	A_{Me}^l m ² /g
25MCM1.6 (ordenada)	36.7	42.4	130	1158	1288	0.90	0.66	31	31	11.4	127	1161
25MCM0.6 (desordenada)	36.7	42.4	406	851	1257	0.82	0.64	38	30	12.4	164	1093
1.8MCM0.12 (ordenada)	34.8	40.2	91	1088	1179	0.56	0.55	21	24	16.2	265	914

La tabla 5.2 permite comparar las propiedades texturales de dos muestras de la fase ordenada MCM-41, una es obtenida con una alta concentración de CTAB (25% de CTAB, muestra 25MCM1.6); y otra obtenida con una baja concentración de CTAB (1.8% de CTAB, muestra 1.8MCM1.2). Aquí vemos es posible incrementar el grosor de la pared de 11.4 Å para la muestra 25MCM1.6 (alta concentración de CTAB) a 16.2 Å de la muestra 1.8MCM1.2 (bajas concentración de CTAB), debido a que a bajas concentraciones de CTAB podemos introducir mayores cantidades de TEOS (fuente de SiO₂).

La combinación de tres técnicas es importante para la caracterización y diferenciación de los distintos tipos de materiales mesoporosos, estas son: *difracción de Rayos X (DRX)*, *microscopía electrónica de alta resolución* y adsorción de N₂ a 77K (determinación de las propiedades texturales).

5.4 Propiedades Reológicas

Las propiedades reológicas de los geles precursores de los materiales sintetizados fueron determinadas para la serie de muestras con una concentración de CTAB del 25% en peso. Para las relaciones $[CTAB/TEOS] < 1$ las muestras presentaron una apariencia lechosa, en algunos casos con dos fases, una transparente y otra blanca; estos materiales líquidos no permitieron determinar sus propiedades reológicas, ya que se requieren sustancias viscosas que no fluyan bajo la aplicación de esfuerzos. Por las características mencionadas anteriormente, se deduce que estas muestras no presentan arreglos micelares; y por lo tanto son desordenadas (esquema 1); la figura 4.15 muestra claramente que la ausencia de un arreglo micelar provoca la formación de una fase sólida desordenada.

Las muestras con relaciones $[CTAB/TEOS] \geq 1$ presentan la apariencia de geles, lo que indica un cierto arreglo micelar. Al determinar las propiedades reológicas de este sistema se encontró que si la relación $[CTAB/TEOS]$ es de 1 y 1.3, existe una zona de transición entre las fases desordenadas y ordenadas. La figura 4.18a ilustra que la aparición de la zona viscoelástica lineal por debajo del 8% para los barridos de deformación, esto se debe a una fase micelar no consolidada. Esto se comprueba en la Fig. 4.19a donde los módulos G' y G'' son prácticamente independientes de la frecuencia, comportamiento característico de un gel débil. Esta zona de transición también puede apreciarse en la figura 4.2, donde el sólido 25MCM1.0 representa la transición entre las fases desordenadas y ordenadas.

Conforme la relación $[CTAB/TEOS]$ se incrementa, de 1.6 a 3.3, se puede observar que los arreglos micelares de estas muestras se van consolidando cada vez más. Por ejemplo, las figuras 4.18b y 4.18c muestran como la zona viscoelástica va aumentando desde un 30% hasta alcanzar casi un 100%. Este comportamiento es similar a sistemas donde se conoce perfectamente la existencia de micelas gigantes elongadas (Soltero, 1996) y que, para nuestro caso, coincide con la existencia de arreglos hexagonales de la fase sólida (figura 4.14). Los resultados obtenidos con el barrido de frecuencias (figuras 4.19b y 4.19c) confirman la consolidación de la fase micelar hexagonal, ya que conforme la relación $[CTAB/TEOS]$ se incrementa hay una clara dependencia con la frecuencia, lo cual es una característica de sistemas con micelas elongadas.

En los experimentos reológicos los barridos de deformación y frecuencia (figuras 4.18 y 4.19), evidencian que el módulo de elasticidad G' generalmente es mayor que el módulo de viscosidad G'' , indicando que el sistema CTAB/TEOS es predominantemente elástico. La determinación de las propiedades reológicas se hizo tanto en muestras recién preparadas, como en muestras envejecidas (mínimo un día). Los experimentos de barrido de frecuencia para las muestras recién preparadas (Fig. 4.20a) muestran una menor dependencia con la frecuencia que las envejecidas. Lo anterior indica que, conforme pasa el tiempo, las muestras en forma de gel tienden a una mayor estabilización, debido a que las especies de silicato van recubriendo paulatinamente la superficie de los rodillos micelares, provocando la estabilización y el incremento del espesor de la capa de sílice hasta que las especies de silicato se agotan; mientras más gruesa sea la capa de sílice mayor es la estabilización que se podría obtener de la fase micelar y del sólido final.

5.5 Mecanismos de Formación

En la sección 2A4 se presentó una breve descripción de los principales mecanismos de formación de los materiales mesoporosos MCM-41 propuestos hasta el momento. Como es lógico, se presentan muy variados puntos de vista sobre la formación de estos materiales. Dos mecanismos típicos han sido propuestos (Beck et al en 1992 y Monnier et al 1993) acompañados de rutas modificadas (Chen y Davis, 1993; Steel, 1994; Inagaky, 1994). Beck propuso inicialmente un mecanismo de cristal líquido, en el cual un arreglo supramolecular preformado del tensoactivo actúa como agente director de la estructura. Con base en los resultados encontrados en el presente trabajo se hace una discusión comparativa de los mecanismos de formación propuestos hasta el momento.

Mecanismo de cristal líquido

Este es el primer mecanismo propuesto para la formación del material MCM-41 en el cual se proponen dos posibles caminos. En el camino 1 se parte de una la fase hexagonal de cristal líquido previamente formada y las especies precursoras del SiO_2 se depositan sobre ella.

En esta tesis se encontró que a una concentración del 25% en peso de CTAB (concentración a la cual inicialmente trabajaron los investigadores de Mobil) se tiene la fase de cristal líquido hexagonal (diagrama de fases del CTAB, figura 2.22) pero las especies precursoras de la sílice no se depositan directamente sobre los rodillos micelares. Por efecto de la carga negativa de los iones silicato se destruye la fase de cristal líquido y se forman micelas elongadas gigantes que después son recubiertas por la red polimérica de sílice, la posterior condensación de estas micelas elongadas recubiertas forma una estructura hexagonal parecida a una fase de cristal líquido hexagonal, esta apariencia de cristal líquido fue lo que hizo creer a los investigadores de Mobil que éste era el mecanismo que gobernaba la formación de los materiales MCM-41.

En el camino 2 del mecanismo de cristal líquido se dice que la fase inorgánica dirige de alguna manera la formación del arreglo hexagonal del material MCM-41, lo que es correcto; el problema de este mecanismo es que no explica la forma en que la fase inorgánica interviene en la formación, ni el tipo de interacción entre la fase orgánica e inorgánica. El mecanismo de cristal líquido sólo puede ser considerado cuando se trabaje a concentraciones de tensoactivo en donde exista la fase de cristal líquido hexagonal; además no explica lo que sucede a concentraciones menores de tensoactivo en la que solo existen fases micelares y en las cuales también se ha obtenido el material MCM-41.

Los resultados mostrados en el esquema 1 (sección 4.2.1) sugieren que la formación del material MCM-41 es a través de un mecanismo de interacción de cargas entre los silicatos aniónicos y los grupos catiónicos en la cabeza del tensoactivo y explican claramente la síntesis del material MCM-41 a distintas concentraciones de tensoactivo y variadas relaciones tensoactivo/SiO₂ que han sido presentadas en una gran cantidad de trabajos anteriores.

El mecanismo de cristal líquido propuesto inicialmente por los investigadores de Mobil (sección 2.A.4.1) no explica de manera completa el mecanismo por el cual se forma el material MCM-41, pero puede ser considerado el punto de partida para el planteamiento de los demás mecanismos.

Ensamble de rodillos micelares encapsulados por sílice

Este mecanismo propuesto en 1993 por Chen y Davis plantea que la estructura hexagonal del material MCM-41 se forma a partir de un ensamble de rodillos micelares encapsulados por sílice, y demostraron que la estructura de MCM-41 no era consecuencia directa de la existencia previa de la fase hexagonal de cristal líquido. Chen y Davis trabajaron en las mismas condiciones de síntesis que las usadas por los investigadores de Mobil, encontraron que existían rodillos micelares aislados y sin orden, que al ser recubiertos por capas de sílice condensaban y formaban una estructura hexagonal ordenada.

Este es el primer mecanismo que plantea que no necesariamente debe existir la fase de cristal líquido hexagonal para tener una estructura sobre la cual se forme el material MCM-41, pero no justifica la existencia de rodillos micelares a distintas concentraciones de tensoactivo en las que existen micelas esféricas, cilíndricas o cristales líquidos. Tampoco explica por qué se ha obtenido el material MCM-41 a distintas condiciones de síntesis.

Igualamiento de densidad de carga

En este mecanismo propuesto en 1993 por Monnier se indica que inicialmente se tiene una fase laminar de micelas formada por la atracción electrostática de los silicatos aniónicos y los grupos catiónicos en la cabeza del tensoactivo. Conforme las especies de silicato empiezan a polimerizar su densidad de carga se reduce, para mantener el balance de densidad de carga con los grupos en la cabeza del tensoactivo las capas de silicato se curvan alrededor del tensoactivo, lo cual transforma la estructura laminar en una estructura hexagonal. Este mecanismo sugiere que la red polimérica de sílice forma inicialmente una capa de sílice infinita y separa las moléculas de tensoactivo en dos volúmenes desconectados (figura 2.9).

En el mecanismo de igualamiento de densidad de carga tres procesos son identificados: 1) enlace múltiples de los oligómeros de silicato al tensoactivo catiónico, 2) polimerización preferencial del silicato en la interfaz tensoactivo-inorgánico y 3) igualamiento de la densidad de carga a través de la interfaz tensoactivo-inorgánico.

En este mecanismo primero se tienen micelas laminares interactuando con los silicatos aniónicos que forman una capa de silicato infinita, donde la densidad de carga entre el sistema orgánico-inorgánico permite esta configuración. Para que esto sea posible, o bien se tienen altas concentraciones de tensoactivo (que no es el caso del estudio de Monnier), o bien se agregan grandes cantidades de silicato y otras fuentes de OH^- (que al parecer es lo que hizo) con lo que probablemente estaría induciendo la formación de una fase laminar metaestable que con el tiempo se estabilizaría en una fase hexagonal.

La segunda parte de este mecanismo dice que al polimerizar los silicatos disminuyen su densidad de carga con respecto a la fase micelar y que para volver a tener la misma densidad de carga la capa de silicato tiende a plegarse alrededor de las micelas provocando la transformación de micelas laminares en micelas cilíndricas las cuales quedarían cubiertas por los silicatos. Las micelas cilíndricas cubiertas de silicato se arreglarían en una estructura hexagonal (figura 2.10).

Una de las posibles razones de que Monnier encontrara una estructura laminar antes de la aparición de la fase hexagonal puede estar en las condiciones de síntesis: en lugar de usar bromuro de cetiltrimetilamonio como tensoactivo uso el cloruro de cetiltrimetilamonio y la síntesis la realizó a $75\text{ }^\circ\text{C}$, además adiciono hidróxido de tetrametilamonio como fuentes extra de OH^- al gel de reacción. Estas condiciones de síntesis pudieron favorecer accidentalmente la formación de una fase laminar, pero se requerirían otros estudios para confirmar esto.

Monnier también sometió a los geles de reacción a tratamientos térmicos a $100\text{ }^\circ\text{C}$ a un pH de 7 para convertir la fase laminar en una fase hexagonal. Generalmente se ha encontrado que el pH en el que aparece la fase hexagonal es alrededor de 12, por lo que muy probablemente se haya agregado un ácido para ajustar el pH a 7, este ácido cambiaría la configuración del sistema micelar induciendo la formación de una fase laminar, el posterior tratamiento térmico a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 días induciría otra transformación de fase para obtener la fase hexagonal.

Según el estudio de formación realizado en este trabajo (figura 4.7), no se detectó la formación de una estructura laminar antes de la aparición de la estructura hexagonal, tampoco se detectó la fase laminar en los estudios reológicos que se le hicieron a los geles precursores. La obtención de una fase laminar antes de la hexagonal por parte de Monnier se debe muy probablemente a la variación de los factores de síntesis: uso de otro tensoactivo y adición de una fuente distinta de OH^- y distinto contraión, esto pudo haber cambiado drásticamente el parámetro de orden g (sección 2.B.1.2.2) e inducir la formación de una estructura laminar metaestable que con el tiempo se estabilizara en una estructura hexagonal. La adición de un ácido para ajustar el pH a 7 y someter la muestra a un tratamiento térmico a $100\text{ }^\circ\text{C}$ pudo haber sido otro factor que favoreciera la formación de la estructura laminar, ya que si vemos el diagrama de fases de un tensoactivo típico (figura 2.21) es más fácil inducir una fase hexagonal que una fase laminar.

Empaque laminar de silicatos

Este mecanismo propuesto por Steel en 1994 también propone que primero se forma una fase laminar que después se transforma en una fase hexagonal. Steel encuentra que según estudios de ^{14}N RMN las moléculas de tensoactivo se ensamblan directamente en rodillos micelares por la adición de las especies de silicato, los silicatos se organizan inicialmente en láminas con filas de rodillos cilíndricos intercalados entre ellas, añejando la muestra se provoca que las láminas colapsen alrededor de los rodillos.

A diferencia del mecanismo de igualamiento de densidad de carga donde se tienen fases micelares laminares entre capas de silicato (figura 2.10), en el mecanismo de empaque laminar de silicatos se tienen rodillos micelares entre láminas de silicato (figura 2.9) que posteriormente condensan sobre los rodillos para formar un arreglo hexagonal de poros.

Steel en su trabajo hace dos preparaciones distintas, una con cloruro de cetiltrimetilamonio (CTACl), NaOH, TEOS y agua para obtener la fase laminar y otra con CTACl, silicato de tetrabutilamonio (TBAS), sílice y agua para obtener la fase hexagonal. Compara los espectros de ^{14}N RMN de los productos sólidos obtenidos con los espectros de ^{14}N RMN de las soluciones acuosas de cloruro de cetiltrimetilamonio. El problema es que obtiene la fase hexagonal después de someter a un tratamiento térmico a la fase laminar,

Steel prueba que se puede obtener una fase hexagonal a partir de una fase laminar; pero esto no necesariamente indica que la fase laminar aparezca primero, sino que va a depender de las condiciones de síntesis y del tratamiento térmico al que se someta está. Además hay que decir que la fase laminar es menos estable que la fase hexagonal por lo que es fácil inducir una transformación de fase durante su etapa de formación.

Además es poco probable formar láminas de silicato que durante su proceso polimerización no afecten el arreglo inicial de rodillos micelares, y después las láminas de silicato que están completamente polimerizada interaccionen entonces con los rodillos micelares para plegarse alrededor de estos y formar una estructura hexagonal.

Plegado de Silicatos Laminares

Con la aparición de los materiales laminares mesoporosos (Yanagisawa et al, 1990; Inagaki, 1994) preparados por la intercalación de sales cuaternarias de amonio (tensoactivos) en la estructura de silicatos laminares (por ejemplo, Kanemita) se planteó otro posible mecanismo de formación de los materiales mesoporosos desarrollados recientemente. En este mecanismo los tensoactivos son intercambiados iónicamente en la estructura laminar del silicato, las láminas tienden a plegarse alrededor del tensoactivo condensando en una estructura hexagonal, el producto final es calcinado para tener un material muy parecido a MCM-41 que "no recuerda" a la estructura original de kanemita.

En un trabajo previo (Terrés, 1995) se demostró por microscopía electrónica de barrido que la estructura laminar de la kanemita se conserva, si la intercalación y calcinación del tensoactivo se hace adecuadamente se obtiene un material mesoporoso parecido a MCM-41. La simulación de la estructura de Kanemita permitió ver el arreglo microscópico de las capas de silicato, entre éstas se tienen capas de agua y iones de sodio que pueden ser intercambiadas iónicamente. En el proceso de simulación de la estructura de kanemita si se eliminan las moléculas de agua y sodio se tiene una estructura laminar del silicato con poros elípticos inclinados; éstos son los lugares en los que se intercala el tensoactivo. Cuando se calcina el tensoactivo los microporos originales de la Kanemita incrementan su tamaño y se obtienen mesoporos parecidos a los de MCM-41, pero éstos están entre las láminas de silicato.

Cristales Líquidos Silicetrópicos

El mecanismo de cristales líquidos silicetrópicos propuesto por Firouzi et al en 1997 es el que mejor coincide con los resultados obtenidos en este trabajo. Este mecanismo explica que la fase hexagonal puede ser obtenida a partir de una solución micelar (a bajas concentraciones de CTAB) por la presencia de iones SiO_3^- que se intercambian iónicamente con los contraiones halogenuro del tensoactivo formando así una fase de cristal líquido silicetrópico. Firouzi plantea que se necesita de calentamiento (70 °C) para que los silicatos se condensen irreversiblemente en la estructura hexagonal de MCM-41, mientras que en este trabajo ésto se logra a temperatura ambiente (25 °C).

La fase de cristal líquido silicetrópico a la que se refiere Firouzi es el mismo sistema de micelas elongadas recubiertas de una red polimérica de sílice, estas micelas elongadas se observaron durante la realización de los estudios reológicos en este trabajo y se forman después de la interacción de los iones silicato con los sistemas micelares. Este mecanismo también plantea que la formación del material MCM-41 se debe a fuertes interacciones electrostáticas entre los grupos amonio en la cabeza del tensoactivo y los silicatos aniónicos a altos valores de pH (12-14) y que en general la fase de cristal líquido silicetrópico presenta un comportamiento similar a los sistemas liotrópicos típicos.

Agregados de Rodillos de Silicatos

Este mecanismo presentado por Regev en 1996 confirma que se tiene la existencia de micelas elongadas recubiertas por silicatos, las cuales son la base para la formación del material MCM-41. Firouzi explico más ampliamente la formación de estas micelas, aunque el las había nombrado como cristales líquidos silicetrópicos.

La cinética de formación de los sistemas micelares necesarios para la formación del material MCM-41 fue explicada por Galameau et al en 1998 por medio de estudios de resonancia paramagnética electrónica y fluorescencia en la región de ultravioleta visible. La cinética de formación involucra un mecanismo de dos pasos:

- 1.- Las especies de silicato recubren a las micelas formando agregados micelas-silicato desordenados.
- 2.- La fuerte interacción de las especies de silicato con los grupos en la cabeza de las micelas debido al intercambio aniónico de silicatos por bromuros provoca la disolución del sistema inicial para formar un nuevo sistema ordenado hexagonalmente.

Mecanismo generalizado de cristal líquido: Interacción electrostática

Bajo el principio de que la interacción entre la fase orgánica (tensoactivo) y la fase inorgánica es de tipo electrostático, y apoyado en informes sobre la obtención de materiales mesoporosos el uso de tensoactivos aniónicos y con óxidos distintos al SiO₂ Huo propuso en 1994 un mecanismo generalizado. En este mecanismo se pueden obtener distintos materiales mesoporosos basados en distintas interacciones precursor inorgánico-grupo en la cabeza del tensoactivo (figura 2.13), la formación de los materiales se daría a través de un moldeamiento cooperativo: a) nucleación cooperativa, b) y c) formación de fases de cristal líquido por interacción con compuestos inorgánicos moleculares y d) polimerización inorgánica y condensación (figura 2.14).

CONCLUSIONES

- Con la metodología de síntesis presentada en este trabajo es posible sintetizar a temperatura ambiente (25 °C) los tamices moleculares MCM-41 sintetizados tradicionalmente en condiciones hidrotérmicas, evitando con esto el uso de autoclaves a altas temperaturas (mayores a 100 °C).
- La síntesis a temperatura ambiente (25 °C) se requiere solo de un día para la formación del material MCM-41.
- En la síntesis a temperatura ambiente de MCM-41 se requiere sólo de tres reactivos aparte del agua. Estos son el CTAB, el TEOS y NaOH, el cuidado del balance que exista entre ellos permite obtener el material MCM-41 en un amplio intervalo de concentraciones de CTAB (de 1.8 a 25% en peso).
- La obtención del material MCM-41 en un amplio intervalo de concentraciones del tensoactivo, de 1.8% a 25% en peso de CTAB, permite obtener distintas características estructurales y texturales.
- La síntesis de MCM-41 a temperatura ambiente permite obtener materiales altamente homogéneos, esto es debido a las características de la solución precursora: soluciones micelares altamente ordenadas, con apariencia de gel.
- Debido a las características de la síntesis a temperatura ambiente, es ahora posible obtener cantidades importantes a escala de laboratorio del material MCM-41, lo cual haría factible su aplicación posterior.
- Con el uso de un mínimo de reactivos en la síntesis a temperatura ambiente de los materiales MCM-41, se pueden realizar estudios espectroscopicos "in situ" específicos, lo que ayudaría a conocer de manera detallada la forma en que interactúan los reactivos que intervienen en su formación y por consiguiente el mecanismo de formación.
- Debido a las características del material MCM-41, se encontró que para hacer una correcta identificación de la fase que se obtenga, así como la determinación de sus características es necesaria la combinación de tres técnicas básicas de caracterización: difracción de rayos X, microscopía electrónica de alta resolución y la determinación de las propiedades texturales.

-
- Para la determinación de las propiedades texturales, se encontró que los métodos tradicionalmente usados, BET y BJH, no son suficientes para la determinación correcta de estas propiedades, por lo que fue necesario la introducción de un nuevo método: isotermas de referencia para fases hexagonales. Este nuevo método combina las mejores características de BET y BJH junto con la información obtenida por DRX, lo que proporciona una mayor confianza de los datos obtenidos.
 - Con el método de isotermas de referencia para fases hexagonales es posible distinguir el área, volumen y diámetro del mesoporo del total de la muestra. También se puede calcular de manera más confiable el espesor de las paredes entre poros.
 - Con los resultados de la matriz de experimentos propuesta (esquema 1) para la síntesis a temperatura ambiente fue posible tener una idea más clara del mecanismo de formación del material MCM-41.
 - Las características de la síntesis a temperatura ambiente (25 °C): un mínimo de reactivos, soluciones homogéneas tipo "gel" y tiempos de formación de solo 24 horas, permitieron la realización de estudios reológicos.
 - Los estudios reológicos de los sistemas micelares permitieron conocer mejor la influencia que tienen estos en la formación del material MCM-41.
 - El mecanismo de formación determinado en este trabajo puede resumirse de la siguiente manera:

De la concentración de CTAB que se use para la síntesis depende la cantidad de TEOS necesaria para la obtención del material MCM-41. A altas concentraciones de CTAB se requiere menor cantidad de TEOS y a bajas concentraciones de CTAB se requiere más TEOS (esquema 1). Lo anterior está estrechamente relacionado al comportamiento de sistemas micelares típicos, donde el efecto de un contraión (en este caso las especies de precursoras de SiO₂) induce transformaciones de fases.

El diagrama de fases del CTAB (figura 2.22) indica que a concentraciones del 25% existe un cristal líquido hexagonal, y que la adición de que pequeñas cantidades de TEOS (que actúa como contraión) destruye este arreglo de cristal líquido e induce la formación de micelas elongadas gigantes.

Conforme la concentración de CTAB disminuye se requieren mayores cantidades de TEOS para inducir el crecimiento de las existentes en el intervalo de concentración del 12 a casi 25% en peso (figura 2.22). A concentraciones menores al 12% (y por arriba de la cmc) se tienen micelas esféricas, que necesitan mayores cantidades de TEOS para inducir en primer lugar la formación de micelas cilíndricas y después provocar el crecimiento de éstas para tener micelas elongadas gigantes.

Una vez inducida la formación de micelas elongadas gigantes por efecto de la adición del TEOS, las especies de silicato cargadas negativamente se depositan sobre la superficie de las micelas cargadas positivamente estabilizándolas al mismo tiempo. Las micelas elongadas quedan rodeadas por una red polimérica de sílice que forma las paredes alrededor de éstas y estabilizan al arreglo hexagonal de rodillos micelares. Esta es la estructura hexagonal precursora de la fase sólida MCM-41.

Este mecanismo puede ser generalizado para los otros elementos de la familia M41S, si se siguen los mismos principios bajo los cuales distintos arreglos micelares pueden ser modificados a través de la variación del factor de forma $g = v/a_l c$ (ecuaciones 3.2 – 3.5).