



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

“SÍNTESIS Y APLICACIÓN DEL MATERIAL MESOPOROSO Y  
NANOESTRUCTURADO SBA-15”

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**QUÍMICA**

PRESENTA:

NANCY NAVARRO ORDOÑEZ

ASESORES: Dr. José Franco Pérez Arévalo

Dr. José Manuel Domínguez Esquivel.

*CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2007.*



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE

EXAMENES PROFESIONALES

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos  
comunicar a usted que revisamos la Tesis :

"Síntesis y Aplicación del material Mesoporoso y Nanoestructurado SBA-15".

que presenta la pasante: Nancy Navarro Ordoñez

con número de cuenta: 40201794-5 para obtener el título de :

Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en  
el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlán Izcalli, Méx. a 14 de Agosto de 2007

PRESIDENTE	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	<i>Ana Leticia Fernández Osorio</i>
VOCAL	Dr. José Franco Pérez Arévalo	<i>José Franco Pérez Arévalo</i>
SECRETARIO	Q. Juan José Mendoza Flores	<i>Juan José Mendoza Flores</i>
PRIMER SUPLENTE	Dr. Cesar Soto Figueroa	<i>Cesar Soto Figueroa</i>
SEGUNDO SUPLENTE	Dr. Alejandro Solano Peralta	<i>Alejandro Solano Peralta</i>

## **AGRADECIMIENTOS**

Quisiera que las próximas líneas sirvan como reconocimiento a las personas e instituciones que han hecho posible la realización de esta Tesis. A todas ellas, quiero agradecer de todo corazón su ayuda.

### ***A la UNAM***

*Por darme la posibilidad de realizar mis estudios perteneciendo a la máxima casa de estudios.*

### ***A mis padres***

*Por brindarme una familia hermosa, por enseñarme que la perseverancia y el esfuerzo son el camino para lograr lo que quiero.*

### ***Al Dr. José Franco Pérez Arévalo***

*Por haberme dado la oportunidad y confianza de trabajar en este proyecto, por sus enseñanzas, su paciencia y por brindarme su apoyo en todo momento.*

### ***Al Dr. José Manuel Domínguez Esquivel***

*Por sus consejos e ideas en la realización de este trabajo y por el apoyo otorgado.*

### ***A los miembros del jurado***

*Por las observaciones y valiosos comentarios en la revisión de este trabajo, pero sobre todo por su confianza.*

***Al M. C Manuel Castillo***

*Por su colaboración en la realización de los análisis DRX de polvos.*

***Al Dr. Juan Navarrete***

*Por su apoyo en la realización de los análisis de FT-IR e IR de CO<sub>2</sub>.*

***Al Dr. Rubén Darío Arizábalo y al técnico Rufino***

*Por su colaboración en los análisis de TGA y DSC.*

***Al M. C Antonio Rojas***

*Por la realización del análisis de gasolina de alquilación por Cromatografía de supresión iónica.*

***A los amigos que encontré durante este trayecto:***

*Belem, Víctor, Mario, Gustavo, Laura, Carmén, Betty, Rosario y Lesly por compartir lo bueno y lo malo, pero sobre todo por brindarme su amistad y formar parte de sus vidas.*

## **DEDICATORIAS**

### *A mis padres*

*Que en todo momento han estado apoyándome, confiando en mí y siendo amigos,  
heredándome el tesoro más valioso que se le puede dar a un hijo su AMOR,*

*A quienes sin escatimar esfuerzos han sacrificado gran parte de su vida para darme  
educación.*

*A quienes la ilusión de su existencia ha sido verme convertida en una persona de provecho.*

*A quienes nunca podré pagar con nada sus desvelos y preocupaciones*

### *A mi hermano Omar*

*Por ser un gran hermano, por compartir momentos inolvidables y sobre todo por apoyarme  
siempre.*

### *A mi hermano Uriel*

*Por tu sinceridad, cariño y ocurrencias. ¿Qué haría sin ti?*

### *A mis abuelitos*

*Por su cariño y por creer siempre en mí.*

---

# TABLA DE CONTENIDO

PRÓLOGO .....	iii
INTRODUCCION .....	1
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....	3
<b>CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS</b>	
1.1. MATERIALES MESOPOROSOS NANOESTRUCTURADOS SBA-15 .....	5
1.1.1. Agente Estructurante Pluronic P123 .....	6
1.1.2. Fuente de Sílice TEOS .....	8
1.1.3. Interacción Pluronic P123/TEOS .....	9
1.1.4. Eliminación del Tensoactivo .....	11
1.2. GENERACIÓN DE SITIOS SUPERBÁSICOS EN SBA-15.....	12
1.2.1. Propiedades Superbásicas.....	14
1.2.1.1.Función de Hammett “H” .....	15
1.2.2. Método de impregnación de Humedad Incipiente.....	17
1.2.3. Adsorción .....	19
1.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	20
1.3.1 Caracterización de los materiales mesoporosos SBA-15 .....	20
1.3.1.1. Difracción de Rayos X.....	21
1.3.1.2. Isotermas de adsorción/desorción de Nitrógeno (Método BET) .....	24
1.3.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) .....	26
1.3.2. Caracterización de los Sitios Superbásicos .....	26
1.3.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR.....	26
1.3.2.1.1. IR de CO <sub>2</sub> fijado por adsorción.....	27
1.3.2.2 Temperatura Programada.....	27
1.3.2.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	27
1.3.2.2.2. Análisis termogravimétrico (ATG) .....	28
1.4. GASOLINAS LIMPIAS .....	28
1.4.1. Gasolina .....	30
1.4.2. Proceso de Alquilación .....	31
1.4.3. Química de la reacción de Alquilación con HF.....	32
1.4.4. Impacto del Flúor en la calidad de la gasolina de Alquilación .....	33
<b>CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	
2.1. Reactivos, Material y Equipo .....	36
2.2. Síntesis de los materiales SBA-15 .....	37
2.2.1. Síntesis reportada en la Literatura por Zhao y colaboradores .....	37
2.2.2. Modificaciones sobre la técnica de Zhao .....	39
2.2.2.1. Efecto de la Agitación.....	39
2.2.2.2. Efecto de la Temperatura.....	39
2.2.2.3. Efecto del Tiempo de reacción.....	39
2.2.2.4. Recipiente utilizado durante la síntesis para el control de la temperatura.....	39
2.2.2.5. Efecto de la Post-Síntesis de Etanol .....	40
2.2.2.6. Efecto de la Calcinación .....	40
2.3. Modificación del material SBA-15 .....	42
2.3.1. Síntesis del SBA-15 con sitios superbásicos .....	42
2.4. Evaluación de la capacidad de remoción de Flúor de la Gasolina de Alquilación .....	43
2.4.1. Pruebas de Adsorción de Flúor .....	43
2.4.1.1. En SBA-15 (NAN-28).....	43
2.4.1.2. En 26KMS10.....	43

2.4.2. Cuantificación de Flúor de la gasolina de alquilación .....	44
2.4.2.1. Determinación de Ácido Flúohídrico libre: Método Análítico .....	44
2.4.2.2. Determinación de Flúor total en hidrocarburos .....	45

### **CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

3.1. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SBA-15.....	48
3.1.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	48
3.1.1.1. Efecto de la Agitación.....	49
3.1.1.2. Efecto de la Temperatura.....	50
3.1.1.3. Efecto del Tiempo de reacción.....	52
3.1.1.4. Efecto del recipiente utilizado para el control de la Temperatura.....	54
3.1.1.5. Efecto del Post-tratamiento con etanol .....	54
3.1.1.6. Efecto de la Calcinación.....	56
3.1.2. Análisis de Área específica BET .....	59
3.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) .....	62
3.2. GENERACIÓN DE SITIOS SUPERBÁSICOS EN SBA-15 .....	65
3.2.1. Modificación de SBA-15 con magnesio .....	65
3.2.1.1. Difracción de Rayos X.....	66
3.2.1.2. Análisis de Área específica BET .....	67
3.2.1.3. Microscopía Eléctonica de Transmisión (MET) .....	68
3.2.2. Impregnación con Nitrato de Potasio (KNO <sub>3</sub> ).....	69
3.2.2.1. Difracción de Rayos X.....	70
3.2.2.2. Análisis de Área específica BET .....	71
3.2.2.3. Microscopía Eléctonica de Transmisión (MET) .....	72
3.2.2.4. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR .....	74
3.2.2.4.1. IR de CO <sub>2</sub> fijado por adsorción.....	75
3.2.2.5. Temperatura Programada.....	77
3.3. REMOCIÓN DE FLÚOR DE GASOLINA DE ALQUILACIÓN .....	79

### **CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES**

CONCLUSIONES.....	84
APÉNDICES .....	87
REFERENCIAS .....	90

## PRÓLOGO

La realización de este trabajo estuvo motivada por el deseo de ser parte del grupo de investigadores que actualmente realizan síntesis de materiales mesoporosos, los cuales pueden ser una gran alternativa para un gran número de procesos y reacciones químicas de interés; que tienen lugar en la interfase entre un medio fluido y un sólido poroso, y el resultado final de la interacción entre ambos depende, en buena medida, de las características del sistema poroso del sólido.

Se eligió un material reconocido, el SBA-15, el cual cuenta con propiedades atractivas (alta estabilidad hidrotérmica), cuyas características porosas pueden modificarse, dentro de ciertos límites, mediante un control adecuado de sus respectivos procedimientos de preparación. Este hecho condujo mi interés al desarrollo de metodologías específicas para la síntesis de materiales con la porosidad más adecuada para la función que se desea que cumplan. En este sentido los Materiales Nanoestructurados Mesoporosos pueden ser potencialmente útiles en la adsorción de compuestos indeseables.

Este trabajo de Investigación tuvo como marco inicial el programa de servicio social Síntesis y Aplicación de Materiales Nanoestructurados de la FESC- 1, desarrollado en el laboratorio de investigación de la sección de Analítica en coordinación con el IMP. En donde el interés fundamental de la investigación fue la síntesis de los materiales nanoestructurados de sílice.

Se espera seguir realizando estudios, tanto con el SBA-15 como con otros materiales teniendo en mente el diseño de materiales útiles para diversas aplicaciones en diversos campos tecnológicos.

## INTRODUCCIÓN

La creciente exigencia de las reglamentaciones medioambientales ha desempeñado un papel fundamental, ya que la necesidad de alcanzar niveles de emisión de contaminantes cada vez más restrictivos ha impulsado la investigación hacia la mejora continua de los procesos industriales químicos, a reformular las gasolinas y otros combustibles, y a la búsqueda de fuentes alternas de energía; esto implica la sustitución de productos nocivos al ambiente, obligando a diseñar procesos industriales no contaminantes [1,2].

Dentro de los procesos de producción de gasolinas, la alquilación de isoparafinas con olefinas resulta interesante, debido a la calidad ecológica de sus productos y su alto número de octano. En particular, en México se ha implementado el proceso de alquilación de isoparafinas (isobutano; i-C<sub>4</sub>) con olefinas (isobuteno; C<sub>4</sub>=), a fin de obtener una gasolina limpia (sin azufre, sin aromáticos ni óxidos de nitrógeno) con un alto índice de octano (> 94). Sin embargo, como el proceso industrial se efectúa utilizando preferentemente ácido fluorhídrico (HF), como catalizador ácido, es importante eliminarlo (o removerlo) del producto final, a fin de evitar problemas de corrosión en el motor, de seguridad y ambientales [3,4].

En particular, los métodos convencionales de tratamiento de efluentes fluorados pueden ser divididos en dos categorías: (1) la adición de algún agente químico o agente neutralizante y (2) procesos de adsorción o intercambio iónico.

Los grupos de investigación que actualmente trabajan en la búsqueda de alternativas de tratamiento de estos efluentes, se enfocan en la utilización de nuevos agentes adsorbentes combinando los métodos de separación para obtener procesos con viabilidad técnica y económica a escala industrial [5].

Los materiales tipo SBA-15 tienen un interés particular, tanto en catálisis como en adsorción. Estos materiales tienen características tales como un diámetro definido de poro (entre 4.6 y 30 nm), una simetría hexagonal, canales unidimensionales y un área específica elevada (> 800 m<sup>2</sup>/g). Además, estos materiales pueden presentar microporos [6] que le proporcionarían una conectividad entre los mesocanales, lo cual puede ofrecer ventajas adicionales, tales como un mejoramiento en la rapidez de difusión del transporte de especies químicas durante las reacciones catalíticas.

Una solución alternativa, que se propone en este trabajo de Tesis, para la remoción de HF en la gasolina de alquilación es la utilización de nuevos adsorbentes sólidos, como son los materiales mesoestructurados de sílice, en particular el SBA-15.

Este trabajo se dividió en tres etapas:

En la primera parte se establecieron las condiciones de síntesis del material nanoestructurado a base de sílice, tipo SBA-15 partiendo de la metodología reportada por Zhao y colaboradores [7]. Además se modificaron algunos parámetros de síntesis con el fin de mejorar las características del material.

En la segunda etapa, de la investigación, se desarrollaron sitios superbásicos sobre la matriz de los materiales SBA-15 y, mediante pruebas de adsorción, se estudiaron las propiedades de estos materiales y las del SBA-15 (sin tratamiento).

En la tercera parte, y última de este trabajo, se realizaron las pruebas correspondientes para evaluar la capacidad de adsorción, tanto del SBA-15 como de los materiales con sitios superbásicos, en la remoción del flúor de la gasolina de alquilación.

La caracterización de estos materiales se realizó mediante técnicas tales como: Difracción de Rayos X (DRX) de polvos, Adsorción de nitrógeno (Método BET), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR), IR de CO<sub>2</sub> fijado por adsorción, Análisis Termo gravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Mientras que la cuantificación de flúor se realizó mediante HPLC (Cromatografía de Iones) y potenciometría utilizando un Electrodo selectivo de Flúor.

## *OBJETIVO GENERAL*

Sintetizar, caracterizar y aplicar los materiales mesoporosos nanoestructurados SBA-15 como adsorbentes en la remoción de Flúor de gasolina obtenida a partir del proceso de alquilación.

Para alcanzar el objetivo general se llevarán a cabo los siguientes objetivos específicos:

## *OBJETIVOS ESPECÍFICOS*

### **I. Sintetizar materiales tipo SBA-15:**

Establecer las condiciones de síntesis del material nanoestructurado a base de sílice, tipo SBA-15 partiendo de la metodología reportada por Zhao y colaboradores [7] y modificando algunos parámetros de síntesis.

### **II. Caracterizar los materiales SBA-15:**

Caracterizar los materiales SBA-15 sintetizados y elegir el prototipo con las características texturales y estructurales adecuadas para utilizarlo como soporte

### **III. Preparar y caracterizar los sitios superbásicos:**

Generar sitios superbásicos con magnesio y potasio sobre la matriz de los materiales SBA-15 a través del método de impregnación de humedad incipiente.

### **IV. Remover Flúor de gasolina de alquilación:**

Aplicar los materiales sintetizados tipo SBA-15 en la remoción de Flúor de gasolina de alquilación, en condiciones ambientales de presión y temperatura.

## *HIPOTESIS*

“La modificación de las variables de síntesis de los materiales mesoporosos SBA-15 permitirá obtener materiales adsorbentes con propiedades estructurales y texturales adecuadas para la remoción de flúor en gasolinas de alquilación”

## *Glosario de términos:*

**Sólido poroso:** es un sólido con poros, esto es, cavidades, canales e intersticios, que son más profundos que anchos.

**Material mesoporoso:** es un material cuyos poros tienen en el intervalo de 2 a 50 nm.

**SBA-15:** material mesoporoso nanoestructurado de simetría hexagonal, sintetizado por un grupo de investigadores en la Universidad de Santa Bárbara de donde proviene la abreviatura SBA

**Volumen de poros ( $V_p$ ):** volumen de los poros medido por un determinado método.

**Tamaño de poro:** distancia entre dos paredes opuestas del poro

# CAPÍTULO 1

# FUNDAMENTOS

## 1.1 MATERIALES MESOPOROSOS NANOESTRUCTURADOS SBA-15

En 1992 un grupo de investigación de la compañía Mobil Oil (Exxon-Mobil) reportó la síntesis de una nueva familia de materiales mesoporosos ordenados de sílice, esto es, materiales con distribuciones estrechas de tamaños de poro, con arreglos simétricos y ordenados (nanoestructurados), denominados M41S [8]. La síntesis de estos materiales porosos ordenados, se basa en el uso de tensoactivos orgánicos como agentes estructurantes. Entre ellos el MCM-41, posee un arreglo ordenado de poros con simetría hexagonal, con un diámetro definido de poro, el cual puede variar, dependiendo de las condiciones de síntesis, desde 2 a 10 nm [9], además su volumen de poro es del orden de magnitud de  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ , y tiene una superficie específica mayor a  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Estas características le confieren al material una aplicación potencial en diversos campos tecnológicos; por ejemplo, en separación cromatográfica de alta resolución [10], sensores químicos [11], biomarcadores [12], adsorbentes para el almacenamiento de hidrógeno [13], catalizadores [14], soportes y componentes de diversos dispositivos [15]. Sin embargo, estos materiales aún no han sido ampliamente utilizados en la industria debido, entre otras causas, a su baja estabilidad térmica y mecánica, baja capacidad de intercambio iónico y de acidez superficial, y menor actividad catalítica con respecto a las zeolitas. Además, en su preparación se utilizan Tensoactivos catiónicos del tipo alquiltrimetil amonio, por ejemplo el Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), los cuales presentan problemas de toxicidad y tiene un alto costo [16-18].

Modificando el tipo de tensoactivo, las condiciones de pH, tiempo y temperatura se han desarrollado otros materiales mesoporosos, con características diferentes, entre ellos se encuentran la familia de materiales SBA-*n* [7, 19-22].

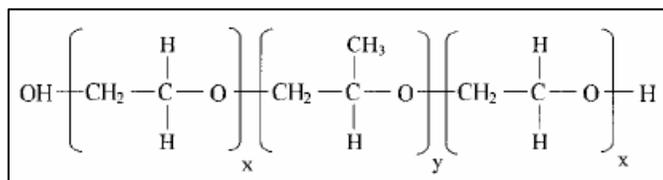
En 1998 Zhao y colaboradores [7] reportaron un nuevo material sintético, denominado SBA-15, que fue sintetizado a partir del copolímero en tribloque Pluronic P123 ( $\text{POE}_{20}\text{POP}_{70}\text{POE}_{20}$ ) como agente director de estructura y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice, usando condiciones ácidas. A concentraciones altas de Pluronic P123 ocurre la formación de la estructura SBA-15 a través de un mecanismo de autoensamblado cooperativo entre las especies de sílice en solución ( $\text{SiO}_4^-$ ) y las moléculas del tensoactivo [23]. En este mecanismo las moléculas del copolímero forman micelas que actúan como agentes estructurantes de las cadenas de silicato ( $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\dots$ ) las cuales previamente son hidrolizadas, condensadas y polimerizadas en solución, promoviéndose la organización hexagonal de la mesofase.

Cuando el orden de la concentración del Pluronic P123 es de 5% (peso) en agua, se ha demostrado que la formación del material mesoestructurado pasa por una etapa de formación de prepolímeros de sílice [24], los cuales se unen a las moléculas del tensoactivo en forma cooperativa, agregándose en micelas (organosilicatos en solución), hasta que su carga es totalmente neutralizada, precipitando y ensamblándose en un arreglo organizado (fase mesomórfica). La mesofase orgánica puede eliminarse por calcinación, dejando al material inorgánico mesoestructurado, cuyas características porosas pueden modificarse, dentro de ciertos límites, mediante un control adecuado de las variables involucradas en la síntesis.

El material SBA-15 posee un arreglo ordenado de poros con simetría hexagonal, con un tamaño de poro muy homogéneo, cuyo valor promedio es del orden de 8 nm. Sin embargo este valor puede modificarse dentro del intervalo de 5 a 30 nm dependiendo de las condiciones de síntesis. Además, estos materiales tienen un elevado volumen de poro, del orden de magnitud de 2.5 cm<sup>3</sup>/g; una superficie específica superior a 400 m<sup>2</sup>/g y paredes cuyo grosor son del orden de magnitud de 6 nm. Tanto el SBA-15 como el MCM-41 tienen un arreglo de poros con simetría hexagonal, sin embargo el SBA-15 posee un mayor diámetro promedio de poro, al igual que un mayor «espesor» de pared, confiriéndole una mayor estabilidad térmica respecto de MCM-41; estas características hacen del SBA-15 un material potencialmente útil en aquellos procesos que requieran la adsorción de moléculas complejas, por lo que sus posibles aplicaciones siguen siendo un tema de investigación [25].

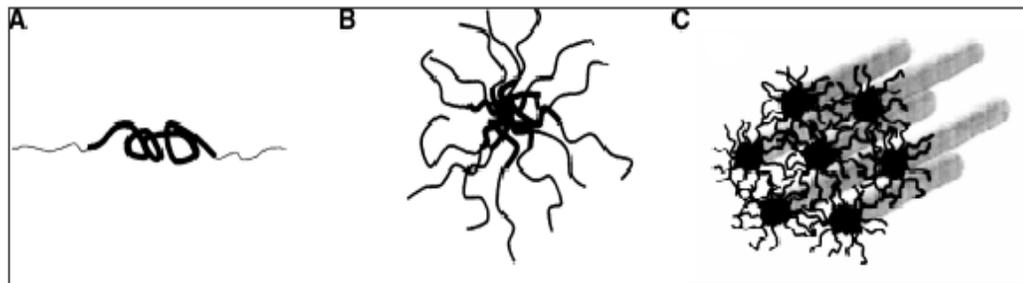
### 1.1.1. Agente estructurante Pluronic P123.

Los copolímeros en tribloque a base de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), POE-POP-POE, comercialmente disponibles como Pluronics (BASF Corp.) y Poloxámeros (ICI Corp.), son tensoactivos no iónicos de alto peso molecular biocompatibles y de bajo costo, constituidos por un bloque central de óxido de propileno unido en sus extremos a dos bloques idénticos de óxido de etileno, como se muestra en la Figura 1.1.



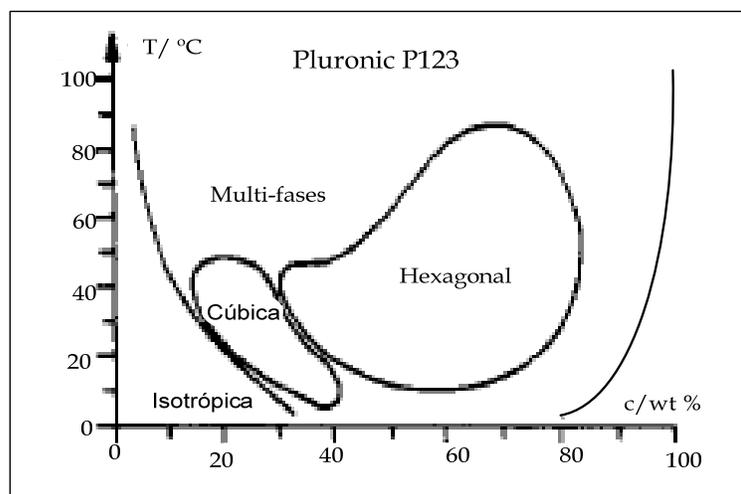
**Figura 1.1** Representación esquemática de los copolímeros en tribloque poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno): (POE)<sub>x</sub>-(POP)<sub>y</sub>-(POE)<sub>x</sub>.

Estos copolímeros presentan una interacción dual con el agua. En donde, el grupo polar corresponde con el poli(óxido de etileno), POE, y el grupo apolar con el poli(óxido de propileno), POP. El carácter anfifílico del copolímero en tribloque provoca que en solución acuosa exhiba propiedades tensoactivas y por tanto, la formación de micelas, en un valor específico de concentración, denominada concentración micelar crítica (CMC), o en un valor específico de temperatura: denominada temperatura de Krafft ( $T_{Kr}$ ) que es aquella en donde la solubilidad de un tensoactivo es igual a la concentración micelar crítica (CMC). Se ha demostrado que a bajas temperaturas ( $<T_{amb}$ ) tanto el bloque de POE como el de POP existen como monómeros individuales en solución acuosa, cuando se incrementa la temperatura, el bloque de POP incrementa su carácter hidrófobo provocando la formación de micelas, mediante un proceso de asociación cerrado. Generalmente, se ha aceptado que la micelas en las soluciones acuosas de POE-POP-POE tienen una forma esférica, con un núcleo denso formado principalmente por los bloques de POP rodeado de una capa densa de POE y una corona exterior de cadenas flexibles de PEO hidratadas [26]. Este comportamiento lo presenta el copolímero en tribloque Pluronic P123 (POE<sub>20</sub>-POP<sub>70</sub>-POE<sub>20</sub>) (Figura 1.2.). En la industria este fenómeno tiene importantes aplicaciones, como antiespumantes, emulsificantes, dispersantes y detergentes, por citar sólo algunas [27].



**Figura 1.2** Representación esquemática de los diferentes estructuras de los agregados que forman los copolímeros en bloque en solución acuosa. A) Monómeros, B) Micela esférica en un solvente polar, C) Arreglo hexagonal de micelas cilíndricas.

Además de las micelas en solución, se sabe que otras fases, generalmente cristales líquidos, pueden formarse por estos copolímeros en tribloque (POE-POP-POE), normalmente, a concentraciones y temperaturas altas, lo cual es ilustrado en el diagrama de fases [28] del Pluronic P123 (POE<sub>20</sub>-POP<sub>70</sub>-POE<sub>20</sub>) en la Figura 1.3.



**Figura 1.3** Diagrama de fases del sistema Pluronic P123/agua.

En las condiciones de síntesis del SBA-15 que se utilizaron en este trabajo de Tesis el orden de concentración del Pluronic P123 es 5% en peso y se trabajó con una temperatura inicial de 40°C, por consiguiente, al consultar el diagrama de fases, se observa que el tensoactivo se encuentra en la fase isotrópica, en donde se presenta la formación de micelas.

### 1.1.2. Fuente de Sílice: Tetraetilortosilicato (TEOS)

La sílice utilizada en la preparación de los materiales mesoporosos puede provenir de diversas fuentes como son: silicato de sodio, metasilicato de sodio pentahidratado, alcóxidos de silicio, etc.

Los alcóxidos forman geles con mezclas más uniformes a nivel molecular, favoreciéndose la nucleación y el crecimiento de cristales uniformes [29, 30], por ello, para tener un mejor control molecular de la polimerización se usa la hidrólisis de alcóxidos de silicio, en particular el tetraetilortosilicato (TEOS) el cual ha sido ampliamente utilizado en el proceso sol-gel a través de reacciones de hidrólisis y condensación, como se muestra a continuación para producir una gran variedad de materiales.

#### a) Hidrólisis

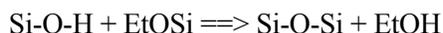


La cadena Si-O-Et es hidrolizada fácilmente para producir grupos silanol, y etanol el cual posteriormente lleva a cabo la reacción de:

## b) Condensación



Bajo condiciones ácidas, la velocidad de la hidrólisis es mayor y entonces los grupos silanol pueden condensarse y polimerizarse más fácilmente de manera simultánea. Una vez formado el grupo silanol, este puede condensarse con otro grupo alcóxido, produciéndose etanol:



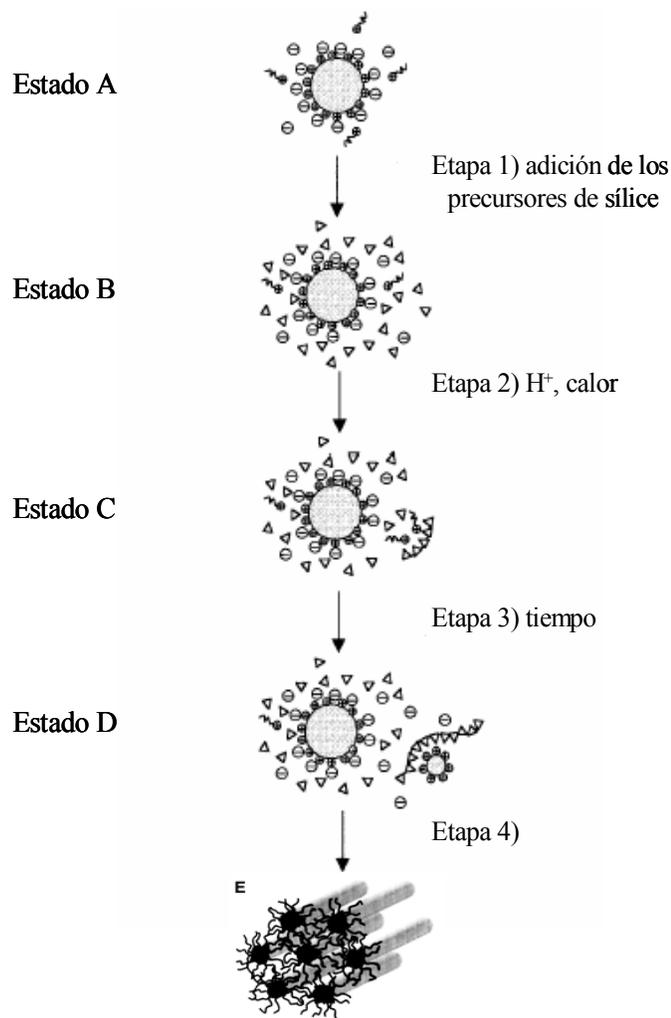
La presencia de etanol podría tener un efecto de expansión en el tamaño de poro de las micelas, ya que el etanol puede penetrar en la región hidrofóbica de la micela, incrementando su volumen. También, el etanol fomenta la hidrólisis-condensación de la sílice, induciendo la organización de la red nanoestructurada.

### 1.1.3. Interacción Pluronic P123/TEOS

La ruta de síntesis se basa en el tipo específico de interacción entre el precursor inorgánico (TEOS) y el grupo polar del tensoactivo (P123). Su, *et al* [31, 32], observaron que para una concentración alta del tensoactivo (50 % en peso) se tiene una mesofase de cristal líquido hexagonal ( $H_1$ ), pero se obtiene un material silíceo mesoestructurado y desordenado del tipo “Hoyo de gusano”. Este resultado inesperado se explica por las interacciones de las especies de sílice con las cabezas ligeramente hidrófilas de PEO, perturbándose el arreglo hexagonal preformado de las micelas. En cambio, para una concentración menor a 30 % en peso, se forma una mesofase ordenada de sílice con el compuesto orgánico en un arreglo de simetría hexagonal. Este resultado apoya al mecanismo de autoensamblado cooperativo propuesto por Stucky y colaboradores [23].

Los “efectos moldeantes” a escala molecular son fenómenos observados durante la síntesis química. Sin embargo, “el moldeado” parece ser solo una simplificación del fenómeno, ya que no hay una correspondencia uno a uno entre las especies incluidas como moldeantes y las estructuras obtenidas. Por esta razón, se prefiere normalmente el término “agente director de estructura” o “agente estructurante” (“structure-directing agents”) [33].

Frasch y colab., [34] propusieron un nuevo modelo (Figura 1.4) para la formación de la sílice mesoestructurada, donde el paso determinante es la formación de los prepolímeros de sílice (estado C).



**Figura 1.4** Representación esquemática y simplificada del mecanismo de la formación del MCM-41, Ejemplificando el mecanismo de formación del SBA-15. Estado A: micela de Pluronic P123 inicial con POP confinados. Estado B: no hay (o hay muy poco) intercambio iónico entre los POP confinados y los iones silicato. Estado C: formación de prepolímeros silíceos (de bajo grado de polimerización) que pueden ligar a las cabezas polares de POE. Estado D: los prepolímeros han crecido, convirtiéndose en polímeros que pueden ligar más iones tensoactivos de una manera cooperativa, formándose agregados a expensas de las micelas. La precipitación ocurre cuando los iones complejos alcanzan un tamaño grande y son neutros. Estado E: formación de la mesoestructura hexagonal del SBA-15 (esquema modificado de la referencia 34, figura 5).

El estado A, de la Figura 1.4 representa la solución acuosa inicial con P123/HCl, la cual contiene micelas que adoptan una morfología específica dependiendo de su concentración (Propiedades Lyofílicas). En esta etapa se realiza la adición, al sistema original, de especies de silicato en un medio altamente ácido. En el estado B el pH ácido y el calentamiento incrementan la polimerización de las especies de silicato. El estado C representa la formación de los prepolímeros de sílice. Los prepolímeros de silicato siguen creciendo y pueden entonces unirse a otras moléculas del tensoactivo en forma cooperativa (estado D). A partir del tercer estado las micelas actúan simplemente como reservorios de iones tensoactivos, que se van uniendo a los polímeros de silicato, los cuales van

formando micelas de organosilicatos y van creciendo progresivamente. La acumulación de iones silicato en la superficie de la micela no es importante en el mecanismo de formación excepto cuando las concentraciones del tensoactivos son altas (mecanismo de cristal líquido). Entonces, el estado D corresponde a la etapa previa a la precipitación del complejo Silicato-especie orgánica (silicato/tensoactivo).

Los complejos son eléctricamente neutros, porque incluyen a un ión tensoactivo por cada unidad cargada de polímero de sílice. Aparentemente, el tensoactivo juega un papel muy importante en la organización del complejo polielectrolito/tensoactivo hacia una fase mesomórfica (esta etapa aún no es conocida en forma precisa). El crecimiento de los poli-iones de silicato mantiene a los iones tensoactivos unidos bajo la forma de agregados (organosilicatos) hasta que su carga es totalmente neutralizada. La precipitación ocurre en este punto, acompañándose por un ensamble y organización de los complejos aislados hacia una fase mesomórfica que terminan formando la red nanoestructurada del material SBA-15 (estado E).

#### *1.1.4. Eliminación del Tensoactivo*

En el material mesoporoso tanto la porosidad como la superficie específica dependen de las condiciones de las síntesis (pH, temperatura, concentración de reactivos, etc.), pero también del proceso de eliminación del tensoactivo.

Hay dos maneras básicas para eliminar el tensoactivo; (1) la calcinación y (2) la extracción con disolventes y seguida por calcinación [35].

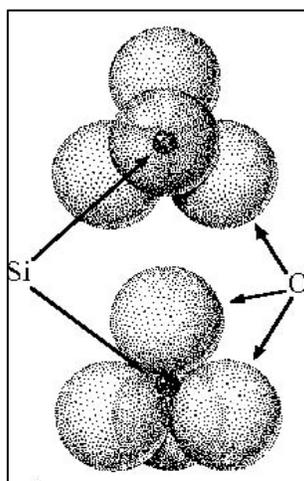
En el caso de que se recurra a la calcinación directa, se aplica una rampa de calentamiento, hasta alcanzar una temperatura suficiente para descomponer al residuo orgánico ocluido en los poros del material, en presencia de un flujo de aire, favoreciendo la consolidación de una red de sílice mesoestructurada, en un arreglo de poros con simetría hexagonal.

El residuo orgánico también se puede extraer del material poroso mediante el tratamiento con disolventes adecuados o mediante una extracción acoplada con una reacción química previo a la calcinación; en los casos en que el material contiene grupos orgánicos enlazados covalentemente al esqueleto de la sílice, este procedimiento es el único que permite eliminar al residuo orgánico.

En general, la calcinación directa reduce la concentración de defectos estructurales, ya que favorece la condensación de grupos Si-OH (silanol), especialmente las cadenas –Si-OH-Si-OH- formadas a través de puentes de hidrógeno. En tanto que con la extracción química del tensoactivo apenas modifica la población de grupos silanol.

## 1.2. GENERACIÓN DE SITIOS SUPERBÁSICOS EN SBA-15

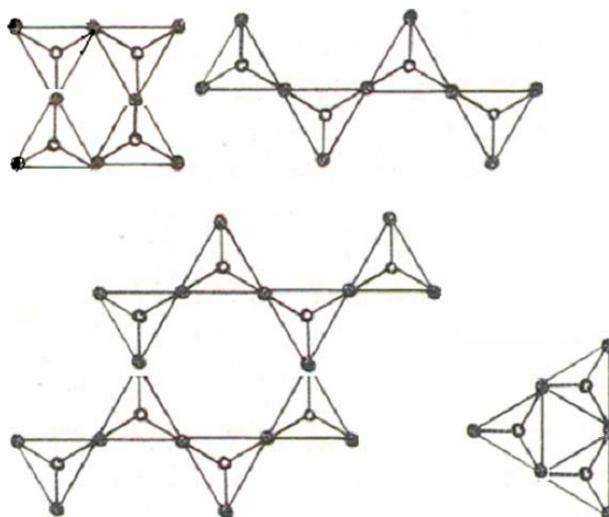
Los silicatos minerales son compuestos caracterizados por enlaces de tipo iónico-covalente (52.2% de carácter iónico, 47.8% covalente)  $\text{Si}^{4+} - \text{O}_4^{2-}$ . En condiciones ambientales naturales se forma el tetraedro (T) de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ; estos tetraedros pueden compartir sus vértices a través de un puente de oxígeno ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) para construir una serie de estructuras uni-, bi- y tridimensionales, como son cadenas, hojas, y redes infinitas [36]. Así, en esencia, se forman moléculas aniónicas gigantes, en las cuales el balance de carga se mantiene por los cationes que se acomodan entre las estructuras aniónicas.



*Figura 1.5. Representación del tetraedro (T)  $\text{SiO}_4$ .*

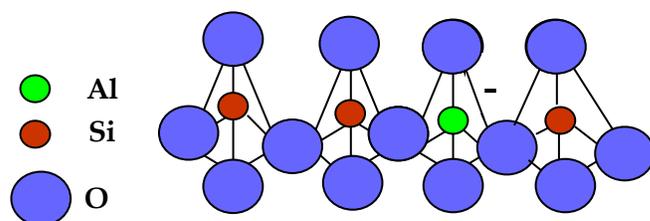
El tetraedro en la Figura 1.5 está compuesto por un átomo central de silicio (Si) y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas (O). Si cada átomo de silicio tiene cuatro cargas eléctricas positivas, mientras que cada átomo de oxígeno tiene dos cargas negativas, es necesario que cada uno de los átomos de oxígeno use una de sus cargas para atraer a una de las cargas del silicio, quedando así saturado el átomo central (Si), mientras que las esquinas todavía tienen una carga negativa residual para enlazarse a otro catión [37]. Cuando esto último ocurre, puede formar una cadena de tetraedros, mediante los enlaces del tipo:  $\dots - \text{O}_3 \equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv \text{O}_3 - \dots$

Los materiales porosos nanoestructurados basados en silicatos como el SBA-15 consisten de armazones tridimensionales de tetraedros aniónicos de oxígenos ( $r_{\text{iónico}} = 0.14 \text{ nm}$ ) que rodean a un catión central pequeño de  $\text{Si}^{4+}$  ( $r_{\text{iónico}} = 0.04 \text{ nm}$ ), unidos por puentes de oxígeno, como se muestra en la Figura 1.6.



**Figura 1.6.** Cadenas y anillos de 3, 4 y 6 tetraedros enlazados mediante el "puente de oxígeno".

Una propiedad de estas estructuras es la posibilidad de sustituir al átomo de silicio (Si), situado en el centro de los tetraedros (Figura 1.7), por otro de carga menor o igual, tal y como el aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ), generándose una deficiencia de carga positiva, o sea un exceso de carga negativa en el T, por lo que puede atraer a otro catión para compensarse, por ejemplo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc. Este mecanismo permite a la red de silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico [38].



**Figura 1.7** Cadena de tetraedros de sílice ( $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ ) y alúmina ( $-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$ ), con una deficiencia de carga en los tetraedros de  $\text{AlO}_4$ .

En general, los tetraedros superficiales pueden abstraer un protón de una molécula próxima, convirtiéndose en sitios básicos (en el sentido de Brönsted), o bien pueden donar un protón a una

molécula próxima, convirtiéndose en sitios ácidos de Brønsted. También, existen sitios que atraen pares de electrones (ácido de Lewis) o que donan pares de electrones (bases de Lewis) [39].

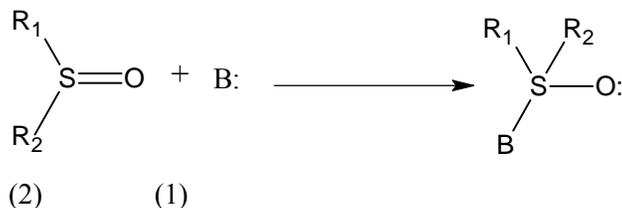
Se han desarrollado materiales con propiedades básicas superficiales, siendo el foco de atención por su eficacia en el proceso de adsorción y catálisis de reacciones con interés industrial (alquilaciones, condensaciones, isomerizaciones, etc.) [40]. El primer estudio sobre los catalizadores básicos (de Lewis) heterogéneos fue realizado por Pines [41], dispersando sodio metálico en alúmina, para su uso en reacciones de migración de dobles enlaces en alquenos. Así, considerando la fuerte tendencia del sodio como donador de pares de electrones, parecía obvio que este material se comportara como un catalizador con carácter básico. Posteriormente se fueron estudiando distintos materiales, reconocidos como catalizadores básicos heterogéneos [42].

En los materiales mesoporosos de sílice, p.ej., SBA-15 se pueden generar sitios superbásicos y, en particular, se han obtenido adsorbentes básicos mediante el dopaje con iones metálicos alcalinos soportados sobre la red de sílice, mediante una nueva estrategia en la cual se modifica la superficie del SBA-15 con óxido de magnesio (MgO) y nitrato de potasio (KNO<sub>3</sub>), consiguiéndose una superficie que contiene sitios de fuerza básica alta [43, 44].

### 1.2.1. *Propiedades superbásicas*

Como se mencionó antes, sobre la superficie de los materiales sólidos se pueden localizar sitios específicos o centros que funcionan como bases de Brønsted o de Lewis.

Si el material sólido (1) cede sus electrones a la molécula adsorbida (2) se trata de una base de Lewis y por tanto de un sitio básico.



Pero si los sitios básicos extraen protones de las moléculas ácidas (AH) para formar el anión A<sup>-</sup>.



Aquí, el sitio básico B actúa, sobre la superficie sólida, como una base de Brønsted.

Por ello es importante considerar que un mismo sitio superficial puede actuar como una base de Lewis o bien como una base de Brönsted; dependiendo de la naturaleza del adsorbato.

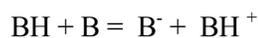
Existen diversos métodos para determinar la fuerza de los sitios básicos de los materiales sólidos, uno de los más conocidos es el método de acidez de Hammett o función de Hammett el cual se describe a continuación.

### 1.2.1.1. Función de Hammett " $H_-$ "

La fuerza de los sitios superficiales es expresada por una función de acidez ( $H_-$ ) propuesta por Paul y Long [45]. La función de acidez " $H_-$ " esta definida como una medida de la capacidad de la solución básica de extraer un protón de un soluto ácido neutro, definida por la siguiente ecuación [45, 46]

$$H_- = pK_{BH} + \log [B^-]/[BH] \quad (1.1)$$

Donde [BH] y [B<sup>-</sup>] son, respectivamente, la concentración de la forma ácida del indicador y la concentración de su base conjugada, y  $pK_{BH}$  es la forma logarítmica de la constante de disociación de BH. La reacción del indicador BH con el sitio básico ( $B$ ) es:



La base teórica indicada anteriormente es utilizada para determinar la fuerza básica de los sólidos básicos ( $H_-$ ), para lo cual se utilizan compuestos orgánicos (indicadores) que varían su color original de acuerdo a la fuerza básica del material. A este método se le denomina "Método Hammett" y se representa en una escala de 5 a 40 con intervalos de 5 unidades (véase Fig. 1.8).

Tanabe [47] definió como sólidos superbásicos a aquellos materiales con valores de  $H_-$  por encima de 26. Para utilizar correctamente el término "superbásico" hay que tener en consideración los siguientes puntos:

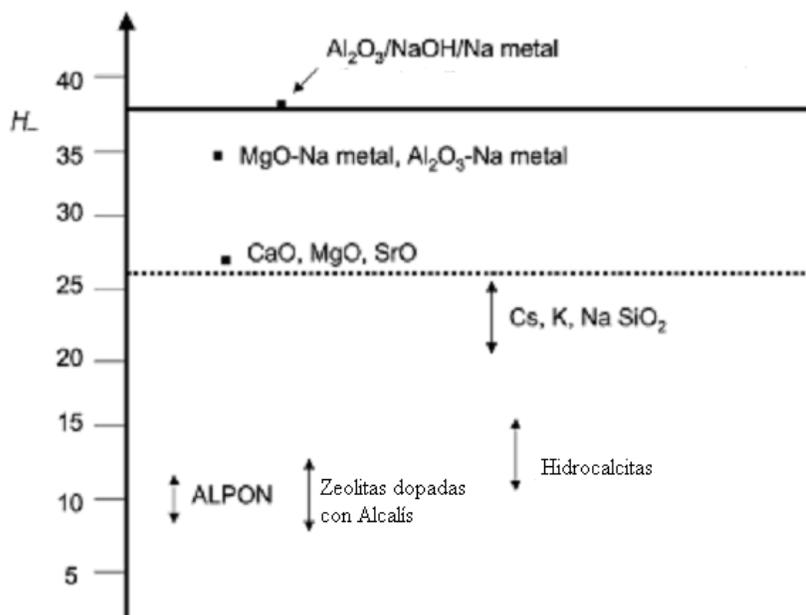
1. En la discusión de bases sólidas, el valor " $H_-$ " es tratado como un parámetro para describir la naturaleza de sitios individuales básicos. A menudo es asumido que hay un cierto número de sitios básicos sobre superficies sólidas y que cada uno de los sitios tiene su propia fuerza

básica. En la definición original, la escala "H<sub>-</sub>" es usada para describir las características básicas de la solución, no las de moléculas individuales básicas (o iones) en la solución.

- En principio, la idea de la escala "H<sub>-</sub>" es sólo aplicable a las bases de Brönsted. Ya que esta función no esta relacionada con los sitios de carácter de básico de Lewis, como es mostrado en la ecuación 1.1

La cantidad de centros básicos de un sólido se expresa como el número de sitios básicos (en milimoles) por unidad de peso o por unidad de área superficial del sólido. La basicidad de los adsorbentes sólidos determinara sus propiedades, así como su actividad; por tanto es fundamental conocer el carácter ácido-básico de los materiales que se deseen utilizar.

Varios tipos de óxidos (mixtos) muestran propiedades básicas especialmente cuando contienen Mg o Ca como un componente. En sólidos que contienen combinaciones de MgO, el número de sitios básicos es más alto que cuando el MgO está solo, probablemente debido a la superficie aumentada, pero la fuerza básica de óxidos (mixtos) es por lo general inferior que la de óxidos alcalino terreos. En el caso de MgO dopado con Cs (3 % mol Cs), la fuerza de los sitios básicos es más alta que aquellos de MgO puro [48].



**Figura 1.8** Representación de la escala H<sub>-</sub> para verificar la fuerza de los sitios básicos de los materiales sólidos.

### 1.2.2. Método de Impregnación por Humedad Incipiente.

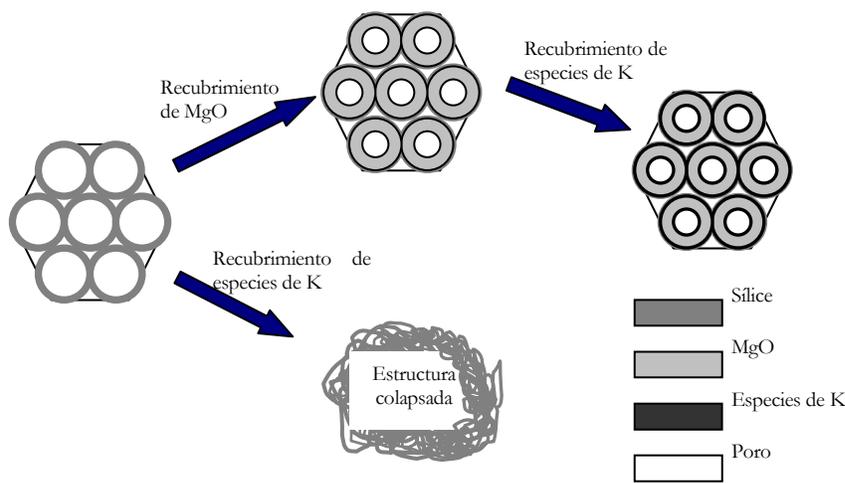
El método de preparación del SBA-15 con sitios superbásicos se reporta por Zheng y colaboradores mediante la incorporación de magnesio y potasio a través de Impregnación de Humedad Incipiente [43].

El método de “Impregnación por Humedad Incipiente” consiste en poner los compuestos metálicos en solución en contacto con un soporte, en el cual, bajo el efecto de capilaridad, la solución se introduce dentro de los poros del soporte y se utiliza en aquellos casos en los que se pretende conseguir catalizadores con cantidades metálicas elevadas. Sin embargo, este método conduce normalmente a una distribución muy amplia en el tamaño de partículas del metal ya que el soporte se recubre del material activo de una forma poco homogénea y la dispersión que se consigue es baja [49]. Aun así este método es el que se utiliza habitualmente en la industria para producir la fase activa en la superficie del soporte.

Los procesos de preparación del material se ilustran en la Figura 1.8 y son los siguientes:

- Protección del soporte con MgO
- Preparación e incorporación de la fase activa al soporte (precursor  $\text{KNO}_3$ )
- Secado
- Activación
  - Calcinación

Este último proceso forma parte de la propia activación, y se llevará a cabo a 600 °C en un flujo de  $\text{N}_2$ .

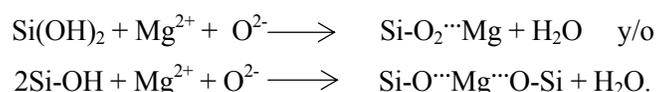


**Figura 1.8.** Procedimiento de generación de sitios superbásicos sobre sílice mesoporosa SBA-15

a) *Protección del soporte con MgO.*

Para generar sitios superbásicos en SBA-15 se aplicará un componente de magnesio *in-situ* que servirá como protección de la superficie del soporte. Los óxidos del metal alcalinotérreo (MgO) presentan centros básicos fuertes. Su superficie debe ser tratada previamente para activar los centros básicos, ya que en condiciones normales se encuentra carbonatadas o hidratadas. El estado de la especie del magnesio es importante porque afecta directamente la dispersión del potasio. La mayor parte de las especies del magnesio están sobre la superficie de SBA-15 para formar el MgO. Sin embargo, parte de las especies del magnesio actúan recíprocamente con los grupos silanol para formar una capa Si-O-Mg.

Las especies no interactúan con las micelas de la plantilla en el paso inicial hidrotérmico, sino que lo hacen con los grupos del silanol durante la evaporación y/o el proceso de la calcinación:



La mayor parte de las especies de magnesio se convierten en una capa lisa de  $\text{MgO}_x$  en la calcinación, aumentando el área superficial, el volumen del poro de SBA-15 y disminuyendo la intensidad de la reflexión ( $d_{100}$ ) en algunos casos.

La introducción del magnesio tiene importantes repercusiones en las propiedades de los sólidos. En primer lugar la existencia de la capa del MgO en la superficie de SBA-15 obstruye el contacto y la interacción de la especie de potasio con el marco silíceo, previniendo la corrosión del esqueleto de sílice por el óxido alcalino-metálico.

b) *Dispersión y descomposición de  $\text{KNO}_3$  en SBA-15- MgO.*

El material formado es calcinado para posteriormente incorporarle (al soporte seco) un volumen de disolución del componente activo ( $\text{KNO}_3$ ) en relaciones variables de peso [50] evaporando a sequedad los restos de agua. De este modo el metal, que actuará en la reacción como centro activo, queda inmovilizado sobre el SBA-15, estableciéndose interacciones de distinta naturaleza [50 -52]. Este tipo de materiales se caracterizan por ser térmicamente estables en los que, las altas concentraciones del metal disperso presentan baja tendencia a la sinterización, potenciándose por lo tanto un material con una alta actividad.

*c) Secado y activación*

El paso definitivo para la obtención del material activo es la calcinación del precursor para obtener el óxido correspondiente; esta etapa exige un control riguroso de tiempo y temperatura para lograr en primer lugar, la descomposición total del precursor (eliminación de la parte orgánica) y evitar la sinterización de la fase activa metálica, al calcinar estos materiales a temperaturas de hasta 600°C en una atmósfera de N<sub>2</sub> se reduce la fase metálica para conferir la actividad.

La capa de MgO sobre la superficie del sólido SBA-15 no promueve la dispersión de KNO<sub>3</sub> a temperatura ambiente, pero acelera la dispersión y/o la descomposición del precursor a temperatura elevada, porque el KNO<sub>3</sub> residual desaparece después de la activación de 873 °K.

*1.2.3. Adsorción.*

Hoy por hoy, una de las aplicaciones más importantes de la adsorción es la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en aguas potables y en descargas residuales municipales e industriales. La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se conoce como adsorbente [53].

En general se identifican dos tipos básicos de adsorción: La adsorción física, o fisiadsorción y la adsorción química, o quimiadsorción. La diferencia entre ellas radica en el tipo de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. En la adsorción física las interacciones predominantes son del tipo van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos. Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes: Alrededor de -20 kJ/mol para la fisiadsorción y cerca de -200 kJ/mol para la quimiadsorción [54, 55].

La formación de enlaces durante la adsorción química hace que el proceso sea más selectivo, es decir, que dependa marcadamente de la naturaleza de las sustancias involucradas. El helio, por ejemplo, no se adsorbe químicamente sobre una superficie ya que no forma enlaces ni compuestos.

La Adsorción en fase líquida es de gran interés, ya que muchos de los contaminantes se encuentran en solución, pero su estudio es bastante más complejo debido a la competencia del solvente. En muchos casos, otros parámetros como la presencia de otros solutos, el pH y la fuerza iónica han de tenerse en cuenta [56].

El uso de adsorbentes para la protección ambiental implica la remoción selectiva de especies a fin de evitar su presencia nociva en el medio ambiente, seguido de la posterior regeneración de estos sólidos. El desempeño del sólido como adsorbente está íntimamente ligado a sus propiedades fisicoquímicas y texturales. En este sentido los materiales tipo SBA-15 tienen un interés particular, en adsorción, ya que pueden ofrecer ventajas adicionales, tales como un mejoramiento en la rapidez de difusión del transporte de especies químicas, gran área de contacto y estabilidad hidrotérmica para obtener procesos con viabilidad técnica y económica a escala industrial [57].

### 1.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 1.3.1. Caracterización de los materiales mesoporosos SBA-15

La caracterización del SBA-15 se llevó a cabo mediante diversos métodos, con los cuales se determinaron: el tamaño de poro, el área superficial, el volumen de poro, etc. En general la caracterización de los materiales mesoporosos se realiza mediante 3 técnicas; Difracción de Rayos X (DRX), Isotermas de adsorción/desorción de Nitrógeno y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

A continuación, se describen brevemente los principios teóricos más importantes de las técnicas de caracterización utilizadas en la evaluación de los materiales SBA-15.

##### 1.3.1.1. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X permite obtener la huella digital del compuesto. Además con el patrón de difracción de rayos-X en el intervalo de valores de bajo ángulo en  $2\theta$  ( $0.5$  a  $10^\circ$ ) se observa la distribución de periodicidades derivada del arreglo espacial de los poros. Asimismo, las distancias interplanares entre poros permite establecer la simetría del arreglo de los poros (hexagonal, cúbica, etc.) [58].

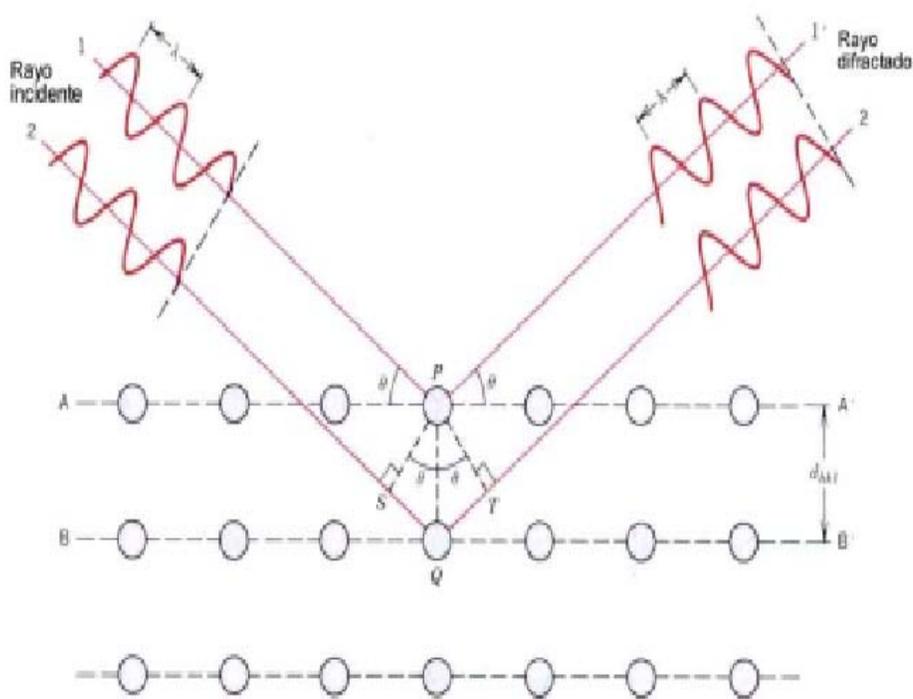
##### ➤ *Ley de Bragg*

Cuando un haz de rayos-X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo  $\theta$ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los poros regularmente espaciados del material es la difracción del haz.

W. L. Bragg visualizó la difracción de rayos-X en término de reflexiones provenientes de los planos de un cristal, dando como resultado la relación:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (1.1)$$

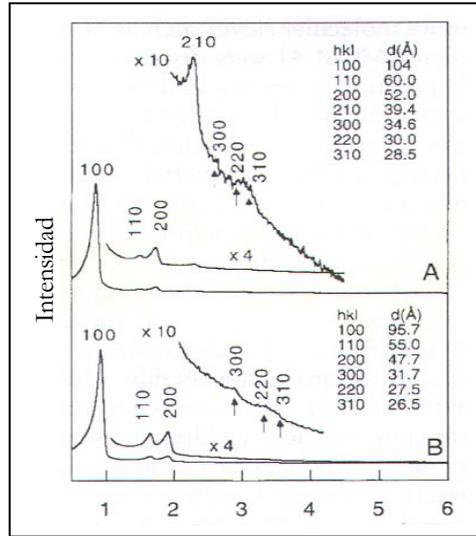
conocida como la Ley de Bragg; en donde:  $n$  es un número entero (denominado orden de reflexión),  $\lambda$  es la longitud de onda incidente,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra. Esta relación permite conocer el valor de las reflexiones definidas en  $2\theta$ , asociadas con una simetría hexagonal  $p6mm$  con distancias periódicas  $d$  en la proporción (100), (110), (200) y (210) mediante la geometría de la celda hexagonal (Figura 1.9).



**Figura 1.10.** Difracción de rayos X por los planos de átomos A-A' y B-B'.

Mediante los picos característicos de los difractogramas de rayos X de los materiales sintetizados es posible analizar sus parámetros estructurales (simetría y periodicidad del arreglo de poros), a partir de ellos, se puede determinar el grado de ordenamiento de la muestra sintetizada y calcular los parámetros de la red cristalina. Aunque los materiales SBA-15 no son cristalinos muestran patrones de difracción de rayos-X de polvos debido al arreglo periódico de la distribución de los poros (celda unitaria). La Figura 1.11 ilustra los patrones de difracción típicos reportados por Zhao et al [7]

para SBA-15, el cual despliega 4 reflexiones bien definidas entre 1-3.5° en 2θ, asociada con una simetría hexagonal  $p6mm$  con distancias periódicas  $d$  en la proporción (100), (110), (200) y (210). La mayoría de los difractogramas que se reportan para este material muestran solamente 3 o 4 reflexiones, sin embargo, se ha probado que un ajuste cuidadoso de las condiciones de síntesis mejora el ordenamiento de poros a largo alcance produciendo materiales que muestran 5 o más reflexiones [59, 60].



**Figura 1.11.** Patrones de difracción de rayos-X de polvos del material SBA-15: (A) Sintetizado, (b) Calcinado.

De los cuatro picos de difracción, el primero y más prominente corresponde al plano  $hkl=100$  y los siguientes, que serán más débiles, corresponden a  $hkl = 110, 200$  y  $210$ . A partir del primer pico se calcularán los parámetros estructurales [ $d_{100}$  y el parámetro de red “ $a$ ”], aplicando para ello la Ley de Bragg.

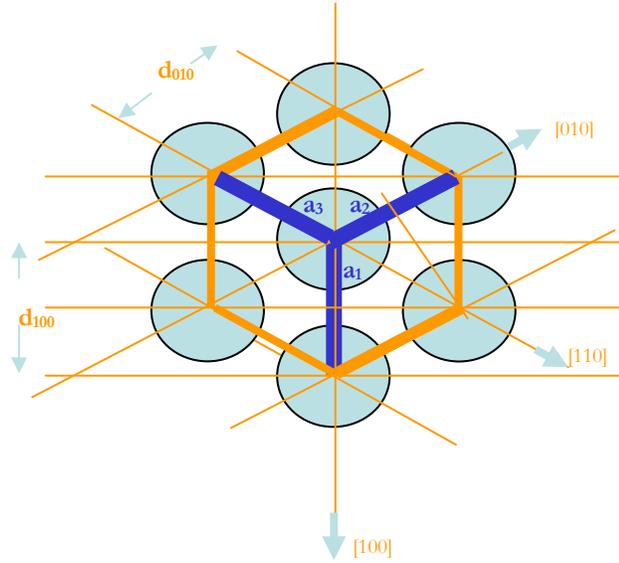
Despejando de la ecuación (1.1) se obtiene que:

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{donde } \lambda = 0.15418 \text{ nm}) \quad (1.2)$$

Una vez conocido el valor:  $d_{100}$  (primer parámetro estructural) se puede calcular “ $a$ ” (segundo parámetro estructural o parámetro de red):

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (1.3)$$

Donde “ $a$ ” es la distancia entre los centros de los poros más próximos, Figura 1.12, suponiendo que la geometría de los poros es hexagonal.



**Figura 1.12** Parámetros estructurales de la celda hexagonal de los SBA-15.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$d_{100} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$	$d_{100} / d_{110} = \sqrt{3}$
$d_{110} = \frac{a}{2}$	$d_{100} / d_{210} = \sqrt{7}$
$d_{210} = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{7}}$	$d_{100} / d_{200} = 2$
$d_{200} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$	$d_{100} / d_{300} = 3$
$d_{300} = \frac{a\sqrt{3}}{6}$	$d_{100} / d_{220} = 2\sqrt{3}$
$d_{220} = \frac{a}{4}$	$d_{100} / d_{310} = \sqrt{13}$
$d_{310} = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{13}}$	

**Figura 1.13.** Relación entre las distancias interplanares de la celda hexagonal.

Finalmente, el espesor de pared se obtiene de la diferencia entre el parámetro de celda y el diámetro de poro determinado por el método de adsorción/ desorción de  $N_2$  [61].

$$\delta = a - D \quad (1.4)$$

Donde:

$\delta$  = Espesor de pared

D = Diámetro de poros obtenido por Adsorción/Desorción de  $N_2$ .



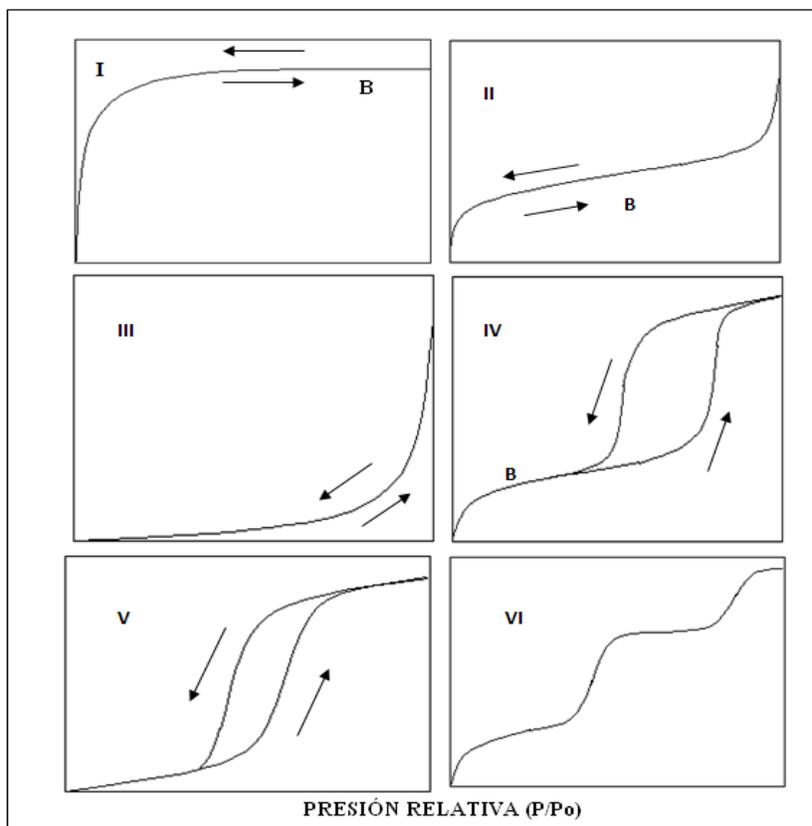
**Figura 1.14.** Esquema de los parámetros obtenidos por DRX [61].

### 1.3.1.2. Isotermas de adsorción/desorción de Nitrógeno (Método BET).

Las isotermas de adsorción/desorción de  $N_2$  a temperatura de ebullición ( $77^\circ K$ ) permiten determinar: el área específica ( $A_s$ ), el volumen y la distribución del diámetro de los poros, como parámetros importantes en la caracterización de un sólido. Para que las medidas con esta técnica sean fiables se deben conocer los mecanismos de fisisorción, así como su dependencia con la porosidad. La fisisorción en los poros transcurre en dos etapas: la adsorción en monocapa/multicapa y la condensación capilar. Este fenómeno nos da información del tipo de poros que posee el material.

Para determinar el área superficial, la IUPAC recomienda la utilización del método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET) [62].

Generalmente, las isotermas pueden seguir una de las 6 formas existentes [63], según se muestra en la Figura 1.15, las cinco primeras fueron asignadas por Brunauer, y la sexta es la más reciente que se añadió. Todas ellas informan del volumen adsorbido a una determinada presión, y permiten calcular el área superficial, el tamaño de poro, etc.



**Figura 1.15.** Tipos de isoterma de adsorción; las primeras 5 definidas por Brunauer (1940). El punto B en la isoterma, señala el momento en que la monocapa está completa y empieza la adsorción en multicapa.

Los tipos resultantes de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 °K pueden ser distintivas de los materiales. Por ejemplo, para el SBA-15 las isothermas generalmente obtenidas son del tipo IV reversible; este tipo de isoterma es característica de los ciclos de histéresis H1, conocidos por la condensación capilar producida en los mesoporos [64].

Las mediciones de adsorción de agua han probado que los poros de los materiales a base de SiO<sub>2</sub> tienen un carácter relativamente hidrofóbico [65]. Áreas superficiales BET entre 920 m<sup>2</sup>/g y volúmenes de poro entre 2.0 y 2.5 cm<sup>3</sup>/g son comunes y demuestran la alta porosidad de estos silicatos.

### 1.3.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión (MET) consiste en el uso de un haz de electrones de 300 kV, los cuales son transmitidos a través de una fina película de la muestra y posteriormente son

dispersados y forman una imagen en el plano focal del lente objetivo. Con ello, se obtienen imágenes amplificadas que pueden mostrar el arreglo atómico de los materiales [66]. En el caso presente, esta técnica se utilizará para verificar: (1) el diámetro de poro, (2) las variaciones estructurales, (3) la orientación de los poros y (4) la simetría del arreglo.

Por tanto, es necesario aplicar una combinación de técnicas para identificar y determinar la calidad de los materiales SBA-15. Esto es especialmente cierto para los materiales que muestran solo una reflexión en el patrón de difracción de rayos-X.

### *1.3.2. Caracterización de los Sitios Superbásicos*

La caracterización de los sitios superbásicos del SBA-15, se realizará mediante la técnica Espectroscópica de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR), y análisis de Temperatura programada.

#### *1.3.2.1. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)*

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Una molécula, al adsorber radiación infrarroja ( $10$  a  $14300\text{ cm}^{-1}$ ) cambia su estado de energía vibracional y rotacional. El estudio del espectro infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) de muestras sólidas solo toma en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional [67]. Los cuales incluyen: cambios en la distancia de enlace (elongaciones o *stretching*, que pueden ser simétricas o asimétricas en el plano) y cambios en el ángulo de enlace o *bending* (simétricas en el plano, asimétrica en el plano, simétricas fuera del plano y asimétricas fuera del plano) [68].

##### *1.3.2.1.1. IR de CO<sub>2</sub> fijado por adsorción*

Este método da la información sobre el estado del CO<sub>2</sub> fijado por adsorción en la superficie. El bióxido de carbono actúa recíprocamente con un sitio básico y, por lo tanto, la estructura superficial incluyendo sitios básicos se estiman del estado fijado del CO<sub>2</sub> por adsorción.

Según el tipo de centros a los que la molécula de CO<sub>2</sub> se adsorbe, se pueden formar diferentes tipos de coordinación de los carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), y ello dar lugar a una gran heterogeneidad de centros básicos.

Las bandas de CO<sub>2</sub> en la técnica IR resultan de diferentes tipos de coordinación de los carbonatos sobre los centros básicos. En este sentido, diversos autores han identificado distintas especies carbonato (monodentado, bidentado o bicarbonato). Los carbonatos monodentados y bidentados implican la presencia de aniones oxígeno (O<sup>2-</sup>). La formación de aniones bicarbonato requiere la presencia de grupos hidroxilo en superficie [69].

### 1.3.2.2. *Temperatura Programada*

Las técnicas de temperatura programada son de gran utilidad para la caracterización de los sitios superbásicos. Cuando se lleva a cabo un experimento a temperatura programada, la muestra es expuesta a una serie de ambientes gaseosos y la temperatura es incrementada linealmente con respecto al tiempo. La respuesta del sistema al cambio de temperatura es monitoreada al medir distintos parámetros [70, 71]. Este grupo de técnicas da información acerca de la naturaleza de compuestos sólidos (Análisis Termogravimétrico y Calorimetría diferencial de barrido).

#### 1.3.2.2.1. *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*

Esta técnica permite la caracterización termodinámica de los cambios conformacionales inducidos por cambios de temperatura. En un experimento de calorimetría diferencial de barrido se registra de forma continua la capacidad calorífica aparente de cualquier macromolécula en función de la temperatura, obteniéndose lo que comúnmente se denomina *termograma*. Éste generalmente está caracterizado por un pico de absorción de calor correspondiente a un proceso o transición térmicamente inducida, por lo que, de acuerdo con el segundo principio de la termodinámica (equilibrio térmico), corresponde a un proceso endotérmico.

La información fundamental que proporciona la DSC es la capacidad calorífica relativa de un sistema en función de la temperatura. El procesamiento subsiguiente de esta magnitud nos puede proporcionar una caracterización termodinámica completa del proceso investigado. En general, hay cuatro tipos de información que se pueden obtener a partir de la DSC [72].

1. La capacidad calorífica parcial absoluta del compuesto de interés.
2. Los parámetros termodinámicos globales (los cambios de entalpía [ $\Delta H$ ], de entropía [ $\Delta S$ ], de energía de Gibbs [ $\Delta G$ ] y de la capacidad calorífica [ $\Delta C_p$ ]) asociados a la transición inducida por temperatura.

3. La función de partición correspondiente a la población de los estados relevantes del sistema y sus parámetros termodinámicos.
4. Temperaturas de ebullición entre dos fases de un mismo compuesto.

La medida del calorímetro puede ser representada en un barrido de temperatura DSC, el cual es útil en las mediciones de entalpías de fusión y vaporización y cambios de fase.

#### *1.3.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)*

En esta técnica el parámetro, en estudio en función de la temperatura, es la variación porcentual del peso de la muestra (TGA). Consiste en colocar la muestra en una microbalanza, donde el platillo con la muestra está introducido en un horno de alta precisión, y en una atmósfera dinámica o estática de un gas determinado. El aumento o disminución del peso se registra en función de la temperatura o del tiempo teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento del horno [73].

Las aplicaciones son variadas, pero además de la estabilidad térmica de las muestras, se puede detectar la existencia de especies intermedias y el contenido de solventes, y en función de la atmósfera de trabajo, la adsorción-desorción de moléculas, propiedades ácido-base y óxidoreductoras.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica y se utiliza en el estudio de descomposición o calcinación de materiales.

### *1.4. GASOLINAS LIMPIAS*

El tráfico vehicular provoca la emisión de contaminantes a la atmósfera, afectando negativamente la salud de la población y dañando al entorno natural y a los monumentos históricos mediante la lluvia ácida, dichos gases son del tipo “invernadero”, lo que propicia el calentamiento global [74 - 77].

Es por ello que se han diseñado estrategias para controlar y reducir la contaminación, tanto aquella proveniente de los vehículos automotores, como de fuentes fijas. Por ejemplo, a través de nuevas tecnologías (convertidor catalítico), programas de inspección y mantenimiento (I/M) y verificación vehicular (Programa Hoy-No-Circula). Sin embargo el parque vehicular va en aumento y

cada vez se tienen que tomar medidas más estrictas para controlar la cantidad de contaminantes emitidos a la atmósfera [78].

Uno de los aspectos importantes a considerar en las emisiones vehiculares es la calidad de los combustibles, la cual influye de manera determinante en la cantidad y tipo de contaminantes emitidos a la atmósfera por el proceso de combustión. En México, los combustibles más utilizados por el sistema de transporte son las gasolinas y el diesel y su calidad se ha ido mejorando a través de la reducción del contenido de azufre (SO<sub>x</sub>) y nitrógeno (NO<sub>x</sub>) [79].

Dada la importancia de la calidad de los combustibles en la reducción de emisiones contaminantes, el 30 de enero de 2006, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), en conjunto con las Secretarías de Energía y de Economía, publicaron la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, la cual establece nuevas especificaciones para el contenido de azufre, olefinas y benceno en gasolina, como se muestra en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1** Especificaciones adicionales para gasolina según la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.

Contenido Máximo de:	Unidad	Premium	Magna
Azufre	ppm	300.0	500 *
Aromáticos	% Vol	25.0	35
Olefinas	% Vol	10.0	12.5
Benceno	% Vol	1.0	1.0
Oxígeno	% peso máximo	2.7	2.7

\*Octubre de 2008, 30 promedio/80 máximo

Alrededor del mundo, las refinerías están tratando de producir o reformular gasolina limpia (RFG) para cumplir con los requerimientos de la legislación ambiental. Sin embargo, uno de los procesos más utilizados para producir gasolina es el Proceso de Reformación, el cual genera gasolina con un alto contenido de aromáticos y benceno, compuestos que inciden negativamente en la salud humana y contribuyen a la formación de ozono a baja altura, por lo cual es necesario buscar alternativas para producir gasolina que no emita estos contaminantes a la atmósfera [80,81].

De este modo en las refinerías el Proceso de Alquilación cobra una mayor importancia, porque este genera un producto que ha sido nombrado “Líquido de oro”, debido a que produce una gasolina de

alto octanaje (94-96) que no contiene azufre, ni aromáticos, ni otras impurezas tales como nitrógeno; por tanto, esta es la gasolina limpia por excelencia y contribuye en forma importante al balance de la mezcla final (pool) de gasolina [82-84].

### 1.4.1. Gasolina

La gasolina es el combustible más utilizado para los vehículos de todo tipo; sin embargo, su composición es una mezcla (*pool* de gasolinas) proveniente de diversos métodos de transformación del petróleo como se muestra en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2** Composición promedio del POOL de gasolina

POOL DE GASOLINA	VOLUMEN
Gasolina FCC, craqueo catalítico	35 %
Reformada	31%
<b>Alquilado</b>	<b>11%</b>
Gasolina de destilación directa	4%
Isomerización	1%
Polimerización	1%
Metil ter-butileter MTBE	8%
Otros componentes	8%
Butano	10%
TOTAL	100 %

Una propiedad de la gasolina es la presión de vapor, con la que algunos de sus componentes se volatilizan o escapan al ambiente; cuánto más alta es la temperatura de evaporación, menor será la emisión de compuestos volátiles (VOC's).

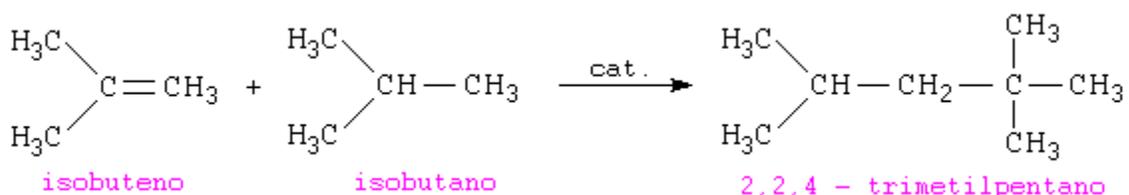
El octanaje mide el poder detonante del combustible de automotores en una escala de 0 a 100, con un valor mas bajo para hidrocarburos lineales como el heptano (No. octano = 0) y un valor máximo de 100 para hidrocarburos ramificados como el isoctano. La gasolina tiene distinta calidad según su No. de octano, para los automóviles normalmente es de 87 a 93 y para la aviación se utiliza una gasolina especial con No. Octano iguala o mayor a 98. A mayor octanaje, más rápida es la respuesta del motor a la aceleración [85].

### 1.4.2. Proceso de Alquilación.

La **alquilación** es un proceso de síntesis química que consiste en la **reacción de olefinas ligeras con hidrocarburos saturados** dando lugar a hidrocarburos saturados de cadena ramificada (Isoctano)

[86]. Éste es un proceso catalítico que requiere un catalizador de naturaleza ácida fuerte, como el ácido fluorhídrico (HF) o el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

En la industria petrolera este término se refiere específicamente al proceso catalítico para la alquilación de isobutano con varias olefinas ligeras (etileno, propileno, pentenos, dímeros de buteno) para producir parafinas altamente ramificadas. Así, por ejemplo, se forma 2, 2, 4 - trimetilpentano ("isooctano") a partir de isobuteno e isobutano constituyendo una fracción significativa en el "pool" de gasolinas (11%).



El proceso de alquilación también se puede llevar a cabo con isopentano, sin embargo su aplicación a nivel comercial se ve limitada por la gran cantidad de catalizador que se requiere y por la baja producción de "alquilado" [87].

El proceso comercial de alquilación se divide en dos tipos distintos, dependiendo del catalizador usado:

1. Alquilación con ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
2. Alquilación con ácido fluorhídrico (HF)

Cuando el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) es usado como catalizador, la mayor parte de buteno es isomerizado a 2-buteno antes de la alquilación, reduciendo el rendimiento de generación del alquilado.

La alimentación de hidrocarburos para el proceso de HF debe estar completamente libre de agua (HF anhidro), debido a la naturaleza altamente corrosiva de este ácido con mezclas acuosas, por lo que se requiere usar un agente de secado (alúmina activada). La emulsión de hidrocarburo y ácido pasa del reactor a un tanque que permite separar el hidrocarburo del ácido. La fase ácida se recircula al reactor como se muestra en la Figura 1.16.

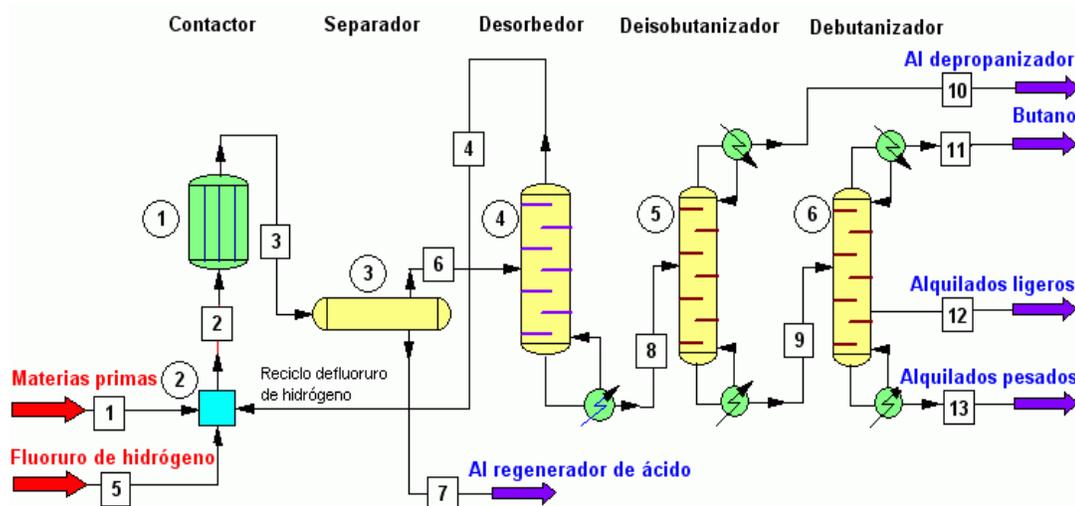


Figura 1.16. Proceso de alquilación catalizada con ácido fluorhídrico (HF).

Sin embargo como el HF es muy soluble en hidrocarburos (aproximadamente el 1% en peso es retenido en la capa de hidrocarburos), es necesario recuperar el ácido mediante una columna empacada con anillos de alúmina. Esta columna también sirve como catalizador para la descomposición de los compuestos organofluorados en olefinas y HF. De esta columna empacada se recupera parte del HF, el cual se reintegra al reactor. Tanto el HF libre como los compuestos orgánofluorados disueltos en el producto provocan propiedades corrosivas al alquilado y disminuyen su número de octano.

La ventaja más significativa del proceso de alquilación usando HF con respecto al proceso en donde se utiliza  $H_2SO_4$ , es que la composición de la fracción de octano en el producto de alquilación es mayor, aproximadamente 98 % para HF contra 45.32% con catalizador  $H_2SO_4$  [88].

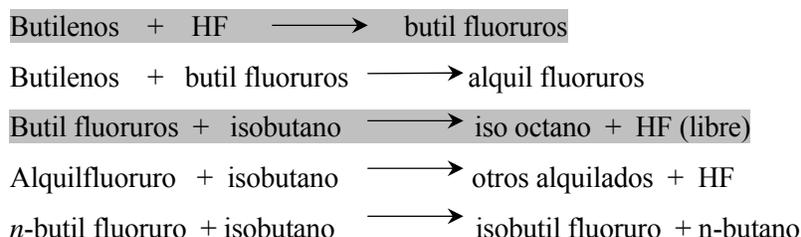
### 1.4.3. Química de la reacción de Alquilación con HF.

La reacción química de alquilación se lleva a cabo en forma eficiente cuando el isobutano líquido es mezclado con butileno y ácido fluorhídrico (HF) gas, especialmente en la interfase a la cual tiene acceso la olefina y el isobutano a 38 °C, la cual es la adecuada para que se lleve a cabo la reacción de alquilación, en la que las parafinas normales son inertes [89].

Las olefinas son las que realmente actúan sobre el HF y uno de los objetivos de una buena alquilación, es reducir la formación de polímeros olefínicos, así como la perduración de compuestos orgánofluorados resultantes de dichas reacciones de las olefinas.

El fluoruro de butileno así como otros fluoruros de olefinas simples, tienen un punto de ebullición un poco superior respecto a las olefinas correspondientes, son solubles en hidrocarburos o en el HF líquido. Estos fluoruros son convertidos en la solución de HF con isobutano presente y después son rápidamente alquilados. El producto final es la combinación del hidrocarburo con el HF libre.

La reacción química principal que se lleva a cabo en la alquilación con HF de una fracción de butano-butileno es: el isobutano y el butileno reaccionan directamente en presencia de HF para producir iso-octano (pentano plus), compuesto principal del alquilado.



#### 1.4.4. Impacto del Flúor en la calidad de la gasolina de alquilación.

La reacción de alquilación no es 100 % perfecta y también se forma parafinas con puntos de ebullición superiores e inferiores al iso-octano (pentano plus), las cuales tienen un número menor de octano.

Además, en el caso de que el HF no sea removido del alquilado, cuando ocurra el proceso de combustión en los motores de gasolina (formación de dióxido de carbono y agua) la presencia de agua podría permitir la formación de ácido Fluorhídrico provocando fenómenos de corrosión en el motor e impacto ambiental.

Por ello en este trabajo de Tesis se presenta una solución alternativa, para la remoción de Flúor de la gasolina de alquilación utilizando nuevos adsorbentes sólidos, en particular el SBA-15 y materiales con sitios superbásicos sobre la matriz de SBA-15, y mediante pruebas de adsorción, se estudiarán las propiedades la remoción de HF de la gasolina de alquilación.

## CAPÍTULO 2

# METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Una de las principales áreas de interés para la química de materiales es la síntesis de tamices moleculares mesoporosos con estructuras controlables a escala nanométrica, con el objeto de establecer aplicaciones potenciales en catálisis, separación de gases, adsorción de diversas especies químicas e intercambio iónico. Los Tensoactivos no iónicos, del tipo copolimérico en tribloque poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (POE-POP-POE), han recibido atención en la síntesis de materiales mesoporosos por su capacidad para autoensamblarse en mesofases definidas. Además, estos tensoactivos son fáciles de separar, no son tóxicos, son biodegradables y relativamente económicos.

Por ello, la primera parte de este trabajo de investigación consistió en establecer las condiciones de síntesis del material nanoestructurado de sílice, tipo SBA-15. A partir de tetraetil ortosilicato (TEOS) (fuente de sílice); y Pluronic P123 (POE<sub>20</sub>-POP<sub>70</sub>-POE<sub>20</sub>) tensoactivo no iónico que funciona (durante la síntesis) como un agente director de la estructura del material. De este modo el primer paso fue sintetizar el material SBA-15 siguiendo la metodología reportada por Zhao et al. [7]. A partir de los resultados obtenidos (en esta síntesis) se modificaron algunas condiciones con el fin de optimizar las características mesoporosas del material (diámetro de poro y grosor de pared) con estructura hexagonal.

Entre las variables que se modificaron se encuentran:

- ❖ La agitación durante la síntesis
- ❖ La temperatura de síntesis y de añejamiento
- ❖ El tiempo de reacción
- ❖ El recipiente utilizado en la síntesis para el control de temperatura
- ❖ El uso de etanol en la post-síntesis
- ❖ El tipo de calcinación

En la segunda parte del trabajo de investigación se seleccionaron los prototipos de SBA-15 con las mejores propiedades estructurales, para generar sitios superbásicos, en estos materiales, mediante la impregnación de potasio.

La caracterización de estos materiales se realizó mediante técnicas tales como: Difracción de Rayos X (DRX) de polvos, Adsorción de nitrógeno (Método BET), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR), IR de CO<sub>2</sub> fijado por adsorción, Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En la tercera parte, y última de este trabajo, se realizaron las pruebas correspondientes para evaluar la capacidad de adsorción, tanto del prototipo SBA-15, como de los materiales con sitios superbásicos, para su aplicación en la remoción de flúor en la gasolina de alquilación. La cuantificación de flúor se realizó mediante una Valoración ácido-base, HPLC (Cromatografía de Iones) y potenciometría (utilizando un Electrodo selectivo de Flúor).

### 2.1 *Reactivos, Material y Equipo*

#### Reactivos Químicos

- ❖ Acetato de Magnesio  $Mg(CH_3COO)_2$
- ❖ Ácido Clorhídrico (HCl, Baker y Merck)
- ❖ Agua desionizada
- ❖ Alcohol etílico absoluto (Baker)
- ❖ Carbonato de Sodio  $Na_2CO_3$
- ❖ Fenoftaleína
- ❖ Nitrato de potasio  $KNO_3$
- ❖ Pluronic P123(BASF) de una pureza mínima de 99%
- ❖ Solución Buffer Tissab de fuerza iónica 5.0:
- ❖ Solución Estándar de Fluoruro de sodio de 1000 ppm
- ❖ Solución Estándar de HCl 0.1 N
- ❖ Solución Estándar de NaOH 0.1 N
- ❖ Tetraetil ortosilicato  $Si(OC_2H_5)_4$ , (Merck, Aldrich) de una pureza mínima de 98%

Estos reactivos se utilizaron en forma directa sin realizarles ningún tratamiento adicional.

#### Equipo

- ❖ Agitador magnético
- ❖ Analizador de Área Superficial ASAP-2405 Micromeritics
- ❖ Balanza analítica Mettler modelo H72
- ❖ Baño térmico Haake Fisons HS891000 con celda de vidrio
- ❖ Barras magnéticas
- ❖ Bomba de vacío y mangueras

- ❖ Desionizador de Agua Millipore
- ❖ Difractómetro de rayos-X Siemens D-500 con radiación de cobre y un monocromador de radiación para  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )
- ❖ Electrodo específico para ión fluoruro, ORION 940900 U. S. STD
- ❖ Estufa
- ❖ Equipo DSC-TGA-FTIR NETZSCH STA 409 PG/PC
- ❖ Horno Thermolyne 79300
- ❖ Equipo HPLC DIONEX con una columna Ion Pac AS14 Analytical (4 x 250 mm), fase móvil 3.5 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /1.0 mM  $\text{NaHCO}_3$ , a un flujo de 1.2 mL/min con un detector conductimétrico de supresión ASRS-ULTRA.
- ❖ Microscopio Electrónico JEOL Philips CM-200 acoplado a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos-X (Edax).
- ❖ Mufla Thermolyne F-D1525 M
- ❖ Parrilla de calentamiento
- ❖ pH metro con capacidad para leer mV
- ❖ Válvula de aguja micrométrica

Lámpara de combustión; método ASTM D-1266

- ❖ Absorbedor
- ❖ Chimenea
- ❖ Trampa de rocío
- ❖ Matraz y quemador para muestras líquidas
- ❖ Mechas de algodón

## 2.2 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SBA-15

El desarrollo de este trabajo se realizó partiendo de la síntesis reportada por Zhao y colaboradores [7]; y en base a los resultados obtenidos se modificaron algunas variables con el propósito de mejorar las características mesoporosas del material. Las modificaciones realizadas se describen más adelante.

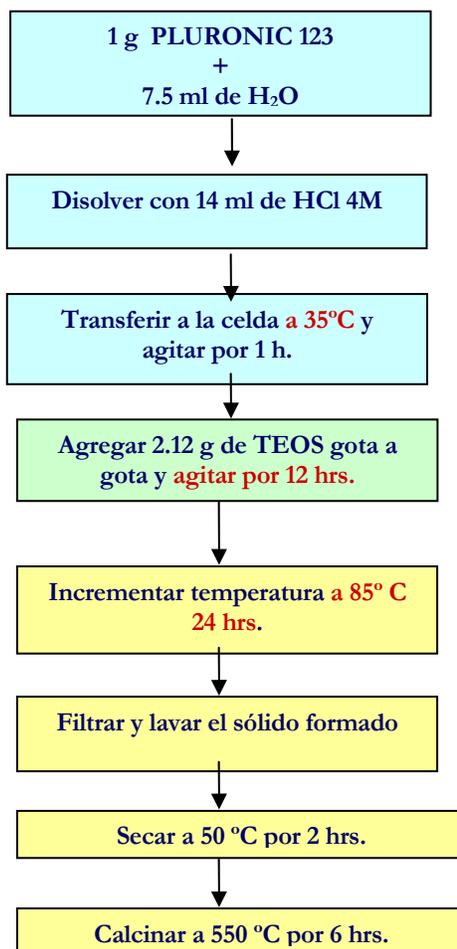
### 2.2.1 Síntesis reportada en la Literatura por Zhao y colaboradores.

Se pesó 1 g del Pluronic P123; y se disolvió en 7.5 g de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada (a temperatura ambiente) y se le agregan 14 mL de HCl 4M; estos reactivos se mezclaron en un mismo vaso de precipitados, agitando la mezcla manualmente. Posteriormente, esta mezcla se transfirió a una celda de vidrio la cual se encontraba a temperatura constante de 35 °C (mediante un baño de control

térmico) bajo agitación moderada y se dejó en esta situación durante 1 h. hasta lograr su homogenización.

En otro vaso de precipitados, se pesaron 2.12 g de tetraetil ortosilicato (TEOS), el cual se agregó gota a gota a la solución anterior, mezclándose bajo agitación continua. Después de la adición total del TEOS, el sistema se dejó en la celda de vidrio, tapada con un vidrio de reloj, a temperatura constante de 35°C, durante 12 h. Posteriormente se incrementó la temperatura hasta 85°C (temperatura de añejamiento) manteniéndose así durante 24 h. El producto de la síntesis fue un sólido blanco (rendimiento del 97%).

El sólido sintetizado se lavó 3 veces con agua destilada, filtrándose y secándose en una estufa a 50°C durante 2h. El sólido seco se pulverizó, por medio de un mortero, y posteriormente se procedió a realizar su calcinación en un horno, programando una rampa de calentamiento de 1 °/min. desde una temperatura ambiente hasta 550°C, manteniéndose en esta temperatura, bajo un flujo de aire, durante 6 h (Sistema 0, ver Tabla 2.1).



### *2.2.2 Modificaciones sobre la técnica de Zhao.*

En este trabajo de Tesis se modificó la relación de agua, respecto a la propuesta por Zhao (7.5 g), agregándose 21.5 g por cada gramo de P123, con lo cual la composición molar de la mezcla para las síntesis subsecuentes se mantuvo constante en TEOS/ P123/ HCl /H<sub>2</sub>O: 1: 0.02:40:117.

#### *2.2.2.1 Efecto de la Agitación*

Para observar el efecto que tiene la agitación en la preparación de los materiales nanoestructurados, después de agregar el TEOS, uno de los sistemas se mantuvo en agitación moderada, mientras que el otro se dejaba sin agitación durante el tiempo de añejamiento (véase Tabla 2.1).

#### *2.2.2.2 Efecto de la Temperatura*

Para analizar el efecto que tiene el aumento de la temperatura de síntesis en la estructura del SBA-15, se realizaron síntesis en las siguientes temperaturas: 40, 45, 50 y 60°C (a diferencia de la temperatura original de síntesis (35°C) descrita en la sección 2.2.1)

Así mismo la temperatura de añejamiento original (85 °C) se modificó a los siguientes valores: 60, 90 y 100°C.

#### *2.2.2.3 Efecto del Tiempo de Reacción*

Para analizar el efecto que tiene el aumento del tiempo de reacción en la preparación del SBA-15 se realizaron las siguientes modificaciones (respecto a la síntesis original, sección 2.2.1): se duplicó tanto el tiempo de síntesis a 24 h, como el de añejamiento a 48 h.

#### *2.2.2.4 Recipiente utilizado en la síntesis para el control de temperatura*

La modificación en cuanto al recipiente que se utilizó para la síntesis del SBA-15 consistió en que durante la primera etapa de la síntesis todos los sistemas de reacción se mantuvieron en la celda de vidrio conectada a un baño de control térmico y cuando se incrementaba a la temperatura de añejamiento el sistema de síntesis se transfirió a un frasco de polipropileno cerrado y sellado con cinta de teflón dentro de la estufa para mantener la temperatura constante durante el tiempo de añejamiento.

### 2.2.2.5 *Efecto del uso de Etanol en la Post-síntesis*

Se sabe que el etanol podría afectar el tamaño de poro del SBA-15, para analizar este efecto el sólido sintetizado se mezcló con 20 ml de etanol, bajo agitación moderada, a 50°C durante 2 h. Después, de lo cual, el sólido se filtró y se secó a 50°C en la estufa, para posteriormente calcinarlo.

### 2.2.2.6 *Efecto de la Calcinación*

Para analizar el efecto que tiene el método de calcinación en la estructura del SBA-15, el sólido sintetizado se calcinó utilizando una mufla o utilizando un horno.

#### *a) En Mufla*

Se inició el calentamiento desde una temperatura ambiente y se llevó hasta 550°C mediante una rampa aproximada de 50°C/30 min. manteniéndose en 550 °C durante 8h.

#### *b) En Horno*

Se programó una rampa de calentamiento de 1 °/min. desde una temperatura ambiente hasta 550°C, manteniéndose en esta temperatura, bajo un flujo de aire, durante 6 h.

Se realizaron en total 29 síntesis, como resultado de las variaciones descritas en los párrafos anteriores, en las cuales siempre se obtuvo un sólido blanco (que se simboliza por “NAN”), y que como se mostrará más adelante corresponde al material SBA-15.

En la Tabla 2.1 se muestra en forma esquemática las condiciones de reacción y la etiqueta asignada al sólido sintetizado (NAN-01, ..., NAN-29).

A todos los sólidos sintetizados (secos y calcinados) se les determinaron sus difractogramas de rayos-X, y con base en ellos, se seleccionaron los sólidos con las mejores características (NAN-02, NAN-28 y NAN-29) a los cuales se les determinaron sus propiedades texturales y sus micrografías de microscopía electrónica.

**Tabla 2.1** Condiciones de síntesis para la formación de los sólidos, NAN-01 a NAN-29, a partir de Pluronic P123 y tetraetil ortosilicato, en medio ácido.

<b>SISTEMA</b>	<b>TEMPERATURA DE SINTESIS</b>	<b>TIEMPO DE SINTESIS</b>	<b>TEMPERATURA DE AÑEJAMIENTO</b>	<b>TIEMPO DE AÑEJAMIENTO</b>	<b>ETIQUETA</b>	<b>SÓLIDO</b>
<i>SISTEMA 0</i>					NAN-01	<i>Seco</i>
<i>Con agitación en celda de vidrio</i>	35°C	12 hrs.	85°C	24 hrs.	NAN-02	<i>Calcinado</i>
<i>SISTEMA 1</i>					NAN-03	<i>Seco</i>
<i>Sin agitación en celda de vidrio.</i>	40°C	24 hrs.	60°C	48 hrs.	NAN-04	<i>Calcinado en mufla</i>
<i>SISTEMA 2</i>					NAN-05	<i>Calcinado en horno</i>
<i>Con agitación en celda de vidrio</i>	40°C	24 hrs.	60°C	48 hrs.	NAN-06	<i>Seco</i>
<i>SISTEMA 3</i>					NAN-07	<i>Calcinado en mufla</i>
<i>Sin agitación, en frasco de polipropileno.</i>	45°C	24 hrs.	90°C	48 hrs.	NAN-08	<i>Tratado con etanol</i>
<i>SISTEMA 4</i>					NAN-09	<i>Seco</i>
<i>Con agitación, en frasco de polipropileno.</i>	45°C	24 hrs.	90°C	48 hrs.	NAN-10	<i>Calcinado en mufla</i>
<i>SISTEMA 5</i>					NAN-11	<i>Tratado con etanol</i>
<i>Con agitación, en frasco de polipropileno.</i>	50°C	24 hrs.	60°C	48 hrs.	NAN-12	<i>Seco</i>
<i>SISTEMA 6</i>					NAN-13	<i>Calcinada en mufla</i>
<i>Sin agitación, en frasco de polipropileno.</i>	50°C	24 hrs.	60°C	48 hrs.	NAN-14	<i>Calcinada en horno</i>
<i>SISTEMA 7</i>					NAN-15	<i>Seco</i>
<i>Con agitación, en frasco de polipropileno.</i>	60°C	24 hrs.	100 °C	48 hrs.	NAN-16	<i>Calcinado en mufla</i>
<i>SISTEMA 8</i>					NAN-17	<i>Tratado con etanol</i>
<i>Sin agitación, en frasco de polipropileno.</i>	60°C	24 hrs.	100 °C	48 hrs.	NAN-18	<i>Seco</i>
<i>SISTEMA 9</i>					NAN-19	<i>Calcinado en mufla</i>
<i>Con agitación, en frasco de polipropileno.</i>	60°C	24 hrs.	100 °C	48 hrs.	NAN-20	<i>Tratado con etanol</i>
					NAN-21	<i>Seca</i>
					NAN-22	<i>Calcinada en mufla</i>
					NAN-23	<i>Tratado con etanol</i>
					NAN-24	<i>Seco</i>
					NAN-25	<i>Calcinada en mufla</i>
					NAN-26	<i>Tratado con etanol</i>
					NAN-27	<i>Seco</i>
					NAN-28	<i>Calcinado en mufla</i>
					NAN-29	<i>Tratado con etanol</i>

### 2.3. MODIFICACIÓN DEL MATERIAL SBA-15

La modificación del SBA-15 para crearle sitios básicos, se realizó con el material que mostró las mejores características estructurales y texturales (NAN-28), realizándose la incorporación de  $\text{KNO}_3$  en presencia de  $\text{MgO}$  por el método de Impregnación de Humedad Incipiente [43].

#### 2.3.1 Síntesis del SBA-15 con sitios superbásicos

La síntesis de los materiales con sitios superbásicos se realizó en dos etapas; la primera consistió en incorporar magnesio *in situ* en la mezcla original de la síntesis del SBA-15, a fin de proteger la estructura del material sintetizado, para posteriormente impregnarlo con potasio y activar los sitios superbásicos a  $600^\circ\text{C}$ , como se describirá a continuación.

##### *Incorporación de Acetato de Magnesio $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in-situ en la estructura del SBA-15.*

Una Proción de 10% en masa de acetato de magnesio se agregó *in-situ* durante la primera etapa de síntesis del SBA-15, mezclándose con el Pluronic P123, el agua desionizada y el HCl, siguiendo la metodología de síntesis como se indicó en la sección 2.2.2.

La relación molar en esta síntesis fue  $\text{TEOS/P123/Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ : 1:0.02: 0.21:40:117, en donde 0.21 corresponde al 10 % en masa de  $\text{MgO}$  sobre SBA-15.

El sólido producido se lavó, filtró, secó y calcinó (en mufla) de la misma manera que se describió en la sección 2.2.2.6, obteniéndose un sólido blanco que se etiquetó como “MS-10” el cual fue caracterizado mediante difracción de rayos-X, Adsorción de nitrógeno y Microscopía Electrónica de Transmisión.

##### *Impregnación de Potasio en MS-10.*

La impregnación de potasio se realizó mediante la técnica de Humedad Incipiente [43], para lo cual por cada gramo del sólido MS-10, se le añadió 26 % p/p de Potasio (a partir de nitrato de potasio), posteriormente, el sólido se calcinó (en un horno) durante 6 horas a  $600^\circ\text{C}$  bajo un flujo de nitrógeno para activar los sitios superbásicos del material, el cual se etiquetó como 26KMS10.

La caracterización de este sólido se realizó mediante técnicas tales como: Difracción de Rayos X (DRX) de polvos, Adsorción de nitrógeno (Método BET), Microscopía Electrónica de Transmisión

(MET), Espectroscopia IR, IR de CO<sub>2</sub> fijado por adsorción, Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

## 2.4 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE FLÚOR DE LA GASOLINA DE ALQUILACIÓN.

La aplicación del material SBA-15 consistió en la remoción de flúor en gasolinas obtenidas por alquilación de isoparafinas (isobutano; i-C<sub>4</sub>) con olefinas (isobuteno; C<sub>4</sub><sup>=</sup>), a fin de obtener una gasolina limpia (sin azufre, sin aromáticos ni óxidos de nitrógeno) con un alto índice de octano (> 94). Para este fin se realizaron pruebas de adsorción con los materiales SBA-15 sintetizados NAN-28 y 26KMS10.

La cuantificación de flúor en la “gasolina de alquilación” se efectuó mediante tres técnicas, en una de ellas se cuantifica solo el HF libre (valoración ácido-base), mientras que en las dos restantes se analiza el flúor total (Cromatografía de supresión de Iones y Electrodo de Ión Selectivo).

### 2.4.1. Pruebas de Adsorción de Flúor.

#### 2.4.1.1. En NAN-28

El sólido etiquetado como NAN-28 se probó como material adsorbente de (flúor) en gasolina de alquilación mezclando directamente una porción en polvo del material con una cantidad de gasolina en una relación en masa SBA-15: Gasolina: 1:30, manteniéndose bajo agitación moderada durante 10 min. , separando el sólido por filtración, para posteriormente cuantificar el contenido de flúor en la gasolina tratada.

#### 2.4.1.2. En 26KMS10.

Las pruebas de adsorción de flúor con el material 26KMS10 se realizaron de dos formas: En una de ellas se repitió la misma metodología que la utilizada para el material NAN-28 (sección 2.4.1.1), probando distintas relaciones en masa. Mientras que en la segunda, se probó la utilización de una columna de adsorción (25 cm), empacada con el material 26KMS10 (previamente extrudado) por la cual se hizo pasar una cantidad de gasolina de alquilación en un tiempo de elusión de 25 min.

Todas las pruebas de adsorción fueron posteriormente tratadas para realizar la cuantificación de HF y compuestos organofluorados, y, de esta manera, conocer el porcentaje de remoción de flúor en la gasolina.

## 2.4.2. Cuantificación de Flúor en gasolina de Alquilación.

### 2.4.2.1. Determinación de Ácido Fluorhídrico libre: Método analítico

La determinación de HF libre en hidrocarburos se realizó mediante una extracción líquido-líquido del alquilado con una solución acuosa de NaOH, seguida de la valoración de una alícuota de la fase acuosa con HCl (**Basado en Philips Petroleum Company: Método 5722-FL-1**).

Dicha técnica consistió de los siguientes pasos:

- 1.- Se mezclaron 200 g de gasolina de alquilación con 100 mL NaOH 0.1N en un embudo de separación de polipropileno y se realizó la extracción líquido-líquido.
- 2.- Se tomó una alícuota de 50 mL de la fase acuosa.
- 3.- Se agregaron 2 gotas de indicador (fenoftaleína) a la alícuota.
- 4.- Se tituló la alícuota con HCl 0.1N

La cantidad de HF libre se calculó mediante la siguiente Ecuación:

$$\text{HF libre (ppm)} = \frac{[(C_{\text{NaOH}})(V_{\text{alícuota}}) - (C_{\text{HCl}})(V_{\text{pe}})] \text{ PM } (1 \times 10^6)}{W (1000)} \quad (2.1)$$

Donde:

$C_{\text{NaOH}}$  = concentración normal de NaOH.

$V_{\text{alícuota}}$  = Volumen de la alícuota

$C_{\text{HCl}}$  = concentración normal de HCl.

$V_{\text{pe}}$  = Volumen del punto de equivalencia

PM = Peso molecular de HF.

W = Peso de la gasolina de alquilación en gramos.

### 2.4.2.2 Determinación de Flúor total en hidrocarburos:

Los métodos para determinar flúor total fueron: el método por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), y el método por ión selectivo. El primero, determina el flúor como anión, es decir fluoruro, a nivel de trazas y en simultáneo con otros aniones o cationes (apéndice B). En tanto, el método por ión selectivo, se basa en la medida del potencial de una solución que contiene iones fluoruro, cuando se sumerge dentro de ella un electrodo específico para fluoruro (calibrado) y uno de referencia, se crea una corriente eléctrica entre la muestra y la solución interna del electrodo de ión selectivo, cuyo potencial será la medida de la concentración de fluoruro.

Para la determinación del flúor total en hidrocarburos se necesitó realizar la combustión de la gasolina de alquilación, en una lámpara de azufre adaptada para flúor (Figura 2.1), según la norma ASTM D-1266, a fin de capturar el flúor total en una solución acuosa de carbonato de sodio para, posteriormente, mediante un Electrodo Selectivo y Cromatografía Iónica, determinar las ppm de flúor.



**Figura 2.1** Dispositivo utilizada para la combustión de gasolina de alquilación mediante el “Método de Schöniger” [90]

Posterior a la combustión del alquilado, se vació la solución de carbonato de sodio en un vaso de polietileno de 100 mL, enjuagando perfectamente con agua desionizada la chimenea, el absorbedor y la trampa de rocío; recuperando los lavados en un mismo vaso y aforando en un matraz volumétrico de 100 mL.

Para cuantificar el flúor total de esta solución se empleó una curva de calibración potenciométrica (Electrodo de Ión Selectivo) y una curva de calibración (Cromatografía de supresión

iónica) a partir de la cual se obtuvo el valor correspondiente de concentración (ppm de flúor) y con este valor se calcularon los organofluorados totales (en ppm) de la gasolina de alquilación.

Cálculos

$$\text{Fluoruros orgánicos (ppm)} = \frac{\text{L} * 100}{\text{gr. de muestra quemada}}$$

(2.2)

Donde:

L= Lectura de fluoruros (ppm) de la curva de calibración.

**CAPÍTULO 3**

**RESULTADOS**

**Y**

**DISCUSIÓN**

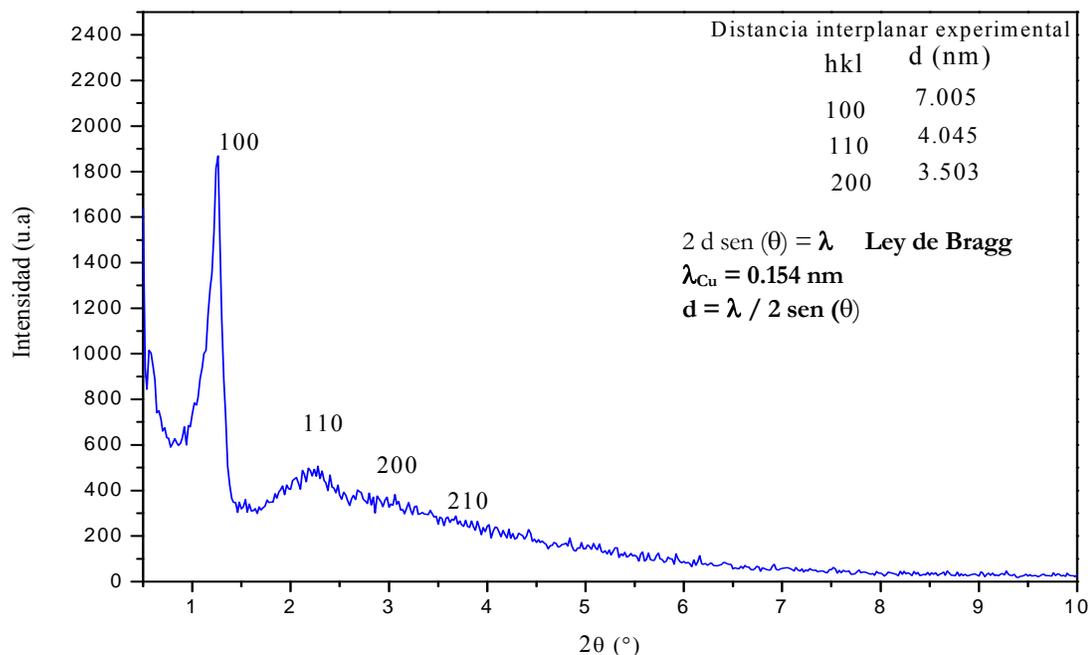
### 3.1 Obtención y caracterización del material SBA-15.

Con el objeto de caracterizar los materiales sintetizados tipo SBA-15, se aplicaron las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Adsorción de Nitrógeno (Método BET) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), los resultados se presentan a continuación.

#### 3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Las condiciones de síntesis del material en medio ácido se señalan en la Tabla 2.1 y la metodología experimental se describe en la sección 2.2.2. La relación molar de la mezcla de reacción fue TEOS: P123: HCl: H<sub>2</sub>O: de 1:0.02:40:117.

La primera síntesis se realizó mediante la metodología propuesta originalmente por Zhao [7], obteniéndose , el patron de difracción de rayos X de la Figura 3.1 (para la muestra calcinada NAN-02).



**Figura 3.1.** Difractograma experimental de rayos X del sólido NAN-02 (calcinado). En el recuadro B se muestra el patrón de difracción del SBA-15 (calcinado) de la referencia Zhao et al.

En la Figura 3.1 se observa que el sólido “NAN-02” presenta las líneas de reflexión características del material SBA-15 [Zhao et al.]. Existen picos bien definidos en el intervalo de 1 a 3°

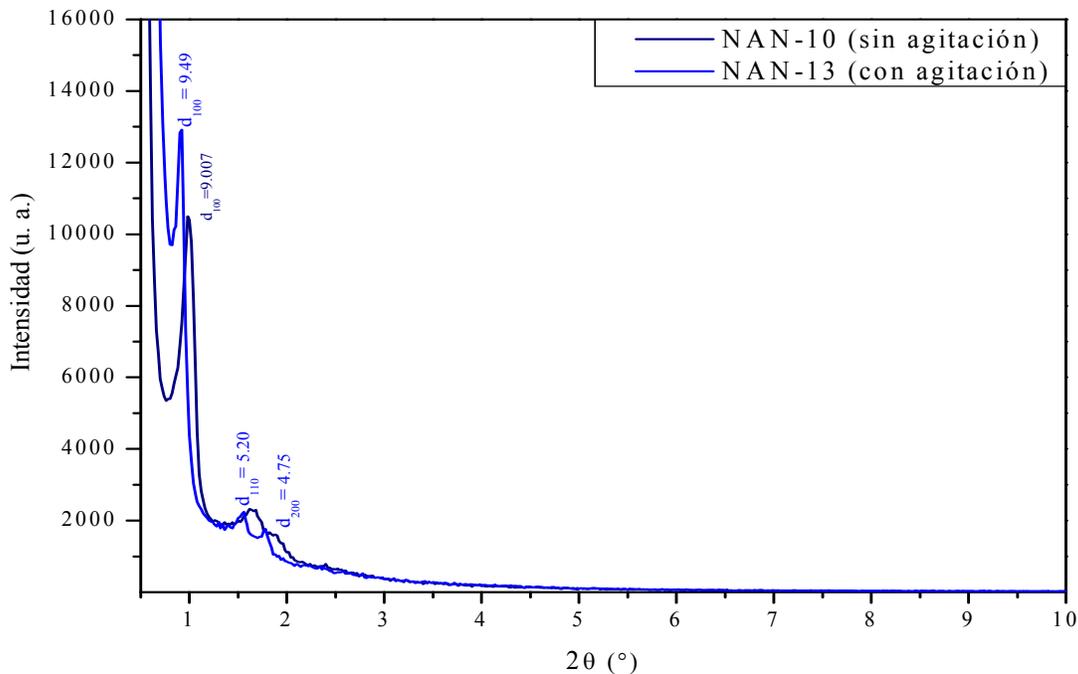
(2 $\theta$ ), asociados con un arreglo de simetría hexagonal  $p6mm$  con distancias periódicas  $d$  en el plano (100), (110) y (200).

Estos resultados confirman que las condiciones de síntesis favorecen la formación del material nanoestructurado y mesoporoso de simetría hexagonal (con un orden de largo alcance) del tipo SBA-15.

A partir de los resultados de esta síntesis se modificaron algunas condiciones a fin de obtener materiales SBA-15 con diferentes características. A continuación se presentan los resultados que se obtuvieron de dicho estudio.

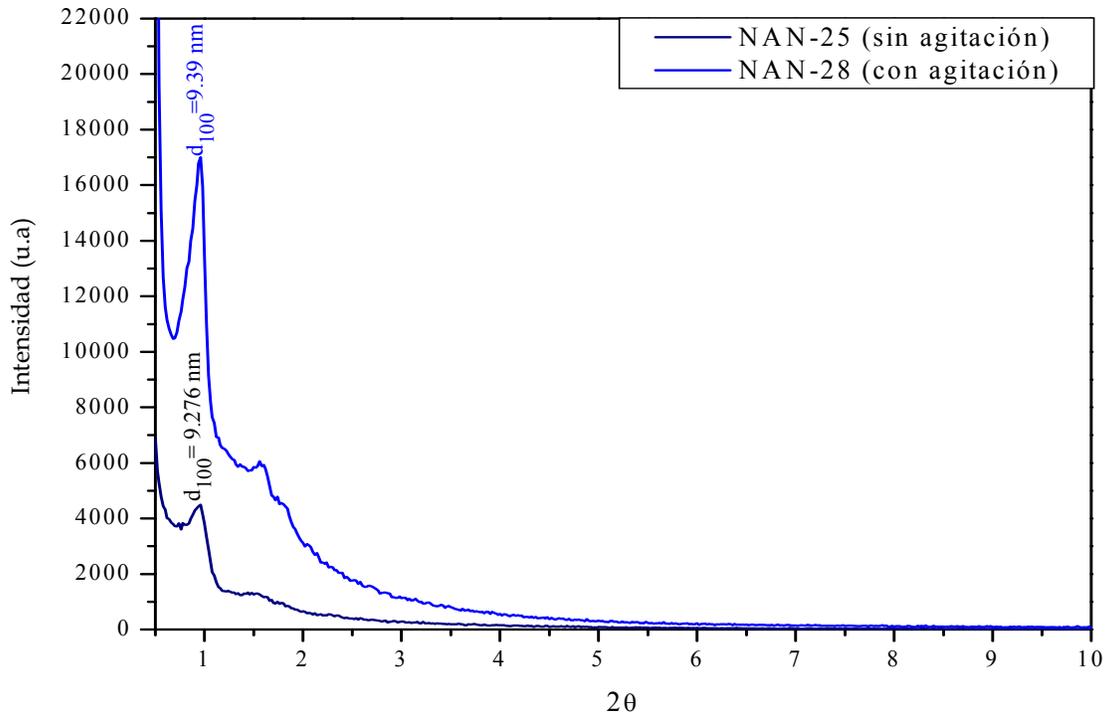
### 3.1.1.1 Efecto de la Agitación

En la Figura 3.2 se encuentran los patrones de difracción de rayos-X de los sólidos NAN-10 y NAN-13, los cuales fueron sintetizados bajo las mismas condiciones de reacción pero variando únicamente la agitación durante la síntesis. El sólido NAN-10 se obtuvo en condiciones estáticas, mientras que, NAN-13 se obtuvo bajo agitación continua. Como se observa en la Figura 3.2, ambos sólidos muestran un difractograma característico del material SBA-15. Sin embargo, el valor  $d_{100}$  para NAN-10 es 9.01 nm, mientras que para NAN-13 es 9.49 nm. Esto indica que la agitación, o la falta de ésta, durante la síntesis, tiene un efecto en el valor de la distancia ( $d_{100}$ ) [91,92]. En el sistema de reacción bajo agitación, se favorece un incremento en el parametro de celda ( $\Delta d = 0.483$  nm).



**Figura 3.2.** Patrón de difracción de rayos X de los sólidos NAN-10 (sin agitación) y NAN-13 (con agitación).

Esta misma tendencia la presentan los sólidos NAN-05, NAN-07, NAN-16 y NAN-19. Sin embargo, cuando la temperatura de síntesis es de 100 °C, el efecto de agitación mecánica ya no es significativo en cuanto al valor de la distancia  $d_{100}$ . En la Figura 3.3 se muestra el patrón de rayos-X para los sólidos NAN-25 y NAN-28, donde se observa este resultado. El sólido NAN-28 presenta un pico con mayor intensidad (~17000 u.a.) lo cual indica que en un sistema de reacción con agitación se tienen un mayor número de periodicidades (en base al número de población).



**Figura 3.3.** Patrón de difracción de rayos X de los sólidos NAN-25 (sin agitación) y NAN-28 (con agitación).

Por lo anterior se concluye que la agitación durante la síntesis del SBA-15 promueve materiales con mejor ordenamiento, siempre y cuando la temperatura se encuentre en el intervalo de 30-90 °C debido a que se tiene una mejor mezcla de los reactivos involucrados. Si la temperatura es mayor de 90 °C el efecto de la agitación mecánica ya no es relevante, dando sólidos con un alto ordenamiento.

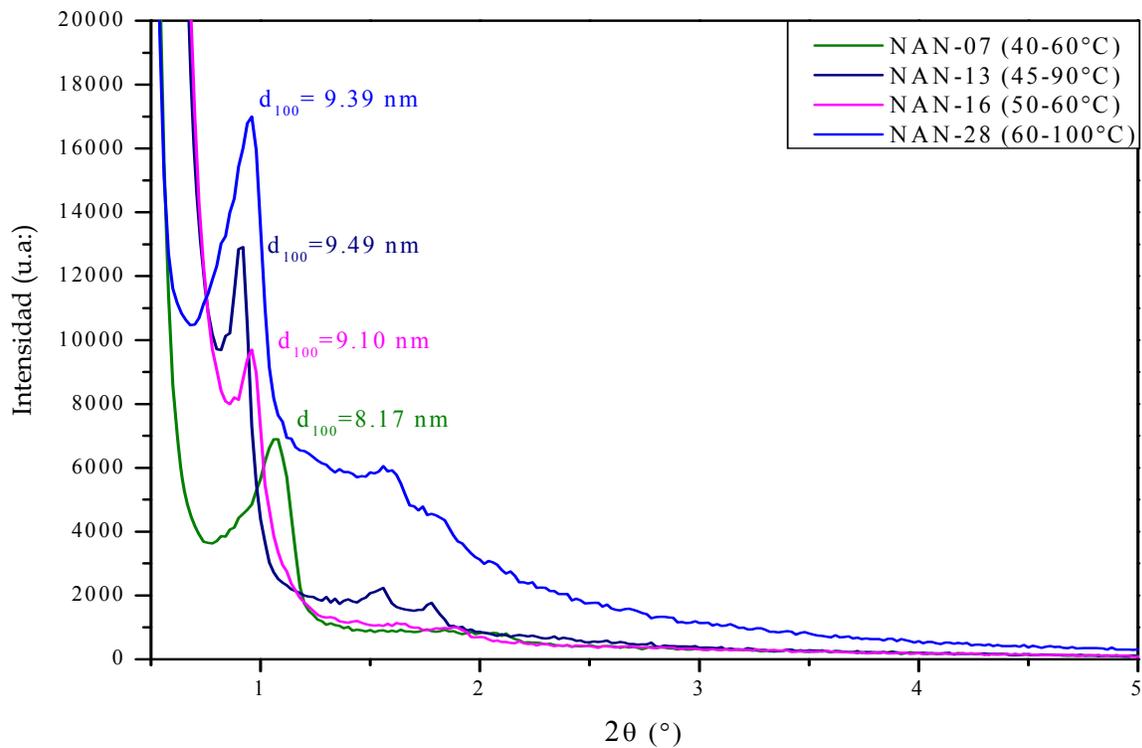
### 3.1.1.2 Efecto de la Temperatura

La Figura 3.4 muestra los difractogramas de rayos-X correspondientes a los sólidos calcinados NAN-07, NAN-13, NAN-16 y NAN-28, respectivamente. Estas muestras fueron sintetizadas a diferentes temperaturas bajo agitación continua.

**Tabla 3.1.** Variación de las temperaturas de síntesis y añejamiento.

Muestra	Temperatura de síntesis	Temperatura de añejamiento
NAN-07	40°C	60°C
NAN-13	45°C	90°C
NAN-16	50°C	60°C
NAN-28	60°C	100°C

En las muestras NAN-07, NAN-13, NAN-16 y NAN-28, se observa el pico  $d_{100}$  con mayor intensidad, característico del SBA-15; este pico es estrecho, lo que significa que presenta una distribución uniforme y estrecha del tamaño de poros. Sin embargo, por efecto de la temperatura el primer pico del sólido NAN-07 se encuentra más desplazado hacia la derecha,  $2\theta = 1.08^\circ$ , lo que supone un menor valor de las distancias de repetición ( $d_{100}$ ). Conforme se aumenta la temperatura el valor de  $d_{100}$  también aumenta, lo mismo que la intensidad, lo cual es indicativo de un mayor número de periodicidades. Este incremento en el valor de  $d_{100}$  está de acuerdo con el aumento en el valor del parámetro de celda  $a_0$  asociado con el aumento en el diámetro de poro, en el espesor de pared o en ambos.



**Figura 3.4.** Patrón de difracción de rayos X de los sólidos NAN-07 (60°C), NAN-13 (90°C), NAN-16 (60°C) y NAN-28 (100°C).

Una posible explicación a la tendencia en el aumento del tamaño de poro al realizar la síntesis a una mayor temperatura se basa en, que a mayor temperatura las cadenas de polióxido de etileno comienzan a deshidratarse incorporándose en el núcleo hidrofóbico de la micela y por tanto incrementando su diámetro [93].

En la Tabla 3.2 se muestra en forma tabulada estos resultados, esto es, a mayor temperatura aumenta el valor del parámetro de celda  $a_0$ , teniendo su valor máximo cuando la temperatura de síntesis sobrepasa los 90 °C, valor que indica el crecimiento del diámetro de poro, del espesor de la pared o ambos.

**Tabla 3.2** Distancia interplanar y parámetro de celda unitaria para las muestras NAN-07, NAN-13, NAN-16 y NAN-28.

Muestra	Temperatura de síntesis	Temperatura de añejamiento	$d_{100}$ (nm)	$d_{110}$ (nm)	$d_{200}$ (nm)	Parámetro de celda $a_0$ (nm)
NAN-07	40°C	60°C	8.17	4.72	4.09	9.43
NAN-16	50°C	60°C	9.10	5.25	4.55	10.51
NAN-13	45°C	90°C	9.49	5.48	4.74	10.96
NAN-28	60°C	100°C	9.39	5.31	4.59	10.84

De esta manera la Difracción de Rayos X permite confirmar que el tamaño del parámetro de celda  $a_0$  de los materiales tipo SBA-15 puede ser modulado con la temperatura de síntesis y de añejamiento, de tal forma que el valor del parámetro aumenta a medida que se incrementa la temperatura (como se observó en los sólidos NAN-13 y NAN-28).

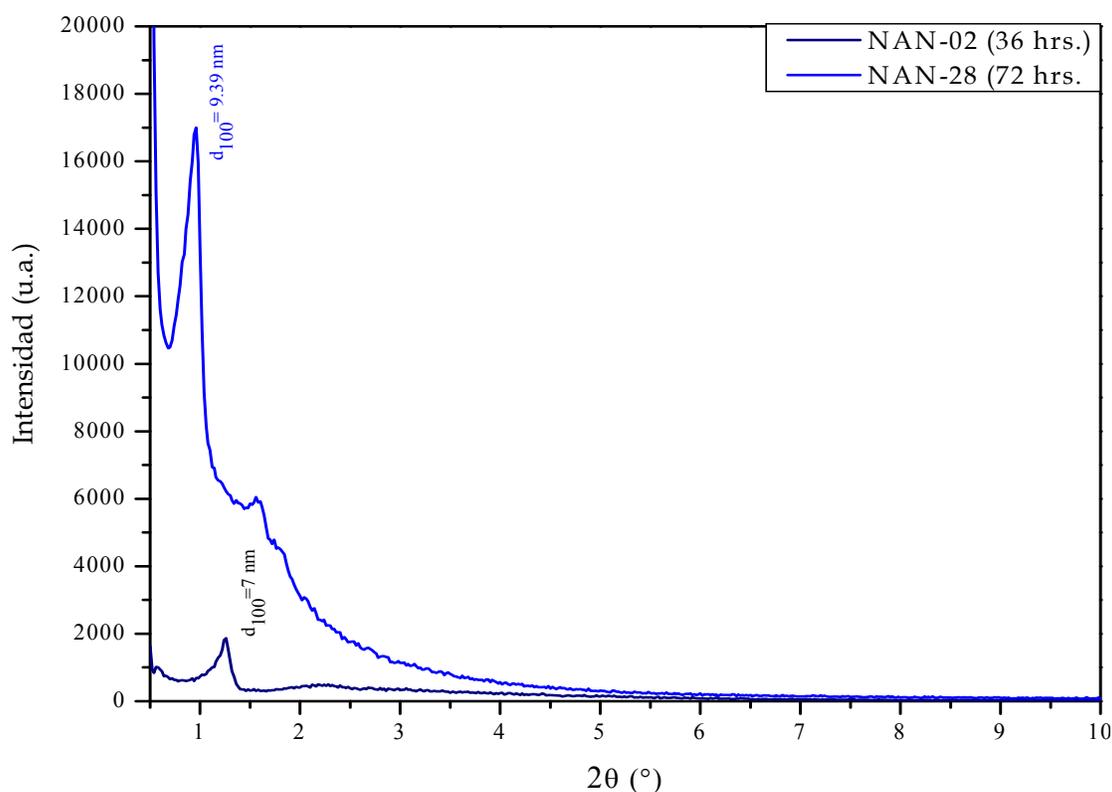
### 3.1.1.3 Efecto del tiempo de reacción

La Figura 3.5 muestra los difractogramas de rayos-X correspondientes a los sólidos calcinados NAN-02 y NAN-28 a diferentes tiempos de síntesis y añejamiento.

**Tabla 3.3.** Variación de los tiempos de síntesis y añejamiento.

Muestra	Tiempo de síntesis	Tiempo de añejamiento
NAN-02	12 hrs.	24 hrs.
NAN-28	24 hrs.	48 hrs.

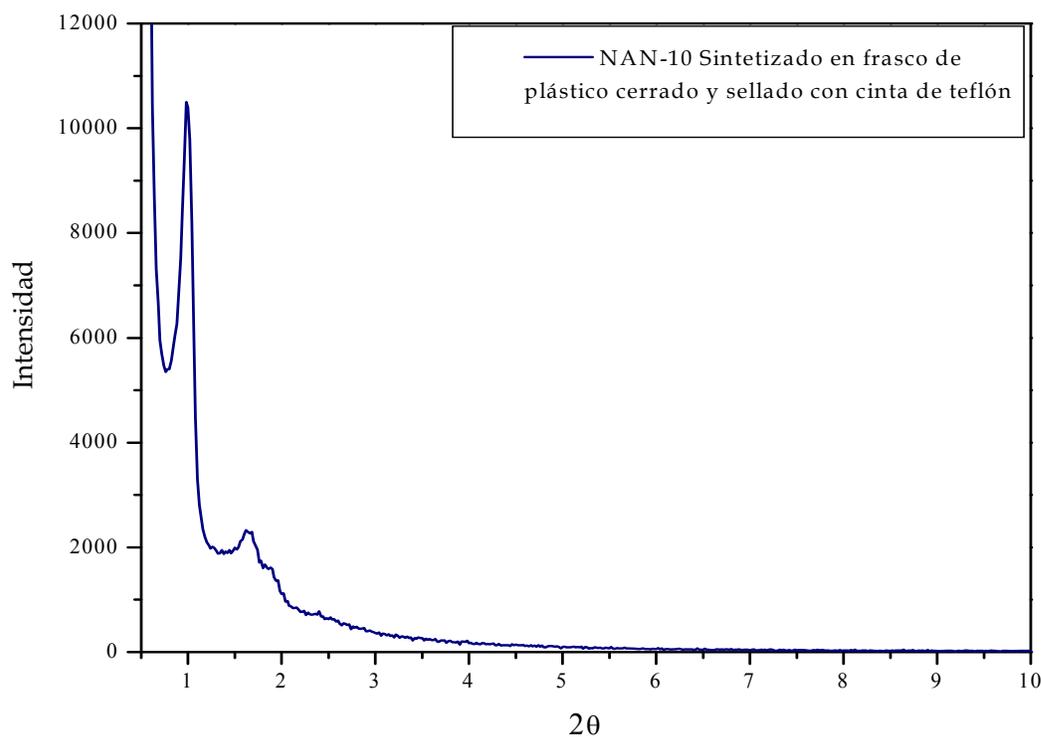
En ambas muestras, se observa el pico característico del SBA-15, presenta una distribución uniforme y estrecha del tamaño de poros. Sin embargo, el primer pico del sólido NAN-02 tiene un valor de  $d_{100} = 7.0$  nm y menor intensidad relativa, respecto al valor obtenido para NAN-28 de  $d_{100} = 9.39$  nm.

**Figura 3.5.** Patrón de difracción de rayos X de los sólidos NAN-02 (36 hrs) y NAN-28 (72 hrs)

Esto significa que al incrementar el tiempo de reacción de 36 a 72 hrs, se obtuvieron sólidos con mayor número de periodicidades, mostrando tres picos bien definidos correspondientes a un arreglo de simetría hexagonal [94]. Por lo cual todos los sistemas de síntesis subsecuentes se realizaron durante 72 hrs (24 hrs de síntesis y 48 hrs de añejamiento).

### 3.1.1.4 Efecto del recipiente utilizado para el control de temperatura

En esta sección se comprobó que el cambio de recipiente para la segunda fase de la síntesis para incrementar la temperatura, facilitaba la obtención de materiales con un valor mayor en el parámetro de celda  $a_0$  (con un incremento en diámetro de poro, espesor de pared o ambos) como se indicó antes, esta adaptación se hizo debido a que el baño de control térmico tiene una temperatura límite de uso de aproximadamente 93°C (temperatura en la que el agua se evaporaba) por ello se utilizaron frascos de plástico (cerrados y sellados con cinta de teflón) dentro de una estufa para completar el tiempo de añejamiento.



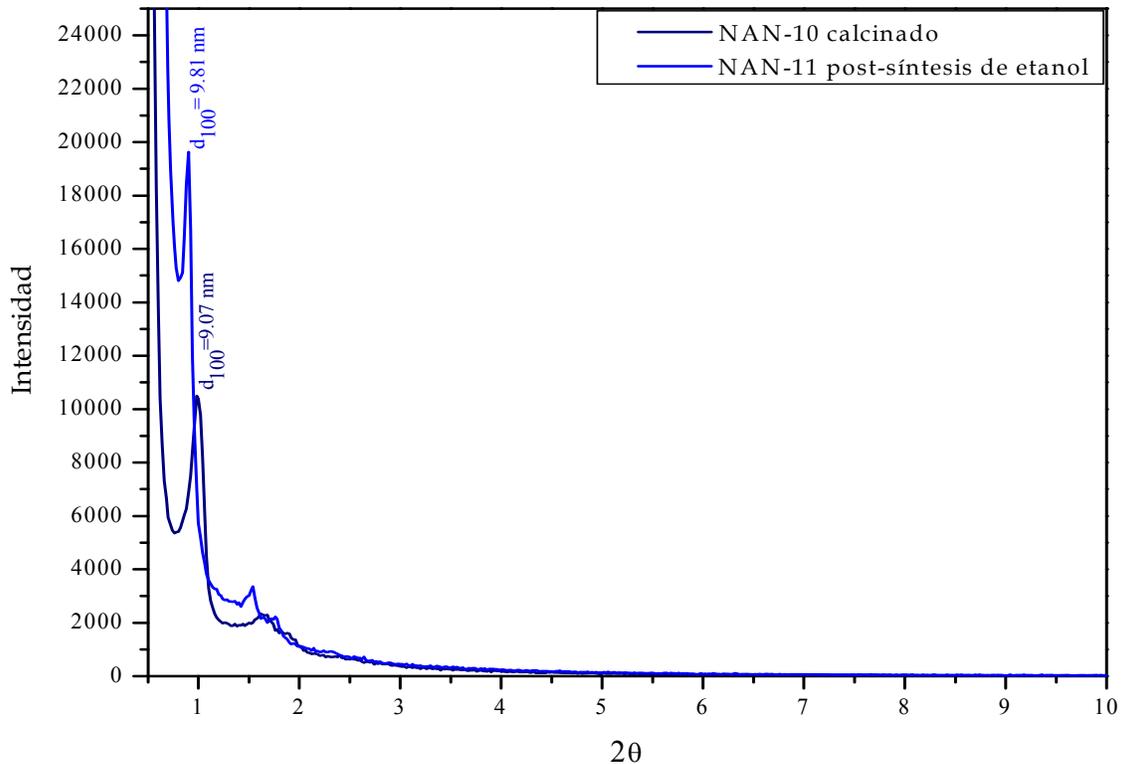
**Figura 3.6.** Patrón de difracción de rayos X del sólido NAN-10 sintetizado en un frasco de plástico cerrado y sellado con cinta de teflón dentro de una estufa para completar el tiempo de añejamiento a temperaturas de 90°C.

Finalmente esta forma de controlar la temperatura durante el tiempo de añejamiento resultó muy útil en la formación de sólidos con un elevado valor en el parámetro de celda, promoviendo una buena adaptación a las condiciones de síntesis, para temperaturas mayores de 93 °C.

### 3.1.1.5 Efecto del Post-Tratamiento con Etanol

Para determinar el efecto del proceso de lavado y redispersión del precipitado en etanol sobre: (1) la morfología y el tamaño de partículas, y (2) posibles transformaciones de fase, la suspensión coloidal fue sometida a un proceso de filtrado-redispersión y envejecimiento, en dicho solvente.

En la Figura 3.7 se muestran los difractogramas de rayos-X de las muestras sólidas calcinadas NAN-10 y NAN-11. La muestra calcinada NAN-10 tiene un arreglo bien definido de poros. Por efecto del post-tratamiento con etanol la muestra NAN-11, presentó un aumento en el valor del tamaño de parámetro de celda  $a_0$ , además de un incremento en la intensidad relativa del pico y mejoraron la definición de las repeticiones del arreglo periódico.

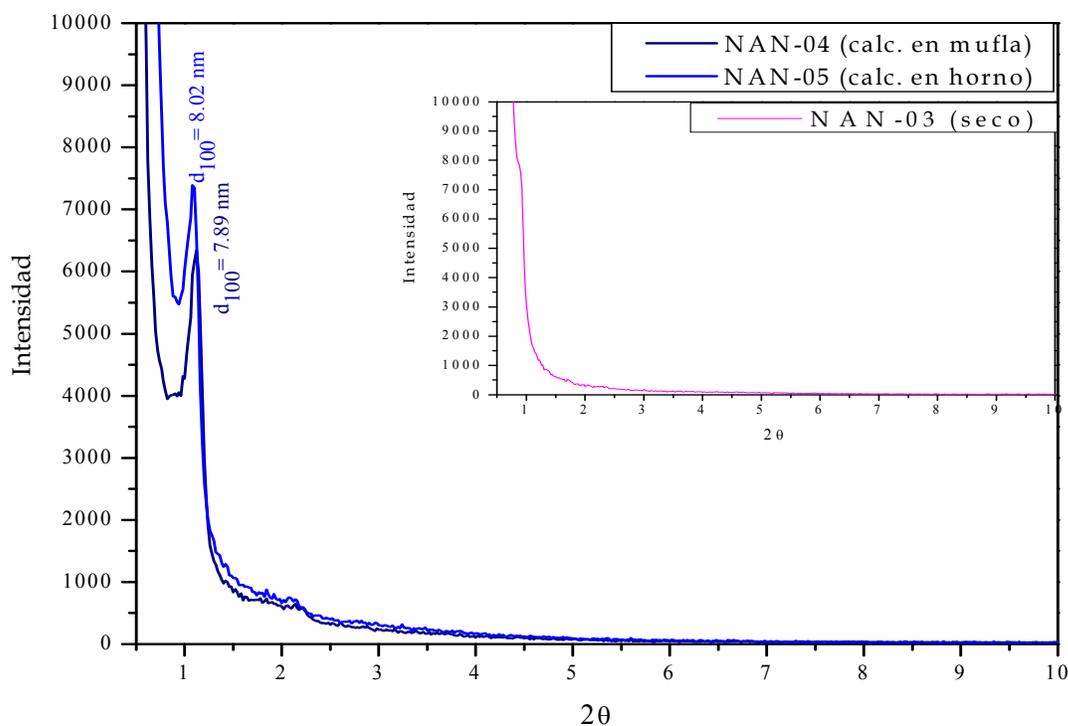


**Figura 3.7** Patrón de difracción de rayos X de los sólidos NAN-10 (solo calcinado) y NAN-11 (post-tratamiento de etanol).

Una posible explicación para la expansión en el parámetro de celda tiene que ver con el hecho de que el alcohol penetra al interior de la región hidrofóbica de las micelas aumentando su núcleo (hidrófobo), además de que el etanol promueve la hidrólisis-condensación de las paredes de los poros, incrementando el tamaño del poro [95]. Esta misma tendencia la presentan los sólidos NAN-28 y NAN-29.

### 3.1.1.6 Efecto de la calcinación

Después de calcinar los materiales NAN-04 y NAN-05, a 550°C, sus patrones de difracción de rayos-X, mostrados en la Figura 3.8, muestran picos con un ligero desplazamiento de  $\sim 1.12^\circ$  a  $\sim 1.07^\circ$  respecto al sólido seco (NAN-03) que solo presentaba una pequeña inflexión pero no era un pico. Con la calcinación se favoreció la consolidación de una red de sílice mesoestructurada, en un arreglo de poros con simetría hexagonal [96].



**Figura 3.8.** Patrón de difracción de rayos X de los sólidos NAN-04 (calcinado en mufla) y NAN-05 (calcinado en horno).

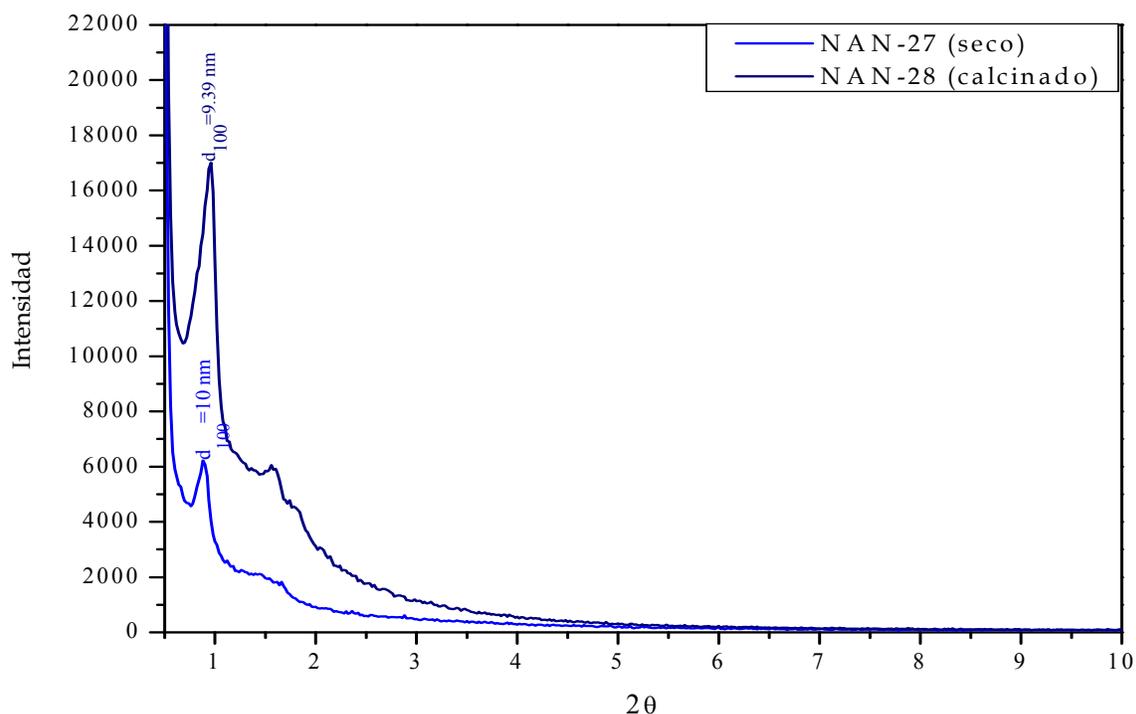
En base a los resultados mostrados se calculó la diferencia en el valor de la distancia  $d_{100}$  para ambos sólidos, siendo de 0.13 nm, por lo cual se puede concluir que la calcinación del material puede realizarse tanto en horno como en mufla, ya que las diferencias en la estructura final del sólido son poco significativas.

Considerando este estudio de variables se propuso una adaptación a la metodología original con el cual se obtuvieron los sólidos de la serie NAN-27 a NAN-29, el cual se resume en la Tabla 3.4.

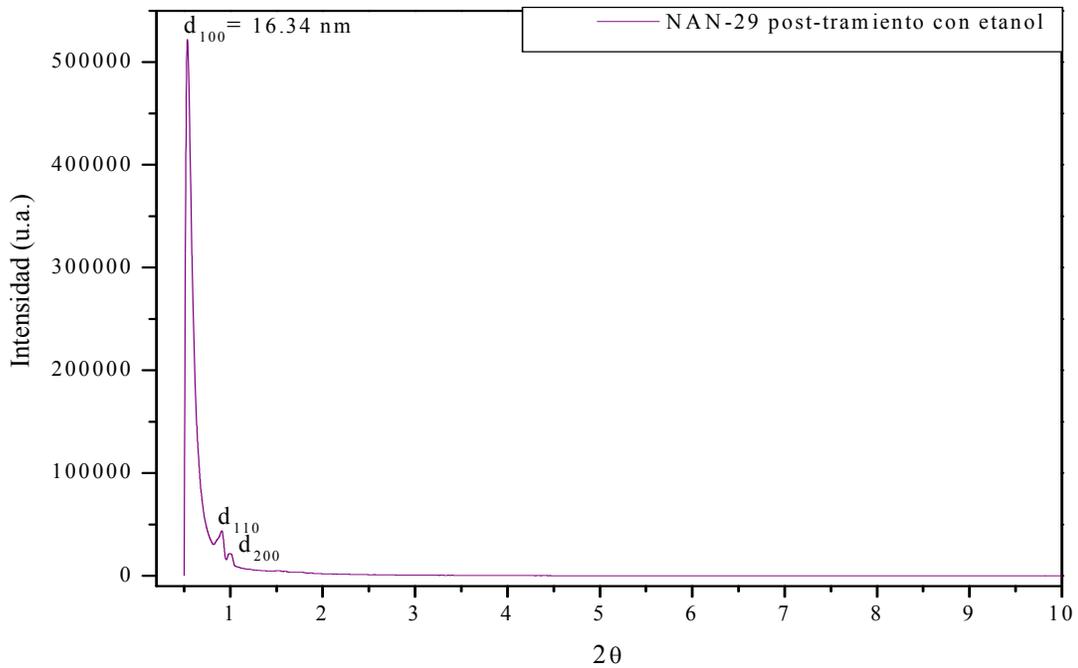
**Tabla 3.4.** Condiciones óptimas de síntesis para la formación de SBA-15 a partir de Pluronic P123 y tetraetilortosilicato, en medio ácido.

SISTEMA	TEMPERATURA DE SÍNTESIS	TIEMPO DE SÍNTESIS	TEMPERATURA DE AÑEJAMIENTO	TIEMPO DE AÑEJAMIENTO	ETIQUETA	SÓLIDO
SISTEMA 9						
Con agitación, en frasco.	60°C	24 hrs.	100 °C	48 hrs.	NAN-27 NAN-28 NAN-29	Seco Calcinado en mufla Tratado con etanol

Estos cambios efectivamente favorecieron la formación de un material nanoestructurado y mesoporoso de sílice con simetría de poros hexagonal como lo demuestran los difractogramas de rayos-X del sólido seco y calcinado, NAN-27 y NAN-28, respectivamente (Figura 3.9).

**Figura 3.9.** Patrón de difracción de rayos X de los sólidos NAN-27 (seco) y NAN-28 (calcinado).

En la Figura 3.10 se presenta el patrón de DRX para el sólido NAN-29 que pertenece al mismo sistema de síntesis que el NAN-27 y NAN-28, pero presenta un mejor pico de difracción el cual se debe al efecto del etanol (sección 3.1.1.5), favoreciendo la formación de un material nanoestructurado y mesoporoso de sílice con simetría de poros hexagonal. Por lo tanto en la siguiente parte se habla del SBA-15 refiriéndose al material sintetizado con dicha metodología (NAN-28).



**Figura 3.10.** Patrón de difracción de rayos X del sólido NAN-29 (post-tratamiento con etanol y calcinado).

Estos resultados confirman que las condiciones de síntesis propuestas en medio ácido, favorecen la formación de un material nanoestructurado y mesoporoso de estructura hexagonal (con un orden de largo alcance) del tipo SBA-15.

Como se señaló anteriormente, del análisis del difractograma se obtienen los parámetros del arreglo ordenado de poros así como los planos de poros ordenados, basándose en:

- Cuanto más desplazado hacia la derecha se encuentre el primer pico mayor será  $\theta$ , lo que supone un menor valor de “d” y por tanto un menor valor de “ $a_0$ ”. Es decir, a menores ángulos les corresponde mayores distancias interplanarias [d(100)].
- Las muestras con un primer pico estrecho presentan un rango reducido de la distribución del tamaño de poros, es decir, gran uniformidad en el tamaño de poros.
- Cuanto mejor definidas estén las cuatro líneas de reflexión más ordenados serán los poros del material, y al revés, en cuanto más difusas sean estas líneas de reflexión más amorfa será dicha estructura.

Los difractogramas obtenidos mostraron la presencia de tres picos o señales atribuidos a las reflexiones hkl [(100), (110), (200)], el pico de difracción correspondiente a la distancia  $d_{100}$  en valores bajos de  $2\theta$  es característico de los materiales mesoporosos; y las repeticiones en las distancias  $d_{110} = \frac{a}{2}$  y  $d_{200} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$  se relacionan con un alto grado de ordenamiento en una simetría hexagonal para estos materiales. Estas distancias son mostradas en la Tabla 3.5 así como el parámetro o tamaño de celda unitaria. Los resultados mostraron un incremento en la distancia interplanar  $d_{100}$  y parámetro de celda como sigue: NAN-02 > NAN-28 > NAN-29.

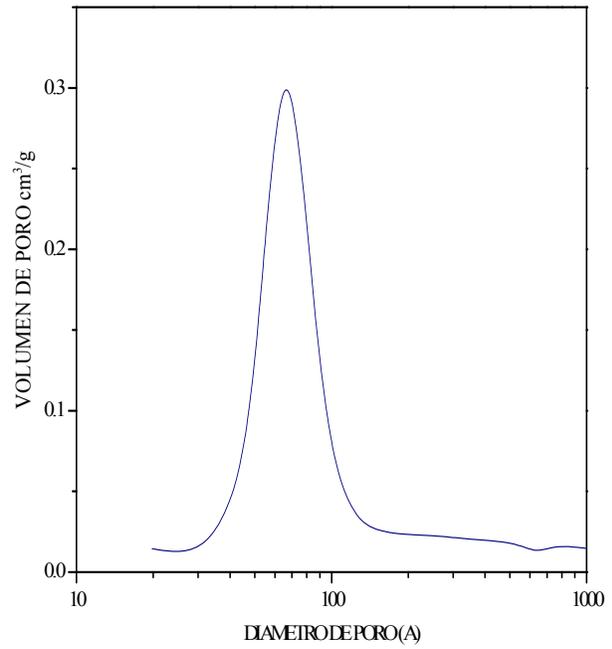
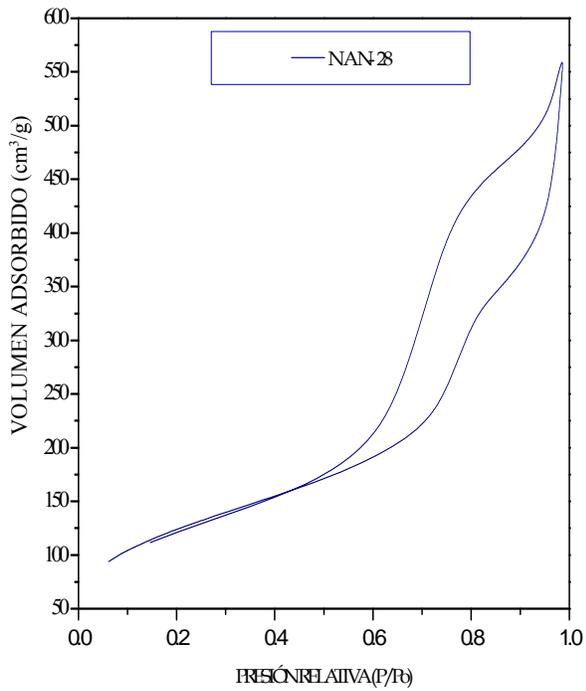
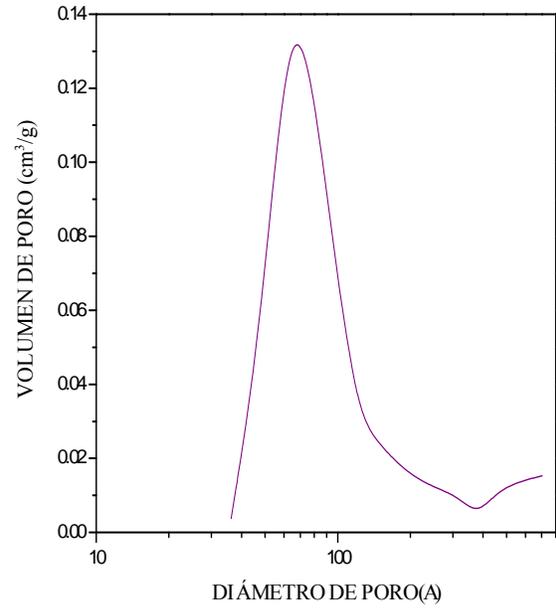
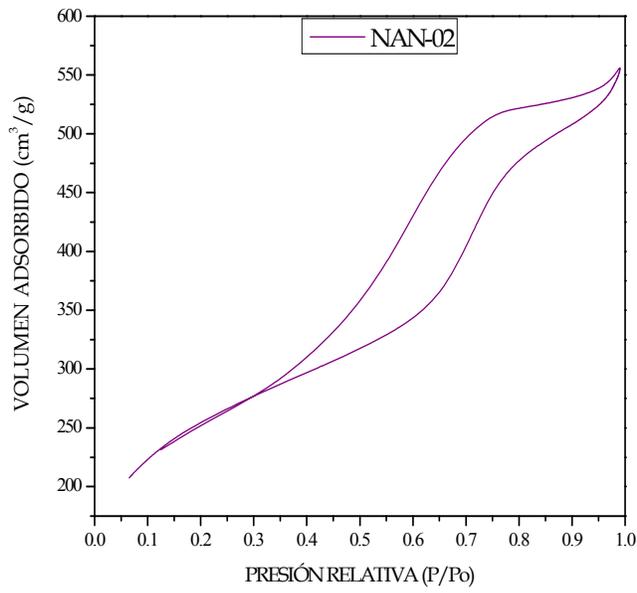
**Tabla 3.5** Distancia interplanar y parámetro de celda unitaria para las muestras NAN-02, NAN-27, NAN-28 y NAN-29.

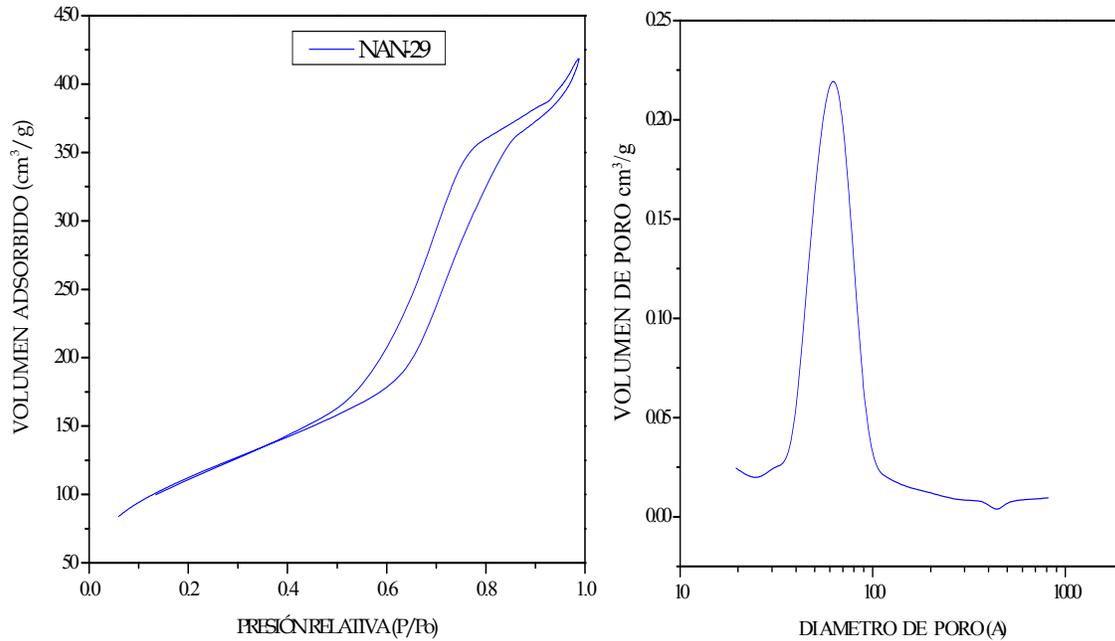
Muestra	$d_{100}$ (nm)	$d_{110}$ (nm)	$d_{200}$ (nm)	Parámetro de celda $a_0$ (nm)
NAN-02	7.00	4.04	3.50	8.08
NAN-28	9.39	5.31	4.59	10.84
NAN-29	16.34	9.43	8.17	18.87

### 3.1.2 Análisis de área específica BET.

Se observó que todas las muestras presentan una isoterma tipo IV, clasificación IUPAC [97, 98], con histéresis del tipo H1 que son características de materiales mesoporosos que presentan canales cilíndricos rectos y arreglo de poros hexagonal asociados con pequeñas cantidades de microporos, con estos resultados se comprueba la existencia de un compuesto mesoporoso en la síntesis original y después del cambio de variables.

En la Figura 3.11 se muestran las isotermas obtenidas para la adsorción de  $N_2$ , en ellas se observan dos inflexiones en la curva la primera entre 0.45-0.75 P/P<sub>0</sub>, este punto también es conocido como condensación, y la segunda inflexión más amplia que la anterior indica que las muestras tienen un buen orden estructural y buena distribución de poro.





**Figura 3.11** Isotermas de adsorción/desorción y gráficos de distribución de poros para las muestras: NAN-02, NAN-28 y NAN-29.

En la Tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos del área específica determinada por el método de adsorción de  $N_2$ . La cual varía entre los 400 y 900  $m^2/g$ , observándose además que existe una relación directa entre el área superficial y el espesor de pared (que es obtenido combinando resultados de difracción de rayos X con los del análisis de área específica) confirmando lo mencionado por Galarnau [99] quién afirma que un espesor de pared delgado provoca una área superficial elevada y que a su vez el grosor de pared dependerá de las condiciones de síntesis y de post-tratamiento.

**Tabla 3.6.** Área superficial ( $A_{BET}$ ), Volumen mesoporoso ( $V$ ), Diámetro de poro ( $D$ ) y Espesor de pared ( $\delta$ ) calculado como  $\delta = a_0 - D$ .

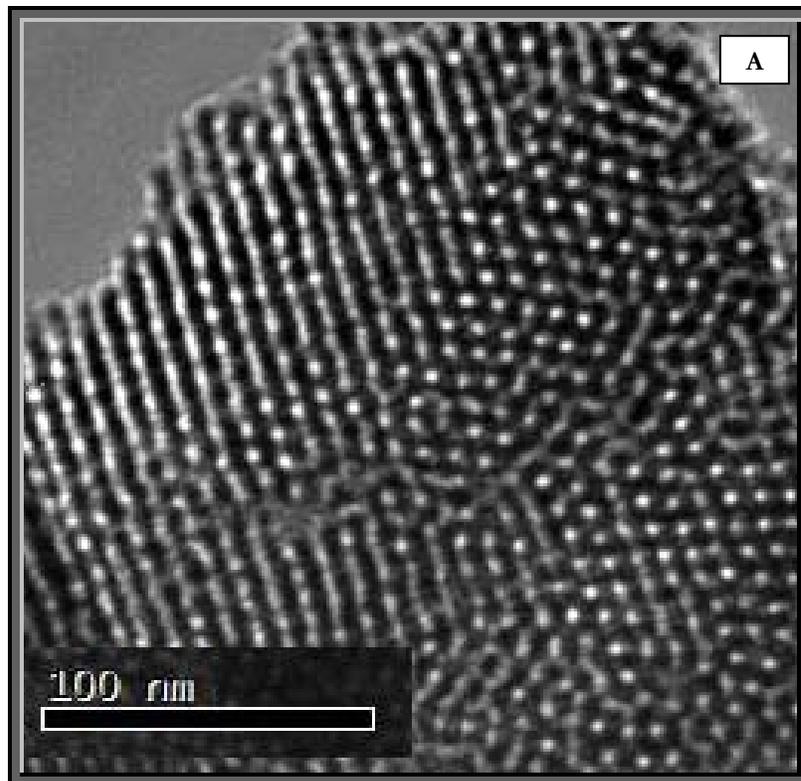
Muestra	$A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V$ ( $cm^3/g$ )	$D$ (nm)	$\delta$ (nm)
NAN-02	909	0.85	3.7	4.4
NAN-28	452	0.79	6.0	4.9
NAN-29	412	0.64	6.2	12.7

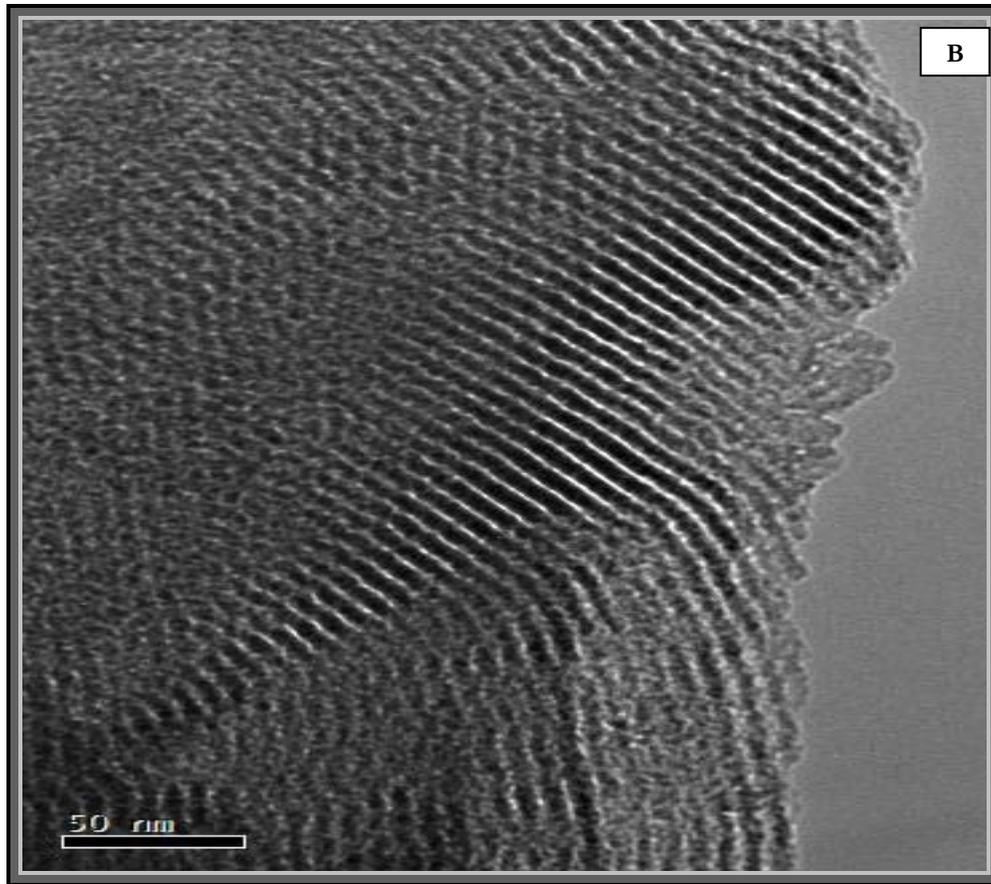
Los resultados mostraron que los sólidos NAN-28 y NAN-29 tienen áreas superficiales semejantes, sin embargo la disminución en área superficial que presentan NAN-29 concuerda con el aumento en espesor de pared, lo cual indica que se obtuvo un material con gran estabilidad térmica.

En vista de esto, los sólidos calcinados NAN-02 y NAN-29, fueron estudiados por microscopía electrónica de transmisión, como se muestra en seguida.

### *3.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)*

Los estudios de MET presentados en la Figura 3.12 permitieron obtener los siguientes resultados: para la muestra NAN-02 preparada a 35 °C por 12h, aumentando la T a 80 °C por 24 h más, se observó el arreglo hexagonal de poros para estos sólidos, con un diámetro entre (6-8) nm lo cual está en concordancia con lo reportado por Zhao [7]. La distancia entre dos centros consecutivos de los poros equivalente a la distancia interplanar estimado de las imágenes de MET es de 7.7 nm, este valor concuerda con el determinado por DRX (7.8 nm) para el mismo sólido. La vista lateral de nanotubos unidireccionales se observa claramente en la imagen B mostrada en la Figura 3.12, mientras que una vista frontal muestra el arreglo hexagonal de poros en los agregados (imagen A).



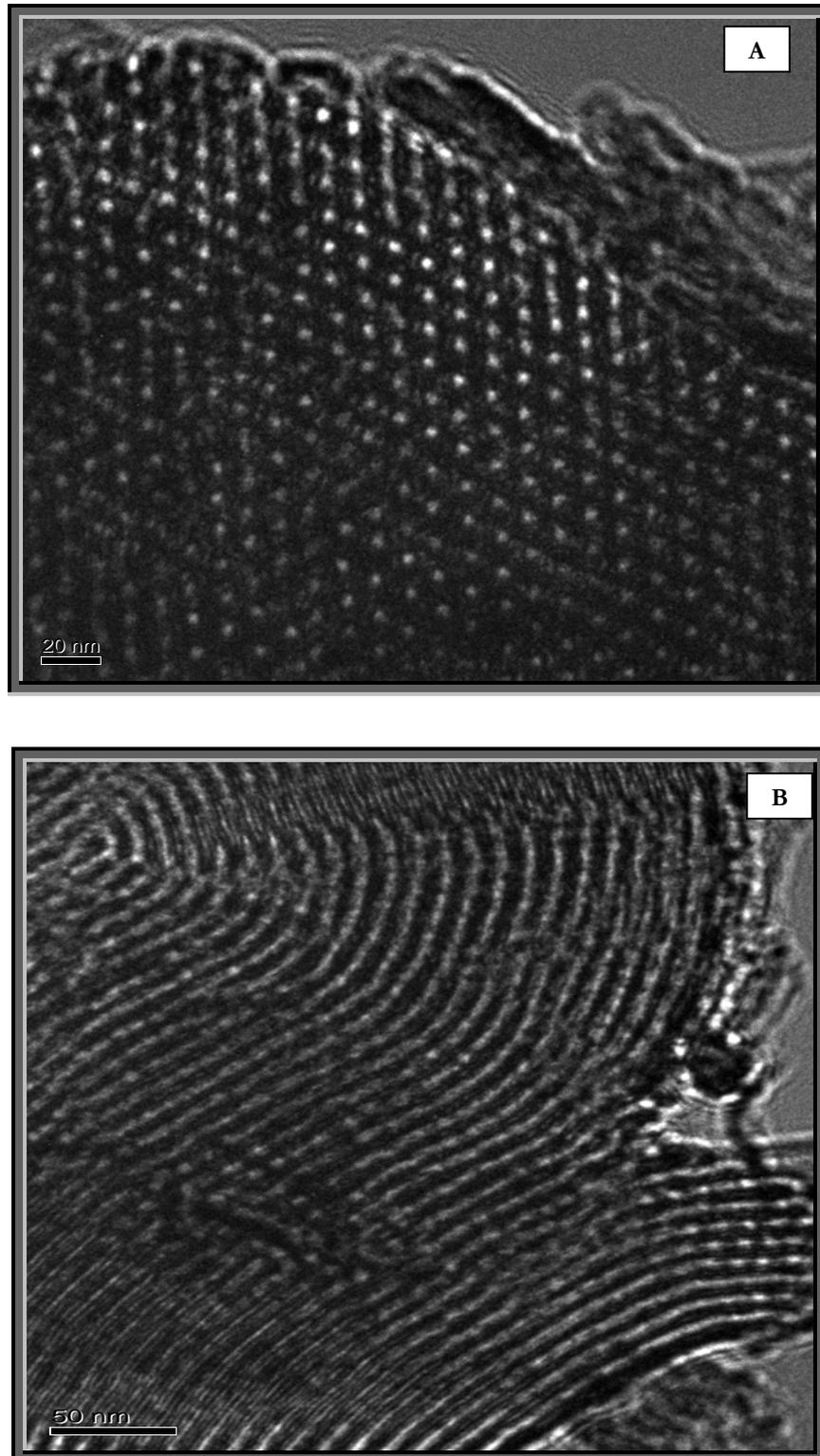


**Figura 3.12** Fotomicrografía de microscopía electrónica de transmisión del sólido calcinado NAN-02, sintetizado en las condiciones que se señalan en la Tabla 2.2. La fotomicrografía A muestra la simetría hexagonal del arreglo de poros del material y la B la vista lateral de poros unidimensionales.

Estos resultados permiten concluir que efectivamente se obtuvo un material mesoporoso del tipo SBA-15 con un arreglo de poros hexagonal y canales unidimensionales. Sin embargo, los parches de contraste ligero sobrepuestos en la estructura regular del poro de algunos granos indican la presencia de regiones amorfas. Otros defectos incluyen tubos interrumpidos y variaciones locales en el grosor de las paredes.

Por ello a continuación se muestran las fotomicrografías del sólido NAN-29, que es el material con los mejores resultados en DRX y Área BET, a fin de verificar si efectivamente se lograron mejorar las características estructurales y texturales del SBA-15.

En la Figura 3.13 se presentan dos vistas del sólido NAN-29, una muestra la simetría hexagonal y otra la vista lateral de poros.



**Figura 3.13** Fotomicrografía de microscopía electrónica de transmisión del sólido calcinado NAN-29, sintetizado en las condiciones que se señalan en la Tabla 3.4. La fotomicrografía A muestra la simetría hexagonal del arreglo de poros del material, la fotomicrografía B la vista lateral de poros unidimensionales.

La distancia entre dos centros consecutivos de los poros equivalente a la distancia interplanar estimado de las imágenes de MET para este sólido es de 13 nm, este valor es 3 nm menor del determinado por DRX (16 nm) para el mismo sólido. La vista lateral de nanotubos unidireccionales se observa claramente en la imagen B, mientras que una vista frontal muestra el arreglo hexagonal de poros en los agregados (imagen A). Con estos resultados es posible afirmar que en general se logró obtener una estructura regular de poros con mayor orden, mayor diámetro de poro y menores regiones amorfas. Donde se disminuyen defectos debido a tubos interrumpidos y variaciones locales en el grosor de las paredes, ya que además se observa una curvatura que le da posibilidad de ordenar sus canales.

De esta manera la microscopía electrónica de transmisión permite confirmar que el sólido NAN-29 presenta en forma clara el arreglo hexagonal de poros, con mayor diámetro de poros y mayor espesor de pared, respecto al NAN-02, lo cual tendrá una gran relevancia en la estabilidad hidrotérmica de este tipo de materiales.

En suma las tres técnicas de caracterización de los materiales sintetizados tipo SBA-15 (DRX, Adsorción de Nitrógeno y MET) permitieron corroborar que las modificaciones de la metodología que se realizaron en este trabajo de Tesis promueven la obtención de materiales SBA-15 con mejores características texturales y estructurales.

### ***3.2 GENERACIÓN DE SITIOS SUPERBÁSICOS EN SBA-15.***

En la sección anterior se estudiaron las propiedades de los materiales mesoporosos SBA-15. A continuación se presentan la caracterización de algunos de los materiales SBA-15 con sitios superbásicos obtenidos por el método de impregnación de húmeda Incipiente (sección 2.3).

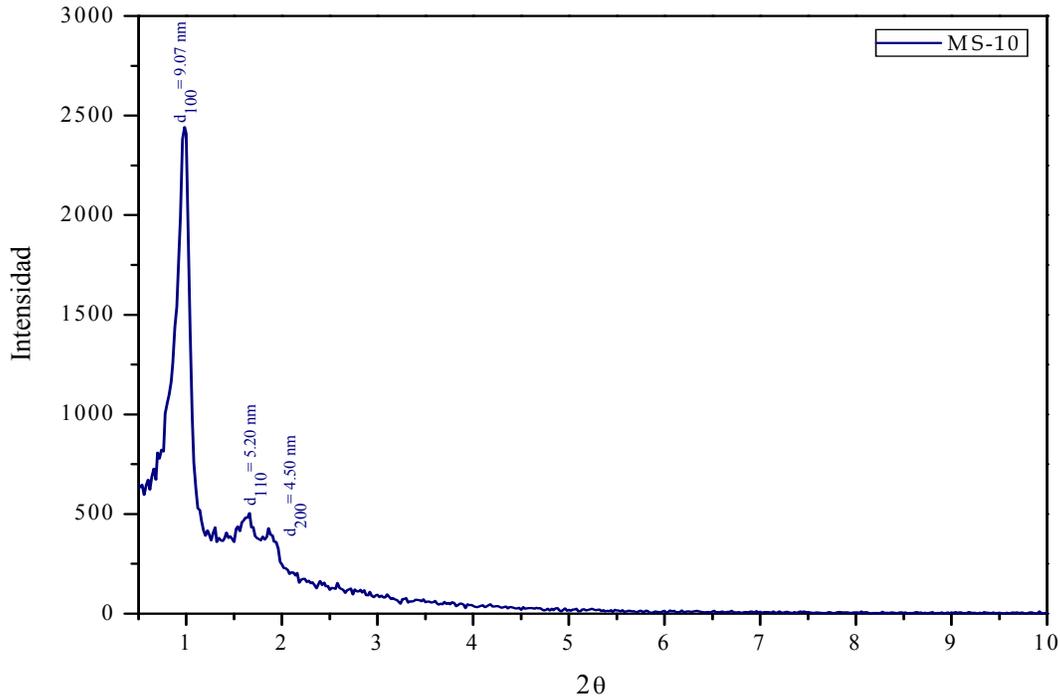
Aunque el sólido NAN-29 resultó tener las mejores propiedades estructurales y texturales, para evitar alguna reacción secundaria entre el magnesio y el etanol (adicionado en el Post-tratamiento) la modificación del SBA-15 para genera sitios superbásicos se realizó en el Sólido NAN-28 que pertenece a la misma serie de síntesis.

#### ***3.2.1 Modificación de SBA-15 con magnesio.***

La modificación del SBA-15 con magnesio se realizó, siguiendo la metodología de síntesis del sólido NAN-28, obteniéndose el material sólido modificado etiquetado como MS-10.

### 3.2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).

En la Figura 3.14 se muestran los difractogramas del sólido MS10, en el cual se puede observar que se conservan las tres señales (periodicidad) que corresponden al arreglo hexagonal, lo cual indica que la estructura del SBA-15 es preservada.



**Figura 3.14.** . Patrón de difracción de rayos X de los sólidos NAN-28(sin modificar), MS-10(modificada in situ con 10% de magnesio).

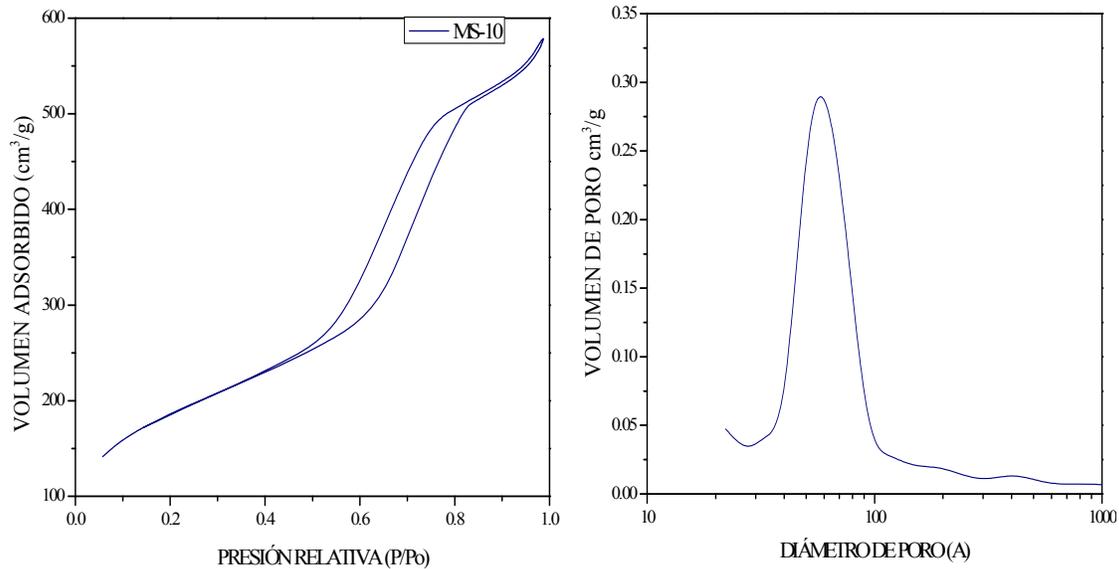
En la Tabla 3.7 se encuentran los valores de las distancias interplanares  $d_{100}$ ,  $d_{110}$  y  $d_{200}$  y el parámetro de celda  $a_0$  en ella se observa fácilmente que hay una disminución en los cuatro valores para MS-10 respecto a NAN-28, lo cual probablemente se deba al recubrimiento del interior del poro de magnesio. Sin embargo, estos resultados indican que la presencia del magnesio no altera significativamente la estructura del material SBA-15.

**Tabla 3.7** Distancia interplanar y parámetro de celda unitaria para las muestras NAN-28 y MS-10.

Muestra SBA-15	$d_{100}$ (nm)	$d_{110}$ (nm)	$d_{200}$ (nm)	Parámetro de celda $a_0$ (nm)
NAN-28	9.39	5.31	4.59	10.84
<b>MS-10</b>	9.07	5.20	4.50	<b>10.47</b>

### 3.2.1.2 Análisis de área específica BET.

En la Figura 3.15 se muestra la isoterma de  $N_2$  del Tipo IV como el obtenido para el sólido NAN-28 lo que indica que la muestra MS-10 mantiene un buen orden estructural y buena distribución de poro.



**Figura 3.15.** *Isoterma de adsorción/desorción para la muestra MS-10(modificada in situ con 10% de magnesio).*

El análisis de texturas dio como resultado un área específica de  $676 \text{ m}^2/\text{g}$ , un diámetro de poro de  $58 \text{ \AA}$ , un espesor de pared de  $4.67 \text{ nm}$  y un volumen mesoporoso de  $0.88 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Evaluando estos resultados junto con los obtenidos en DRX se puede decir que el magnesio incorporado no altera de una manera notable la estructura hexagonal. El aumento de área específica es congruente con la disminución del diámetro de poro provocado por la incorporación de magnesio.

Los resultados de la adsorción-desorción del  $N_2$  probaron que; el volumen del poro es  $0.79 \text{ cm}^3/\text{g}$  para SBA-15 y  $0.88 \text{ cm}^3/\text{g}$  para el MS (10). La Tabla 3.7 muestra el impacto del magnesio en el área superficial y parámetros específicos del mesoporo de SBA-15, confirmando que prevalece la mesoestructura en el anfitrión SBA-15.

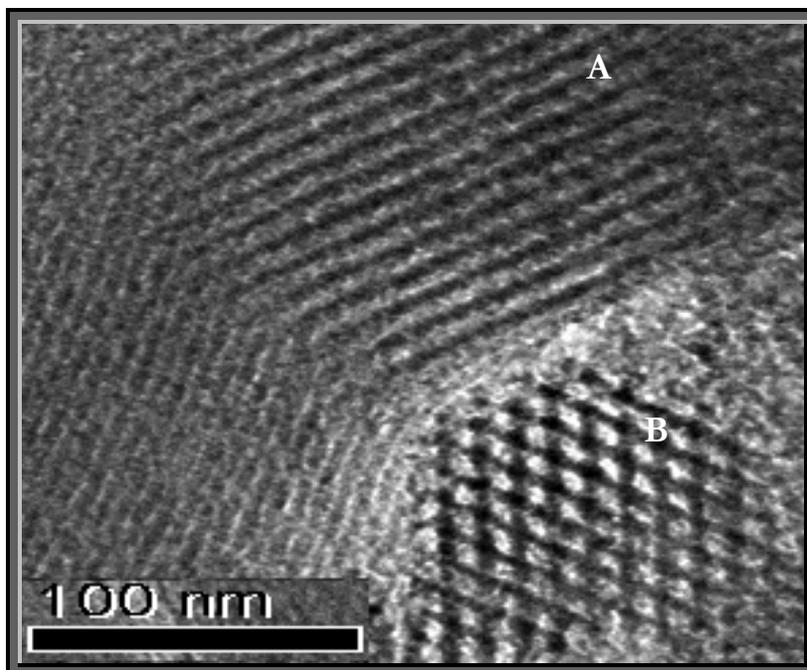
**Tabla 3.7.** Área superficial ( $A_{\text{BET}}$ ), Volumen mesoporoso ( $V$ ), Diámetro de poro ( $D$ ), Espesor de pared ( $\delta$ ) calculado como  $\delta = a_0 - D$ .

Muestra	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D$ (nm)	$\delta$ (nm)
NAN-28	452	0.79	6.0	4.9
MS10	676	0.88	5.8	4.6

La introducción del magnesio tiene importantes repercusiones en las propiedades de los sólidos. En primer lugar la existencia de la capa del MgO en la superficie de SBA-15 obstruye el contacto y la interacción de la especie de potasio con el marco silíceo, previniendo la corrosión del esqueleto de sílice por el óxido alcalino-metálico (K) durante la impregnación.

### 3.2.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Se realizó el estudio de MET presentados en la Figura 3.16 para confirmar si agregar magnesio durante la síntesis de SBA-15 no altera de manera significativa la estructura final como lo indicaron los análisis de DRX y BET. Se observó el arreglo hexagonal de poros, con un diámetro entre (5-6) nm lo cual está en concordancia con obtenido por BET de 5.8 nm. La distancia entre dos centros consecutivos de los poros equivalente a la distancia interplanar estimado de las imágenes de MET es de 9.1 nm, este valor concuerda con el determinado por DRX (9.07 nm) para el mismo sólido. La vista lateral de nanotubos unidireccionales se observa claramente en la zona A de la imagen mostrada en la Figura 3.16, mientras que una vista frontal muestra el arreglo hexagonal de poros en los agregados (zona B).



**Figura 3.16** Fotomicrografía de microscopía electrónica de transmisión del sólido calcinado MS-10, sintetizado con 10 % de Mg. La fotomicrografía en la zona A muestra la vista lateral de poros unidimensionales y en la zona B se puede observar la simetría hexagonal del arreglo de poros del material.

Las micrografías presentadas en la Figura 3.16 proporcionan una prueba adicional de la preservación de la mesoestructura hexagonal en el sólido MS-10 en la zona B se observa claramente la simetría hexagonal, pero no se visualiza ninguna partícula de la especie de magnesio.

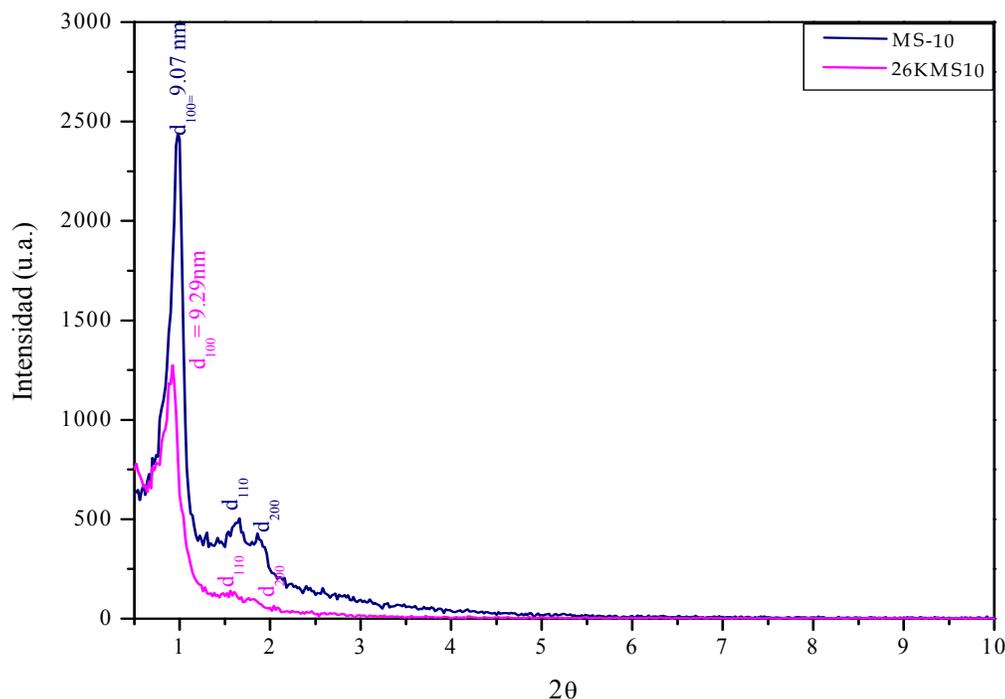
En resumen se observó que el magnesio incorporado en SBA-15 preserva en gran parte el arreglo hexagonal y el área superficial, protegiendo la estructura del soporte para la posterior impregnación del potasio.

### **3.2.2 Impregnación con Nitrato de potasio ( $KNO_3$ ).**

Se impregnó y analizó el sólido MS-10 con 26% p/p de nitrato de potasio mediante la técnica de Humedad Incipiente. A continuación se presentan los resultados obtenidos para el sólido obtenido 26KMS10.

### 3.2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X se muestran en la Figura 3.17 en donde se observa que muestra impregnada 26KMS10 conserva los tres picos de difracción mostrados en MS-10 aunque la intensidad y la definición disminuyeron.



**Figura 3.17.** Patrón de difracción de rayos X de los sólidos NAN-28 (sin modificar), MS-10 (modificada in situ con 10% de magnesio) y 26KMS10 (modificada in situ con 10% de magnesio e impregnada con potasio al 26%).

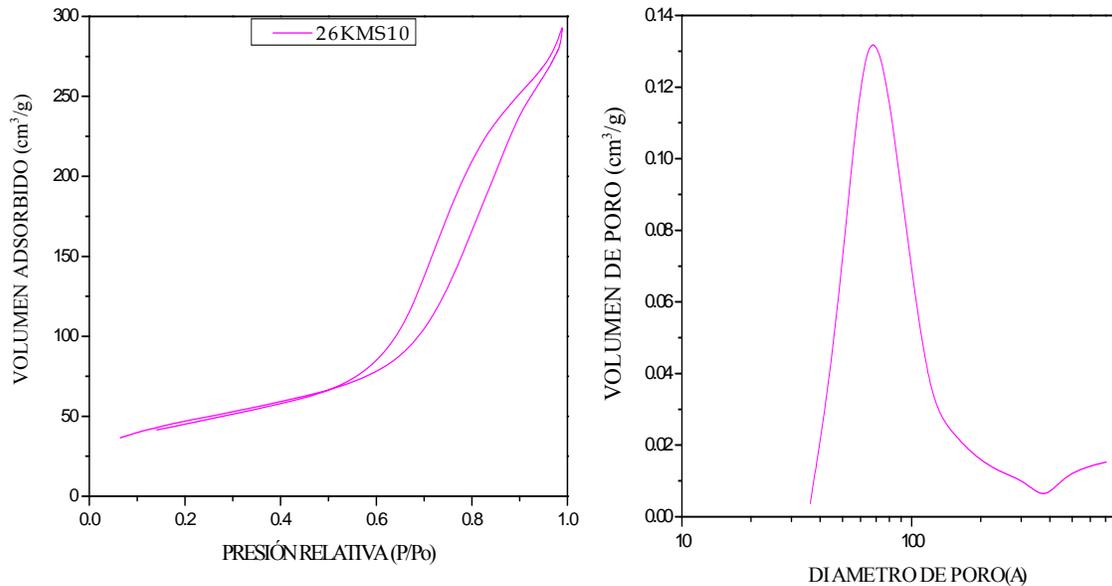
El valor de la Tabla 3.8 obtenido a partir de la difracción de rayos X para 26KMS10, mostraron que el parámetro de celda  $a_0$  crece después de realizar la impregnación, esto muy probablemente debido a que los iones [K] tienden a ocupar los poros del MS-10 haciendo que la distancia interplanar entre los poros aumente o debido al desarreglo provocado por la impregnación.

**Tabla 4.8.** Comparación del parámetro de red ( $a_0$ ) antes y después de impregnar con potasio al MS-10 ( $a_0$  calculado a partir de los resultados de DRX).

Muestra MS10	$a_0$ antes de impregnar (nm)	$a_0$ después de impregnar (nm)
26KMS10	10.47	10.72

#### 4.2.2.2 Análisis de área específica BET.

La isoterma de adsorción/desorción de la Figura 3.18 se refiere a la muestra 26KMS10 impregnada con 26% p/p de  $\text{KNO}_3$  es del tipo IV con H1, similar al que se obtuvo para el SBA-15 (NAN-28). No obstante, una cola discreta existe en la histéresis de la curva de fisisorción de  $\text{N}_2$  presentando un punto de inflexión definido y con mayor amplitud que la muestra impregnada con 10% magnesio, previo a la impregnación de potasio.



**Figura 3.18.** Isotherma de adsorción/desorción para la muestra 26KM-10(modificada in situ con 10% de magnesio y 26% de potasio).

Los resultados obtenidos del área específica BET (Tabla 3.9) mostraron una disminución del área específica, del volumen poroso y del espesor de pared, pero un aumento en el diámetro de poro, el cual se explica con el posible colapso de la estructura por efecto del potasio. Este fenómeno es originado por la dispersión de la especie de potasio sobre la superficie del sólido MS-10, ya que cuando el K ingresa en el canal se realiza la aspereza de la superficie del poro.

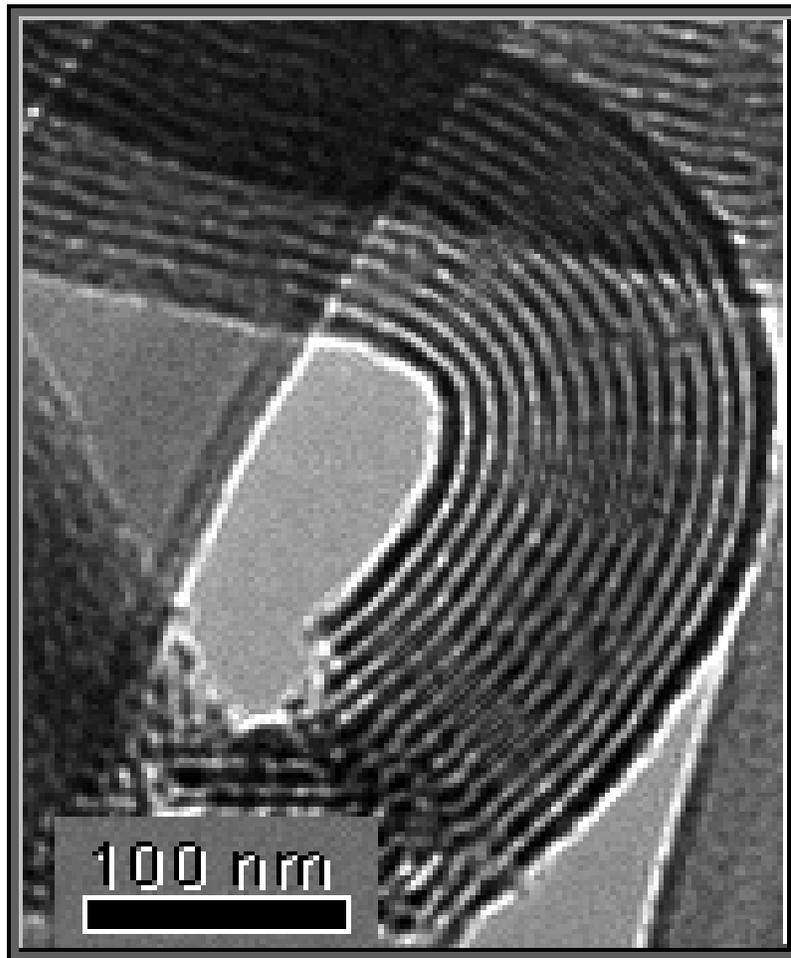
**Tabla 3.9.** Área superficial ( $A_{\text{BET}}$ ), Volumen mesoporoso ( $V$ ), Diámetro de poro ( $D$ ) y Espesor de pared ( $\delta$ ) de la muestra impregnada con  $\text{KNO}_3$ .

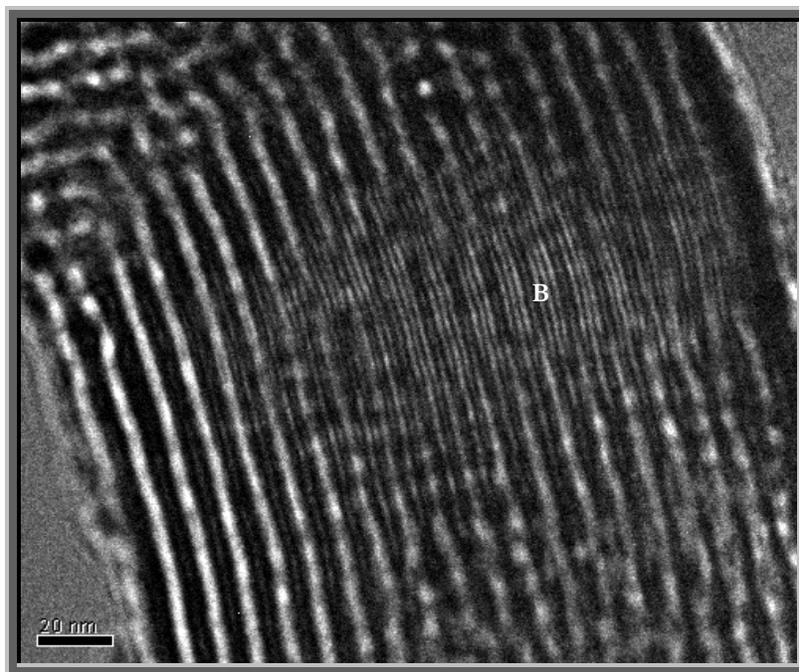
Muestra	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D$ (nm)	$\delta$ (nm)
MS10	676	0.88	5.8	4.6
26KMS10	171	0.44	6.3	4.4

Referente al área superficial los resultados mostraron que el sólido impregnado solo mantiene un 25 % del área inicial.

### 3.2.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La Figura 3.19 ilustra las fotomicrografías de los sólido 26KMS10, las cuales proporcionan la prueba sobre la preservación del arreglo hexagonal mesoestructurado. En las micrográficas tomadas en dirección paralela a los poros, se observan una estructura de poro ordenada hexagonalmente pero no se distingue ninguna especie de potasio.





**Figura 3.19** Fotomicrografías de microscopía electrónica de transmisión del sólido calcinado 26KMS10. Las fotomicrografías muestran la preservación de la simetría hexagonal del arreglo de poros del material y los canales de mesoporos.

Asimismo, hay solamente imágenes de canales y de armazones del material en las micrografías tomadas en dirección perpendicular a las superficies internas de los poros de 26KMS10; por lo que las partículas no pueden ser encontradas en los canales por el método de MET, debido a el contraste débil entre los armazones de SBA-15 y las partículas metálicas, el grueso de la pared mesoporosa estimado de las imágenes de TEM (es de 4.6 nm) y el diametro de poro de 6.5 nm valores ligeramente mayores a los reportado por adsorción de  $N_2$  (4.4 y 6.3 nm respectivamente).

En la imagen B se observa claramente, parches de contraste ligero en la estructura regular del poro de algunos granos indicando la presencia de regiones amorfas. Otros defectos incluyen tubos interrumpidos y variaciones locales en el grosor de las paredes. Aún así con estos resultados es posible afirmar que en general se logró preservar una estructura regular de poros.

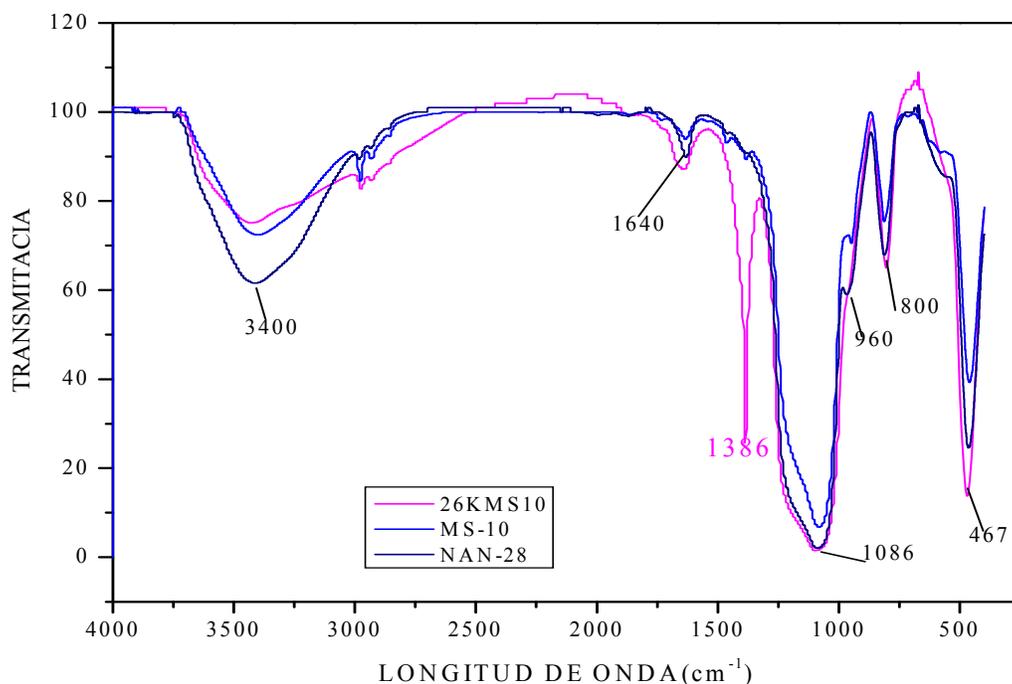
De esta manera la microscopía electrónica de transmisión permite confirmar que en el sólido 26KMS10 prevalece arreglo hexagonal de poros manteniendo en gran medida el espesor de pared para darle estabilidad hidrotérmica a los sitios superbásicos generados sobre la matriz de los materiales SBA-15.

### 3.2.2.4 Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros obtenidos indican la presencia de materiales a base de óxidos de silicio como puede apreciarse al observar la zona de huellas dactilares de los espectros de la Figura 3.20 donde las bandas más intensas están relacionadas con las vibraciones simétricas y asimétricas ( $1086\text{ cm}^{-1}$ ) de los enlaces que forman los tetraedros  $\text{SiO}_4$  que son los bloques que estructuran los materiales SBA-15. El pequeño hombro a  $960\text{ cm}^{-1}$  está relacionado a las vibraciones de estiramiento (*stretching*) Si-O-Si de los materiales, mientras que las bandas finas y afiladas a  $800$  y  $467\text{ cm}^{-1}$  son vibraciones de la red de sílice y se relacionan a la forma como se unen los tetraedros antes mencionados [67, 68].

El material MS-10, obtiene resultados similares al NAN-28 alrededor de  $960$ , de  $800$ , y  $465\text{ cm}^{-1}$  guardando sus posiciones originales como se puede observar en la Figura 3.20. En la zona de mayor energía de los espectros se pueden observar las señales debidas a la presencia de agua adsorbida por el material a  $3400\text{ cm}^{-1}$  (vibraciones de *stretching* O-H) y  $1640\text{ m}^{-1}$  vibraciones de deformación de los protones de agua (Tabla 3.10).

La muestra 26KMS10 presenta las mismas posiciones, pero además una banda intensa y aguda a  $1386\text{ cm}^{-1}$  indicando la presencia de las especies de potasio.



**Figura 3.20.** Espectro FTIR para las muestras: NAN-28, MS-10 y 26KM10(modificada in situ con 10% de magnesio y 26% de potasio).

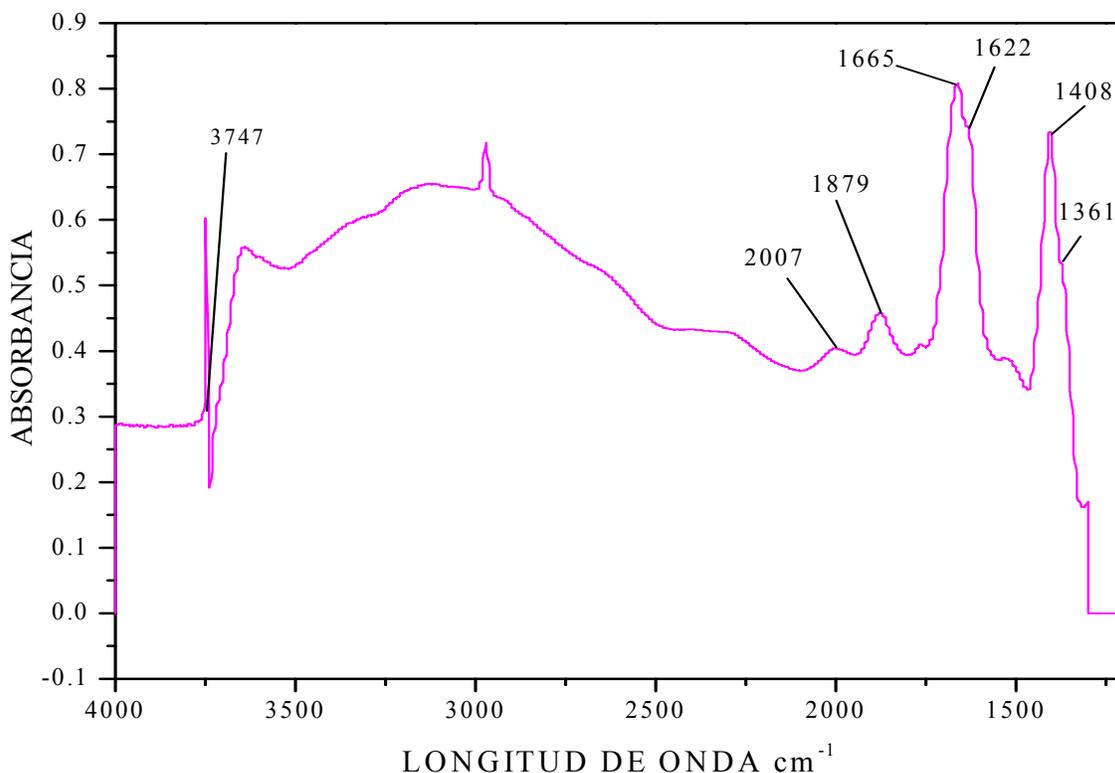
**Tabla 3.10.** Espectros de IR característicos de materiales de sílice [100-110].

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Posición asignada
462	Vibración del enlace Si-O
800	Vibraciones del OH (silanol)
970-980	Vibraciones de estiramiento de Si-OH
1102	Estiramiento antisimétrico de Si-O-Si en el tetraedro de $\text{SiO}_4$
1630	Flexión de O-H (agua molecular)
3000-4000	Estiramiento del enlace O-H del agua adsorbida
3755	Estiramiento del enlace OH

Basados en los experimentos de MET y FT-IR se puede afirmar que la mesoestructura de las muestras 26KMS10 se preserva después de la activación térmica. Siendo razonable afirmar que el MgO puede formar una capa compacta de pasivación sobre la superficie de SBA-15. Los resultados de IR confirman que utilizando 10% de MgO es suficiente para consumir gran parte de los grupos silanol ( $800 \text{ cm}^{-1}$ ) visualizándose además un pequeño hombro alrededor de  $640 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro del MS-10 que es interpretado como la representación de Mg-OH (*stretching*) [111]

#### 3.2.2.4.1 IR de $\text{CO}_2$ fijado por adsorción

La muestra impregnada 26KMS10 se colocó en atmósfera de  $\text{CO}_2$  y se analizó por FT-IR. Los resultados se muestran en el espectro IR de la Figura 3.21. Donde se pone en evidencia la existencia de sitios básicos de Lewis, observándose varias señales a diferentes longitudes de onda. El pico correspondiente a los sitios básicos de Brønsted se localizó a  $3747 \text{ cm}^{-1}$ , la curva cuya longitud de onda es asociada a las bases de Lewis se presentó a  $1665 \text{ cm}^{-1}$ . Y en  $1879$  y  $2007 \text{ cm}^{-1}$  se observó una banda asignada a la combinación de ambos.



**Figura 3.21.** Espectro FTIR para la muestra 26KM10(modificada in situ con 10% de magnesio y 26% de potasio) después de adsorber  $\text{CO}_2$ .

Cabe aclarar que el pico observado entre los 3100 y 3500  $\text{cm}^{-1}$  indica el efecto del uso de Nitrógeno líquido en el funcionamiento del espectrofotómetro FTIR y no tiene que ver con la muestra en sí. Dicho efecto puede sustraerse y así se presenta en otros espectros.

Los espectros FTIR presentan señales de la formación de especies tipo carbonato bidentado (1665 y 1408  $\text{cm}^{-1}$ ) e interacciones tipo bicarbonato (1622 y 1361  $\text{cm}^{-1}$ ) entre los OHs no ácidos del material y el bióxido de carbono (Tabla 3.11). Esto último puede observarse también en la región de mayor energía del espectro donde se generan las señales debidas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H (3747  $\text{cm}^{-1}$ ) cuya señal se modifica por la presencia del  $\text{CO}_2$  y genera la banda ancha intensa a menor energía (aproximadamente en 3200  $\text{cm}^{-1}$ ) debida a la formación de los puentes de hidrógeno. El doblete con bandas en 2007 y 1879  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de la red de sílice.

**Tabla 3.11.** Relación de los modos normales de vibración de las moléculas H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y CO

Gas	Número de onda, cm <sup>-1</sup>	Modos de vibración
H <sub>2</sub> O	3755.8	estiramiento antisimétrico
H <sub>2</sub> O	3651.5	estiramiento simétrico
H <sub>2</sub> O	1595.0	flexión simétrica
CO <sub>2</sub>	2349.3	estiramiento antisimétrico
CO <sub>2</sub>	1330.0	estiramiento simétrico
CO <sub>2</sub>	667.3	flexión
CO	2143.7	Enlace triple
CO	1700.0	Enlace doble
CO	1100.0	Enlace simple

Como la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido está relacionada con el número de centros básicos del material (base de Lewis), no hay dificultad en difundir a través de los poros formados en el SBA-15, por lo tanto estos resultados indican que fue posible la obtención de materiales SBA-15 con sitios superbásicos (H<sub>+</sub> = 27).

En la Tabla 3.12 se presentan los resultados de adsorción de CO<sub>2</sub> para determinar la distribución de los sitios básicos de Lewis a temperatura ambiente.

**Tabla 3.12.** Cuantificación de CO<sub>2</sub> adsorbido (mmol/g de muestra) en los centros básicos de Lewis de la muestra 26KMS10 impregnadas con KNO<sub>3</sub>.

Muestra	Base de Lewis (1665 cm <sup>-1</sup> )	Base de Lewis (1408 cm <sup>-1</sup> )
26KMS10	35.41	25.31

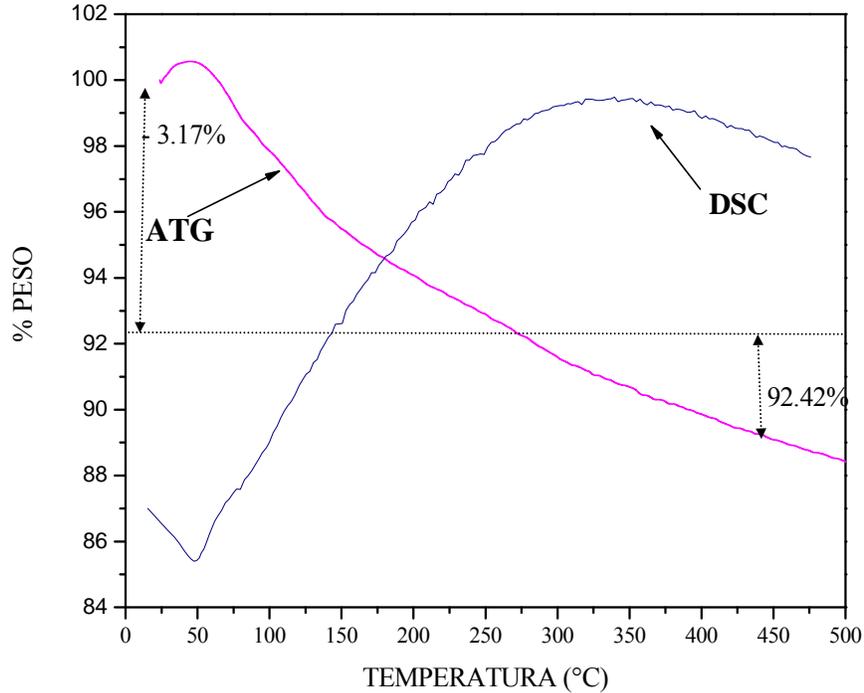
Se observa que la muestra 26KMS10 posee más sitios básicos de Lewis, en la longitud de onda de 1665 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2.2.5 Temperatura Programada

#### *Análisis de Termogravimetría (ATG) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*

La Figura 3.22 muestra el comportamiento térmico del sólido 26KMS10, observándose en la curva de ATG una reducción total en peso de -3.17 % durante el primer intervalo de calentamiento (45 a 100 °C), debido a la desorción de vapor de agua y CO<sub>2</sub>. Este cambio en la masa, se refleja en el

pico endotérmico del análisis calorimétrico (DSC), con un mínimo a los 50 °C, y con un área de -23.34 J (Figura 3.22).



**Figura 3.22.** Análisis térmico ATG-DSC de la muestra 26KMS10 (modificada in situ con 10% de magnesio y 26% de  $\text{KNO}_3$ ) en el intervalo de temperaturas 45 a 500 °C.

En el termograma DSC cuando la temperatura aumenta, en el intervalo 100 a 500°C, se crea un pico exotérmico cuya área es de 601 J y un máximo relativo en alrededor de los 350°C. En dicho intervalo hay un cambio de masa de -4.4 % por lo que la masa residual es de 92.42 % al final del experimento (500°C).

La caracterización de los gases por su espectro IR, en el intervalo 300 a 400°C aproximadamente, se comparó con la base de datos mostrando los gases desprendidos fueron vapor de agua, dióxido de carbono y monóxido de carbono en las bandas de absorción señaladas en la Tabla 3.11.

En base a los resultados mostrados se concluye que la presencia de magnesio es de suma importancia para proteger la estructura del SBA-15, garantizando que la impregnación de potasio se realizará sin provocar el colapso de los poros, obteniendo un sólido superbásico (26KMS10), con resistencia a la sinterización y térmicamente estable hasta 500 °C.

Por lo tanto teniendo los tres sólidos: NAN-28, MS-10 y 26KMS10 el siguiente paso es evaluar la capacidad de remoción de flúor de la gasolina de alquilación como se muestra enseguida.

### 4.3 REMOCIÓN DE HF EN GASOLINA DE ALQUILACIÓN.

Uno de los objetivos planteados en este trabajo es la aplicación de los materiales SBA-15 en la remoción de flúor de gasolina de alquilación. Por ello, se efectuaron pruebas con el sólido NAN-28 (sin tratamiento alguno), MS-10 y 26KMS10 (tipo SBA-15 con sitios superbásicos).

Por ello una parte fundamental es conocer la concentración de flúor que se tiene en la gasolina de alquilación sin tratamiento para de esta manera saber mediante la diferencia antes y después del tratamiento el porcentaje de remoción, para ello se utilizaron tres técnicas las cuales arrojaron los siguientes resultados:

#### *Cuantificación de HF libre: Método Analítico*

La determinación de HF libre en la gasolina de alquilación se realizó mediante una extracción líquido-líquido de 200.4387 g de alquilado con 100 ml de solución acuosa de NaOH 0.1N, seguida de la valoración por triplicado de una alícuota de 50 ml de la fase acuosa con HCl 0.1N, donde el volumen promedio de punto de equivalencia fue 46.4 ml.

La cantidad de HF libre se calculó mediante la Ecuación 2.1:

$$\text{HF libre (ppm)} = \frac{[(0.1\text{N})(50 \text{ ml}) - (0.1 \text{ N})(46.4 \text{ ml})] 20.006 (1 \times 10^6)}{200.4387 \text{ g} (1000)}$$

Obteniéndose un contenido de HF libre de:

$$\text{HF libre (ppm)} = 35.93 \text{ ppm}$$

- *Cuantificación de Flúor totales en hidrocarburos*

Para cuantificar el flúor total de esta solución se empleó una curva de calibración potenciométrica (Electrodo de Ión Selectivo) y una curva de calibración (Cromatografía de supresión iónica) (véase apéndice C) a partir de la cual se obtuvo el valor correspondiente de concentración L (Lectura de fluoruros (ppm)), y con este valor se calculó el contenido los compuestos organofluorados totales (en ppm) de la gasolina de alquilación.

Para poder cuantificar por ambos métodos primero se realizó la combustión de 9.0113 g de gasolina de alquilación; recuperando los lavados en un mismo vaso y aforando en un matraz volumétrico de 100 mL (como se indico en la sección 2.4.2.2).

Los resultados de la cuantificación de compuestos organofluorados totales en gasolina de alquilación son los siguientes:

$$L \text{ (ppm)} = \underline{18.38} \text{ por Electrodo de Ión Selectivo}$$

$$L \text{ (ppm)} = \underline{17.95} \text{ por Cromatografía de Supresión Iónica}$$

Con estos resultados se calcula el flúor total en la gasolina de alquilación mediante la Ecuación 2.2:

$$\text{Flúor total (ppm)} = \frac{L * 100}{\text{gr. de muestra quemada}}$$

Donde: L= Lectura de fluoruros (ppm) de la curva de calibración.

*Electrodo de Ión Selectivo*

$$\text{Flúor total (ppm)} = \frac{18.38 \text{ ppm} * 100}{9.0113 \text{ gr. de muestra quemada}} = \underline{203.966 \text{ ppm}}$$

*Cromatografía Iónica*

$$\text{Flúor total (ppm)} = \frac{17.95 \text{ ppm} * 100}{9.0113 \text{ gr. de muestra quemada}} = \underline{199.19 \text{ ppm}}$$

Los resultados de la cuantificación de flúor en la “gasolina de alquilación” por las tres técnicas se muestran en la Tabla 3.13, en una de ellas se cuantificó solo el HF libre (valoración), mientras que en las dos restantes se cuantifico el flúor total (Cromatografía Iónica y Electrodo de Ión Selectivo).

**Tabla 3.13.** Análisis cuantitativo de la concentración de Flúor en la Gasolina de Alquilación.

MUESTRA	VALORACIÓN	CROMATOGRAFÍA IÓNICA	ELECTRODO SELECTIVO
	HF libre	FLÚOR TOTAL	FLÚOR TOTAL
<b>GASOLINA DE ALQUILACIÓN</b>	<b>35.9 ppm</b>	<b>199,2 ppm</b>	<b>204 ppm</b>

Como puede observarse en la Tabla 3.13, la mayor cantidad de flúor contenido en la gasolina de alquilación proviene de los componentes organofluorados (163 ppm) y en conjunto con el flúor proveniente del HF libre se tiene una alta concentración. En base a está gasolina de alquilación se hicieron las pruebas correspondientes para verificar si los materiales propuestos funcionan como adsorbentes para obtener una gasolina limpia, cuantificando mediante Cromatografía Iónica que es la técnica con mayor sensibilidad para realizar el análisis preciso.

En la Tabla 3.14 se presentan los resultados de la cuantificación de flúor total y el porcentaje de remoción de los tres sólidos probados, donde se observa que todos mostraron actividad como adsorbentes en la remoción de HF y organofluorados en condiciones de temperatura y presión ambiente, obteniéndose un máximo en la remoción con el adsorbente 26KMS10 de 99.9 %, tanto en forma de polvo como empacado en una columna (previo extrurado). Menos activo resulto el MS-10 obteniéndose 97.2 % de remoción. Y el NAN-28 sin tratamiento alguno también funcionó como adsorbente de flúor con un 98.3% de remoción.

**Tabla 3.14.** Porcentaje de remoción de Flúor de gasolina de alquilación mediante SBA-15, MS-10 y 26KMS10 (en polvo y en columna)

MUESTRA	CROMATOGRAFÍA IÓNICA	% de Remoción
FLÚOR TOTALES		
NAN-28	3,38	98,3
MS-10	5,62	97,2
26KMS10 (polvo)	0,13	99,9
26KMS10(columna)	0,18	99,9

Los resultados del sólido 26KMS10, muestran que este material (dopado con potasio K) fue el más activo como adsorbente debido a una posible interacción entre el K y el Flúor, ya que este adsorbente se encuentra activado con sitios superbásicos, dándole la posibilidad de ceder pares de electrones a las especies de HF y organofluorados.

Mientras que la capacidad de adsorción de Flúor observada en el caso del sólido NAN-28 y MS-10 podría atribuirse a sus características (texturales y estructurales), que facilitan la difusión del Flúor a través de sus canales de poros; lo cual contrasta con la disminución en el porcentaje de remoción del sólido MS-10, que se explica porque el introducir magnesio en los poros de los materiales SBA-15 produce zonas de pasivación al mismo tiempo que obstruye la libre difusión que se tenía en el SBA-15 ya que disminuye tanto el diametro de poro como el espesor de pared.

Finalmente es de suma importancia regenerar los materiales para lo cual se realiza

La generación de materiales con sitios superbásicos tiene un potencial considerable para muchos procesos químicos importantes en la industria, especialmente para las reacciones selectivas, donde los materiales pueden actuar como adsorbentes o como catalizadores según se requiera, esto aunado a la posibilidad de modular los diámetros de poro representa grandes oportunidades de aplicarse en procesos selectivos sobre todo después de comprobar que se mantienen la estabilidad térmica.

## CONCLUSIONES

Con base en los resultados de caracterización por DRX, Adsorción/Desorción de N<sub>2</sub> y MET se confirmó que las condiciones de síntesis, realizadas en este trabajo de investigación, permitieron la formación de materiales mesoporosos con arreglos estructurales de poros con simetría hexagonal (nanoestructurado), con un orden de largo alcance, característico de los materiales tipo SBA-15.

De acuerdo al difractograma de la Figura 3.3 se concluye que el efecto de la agitación durante la síntesis del SBA-15 promueve la formación de materiales con un mejor ordenamiento debido a que se tiene un mezclado más eficiente de los reactivos involucrados, siempre y cuando la temperatura se encuentre en el intervalo de 30-90 °C. Si la temperatura fuese mayor a 90 °C el efecto de la agitación mecánica ya no es relevante.

El incremento del tiempo de reacción de 36 a 72 hrs. favoreció la obtención de sólidos con mayor periodicidad, mostrando en el patrón de difracción tres picos bien definidos correspondientes a un arreglo con simetría hexagonal.

Conforme los resultados presentados en la Tabla 3.2 se concluye que la temperatura es una de las variables más importantes en la síntesis de los materiales obteniéndose un incremento en el parámetro de celda  $a_0$  de 1.53 nm cuando se cambia la temperatura de síntesis de 60° a 100° C. El efecto de la temperatura es aumentar el parámetro de celda, lo cual está directamente relacionado con un incremento en el diámetro de poro y el espesor de pared de los materiales.

El post-tratamiento con etanol, incrementa de manera notable el espesor de pared, haciéndolo de manera excepcional en el sólido NAN-29 donde el valor obtenido fue de 12.7 nm ofreciendo la posibilidad de obtener materiales con alta estabilidad hidrotérmica.

El efecto que tiene el método de calcinación en la estructura de los materiales SBA-15 mostró que la diferencia en el valor de la distancia  $d_{100}$  es de 0.13 nm, por lo cual se puede concluir que la calcinación de los materiales puede realizarse tanto en horno como en mufla, ya que las diferencias en la estructura final de los sólidos será poco significativa.

En conjunto las técnicas de caracterización (DRX, Adsorción/Desorción de N<sub>2</sub> y MET) permitieron confirmar que las condiciones de síntesis para los materiales SBA-15 del sistema 9 (NAN-27 a NAN-29) presentan en forma clara el arreglo hexagonal de poros, con mayor diámetro de poros y mayor espesor de pared lo cual tiene gran relevancia en la estabilidad hidrotérmica y corrobora que las modificaciones de la metodología que se realizaron en este trabajo de Tesis promueven la obtención de materiales SBA-15 con mejores características texturales y estructurales.

Los materiales obtenidos SBA-15 con condiciones propuestas de síntesis permitieron generar sitios superbásicos en la superficie mediante la impregnación de magnesio y potasio, preservando en gran parte el arreglo hexagonal, generándose un material superbásico con una aplicación potencial en adsorción y catálisis de especies ácidas.

La capacidad adsorbente de los materiales SBA-15 para la remoción de Flúor de gasolina de alquilación concluyó que los tres sólidos probados en condiciones de temperatura y presión ambiente presentaron actividad, obteniéndose un máximo para la remoción con el adsorbente 26KMS10 de 99.9 %, tanto en forma de polvo como empacado en una columna (previo extrudado). Menos activo resultó el MS-10 obteniéndose 97.2 % de remoción, mientras que el material NAN-28 actuó como adsorbente de flúor con un 98.3% de remoción.

En general, la capacidad de adsorción de Flúor para el caso del material NAN-28 se atribuye a sus características (texturales y estructurales), que facilitan la difusión de las especies de Flúor a través de sus canales porosos, lo que concuerda con la disminución presentada para MS-10, que se explica con la obstrucción que provoca el magnesio en los poros impidiendo la libre difusión que se tenía en el SBA-15. En el material activo con sitios superbásicos 26KMS10 tuvo los mejores resultados a pesar de la disminución de área específica, atribuyendo su capacidad de adsorción a la interacción entre la superficie de los sitios superbásicos del adsorbente y las especies de Flúor presentes en la gasolina de alquilación.

Por ello en base a los resultados presentados en este trabajo de Investigación se concluye que los materiales mesoporosos obtenidos tipo SBA-15 pueden aplicarse en la remoción de especies de Flúor de la gasolina de alquilación representando una solución alternativa como adsorbentes sólidos.

# APÉNDICES

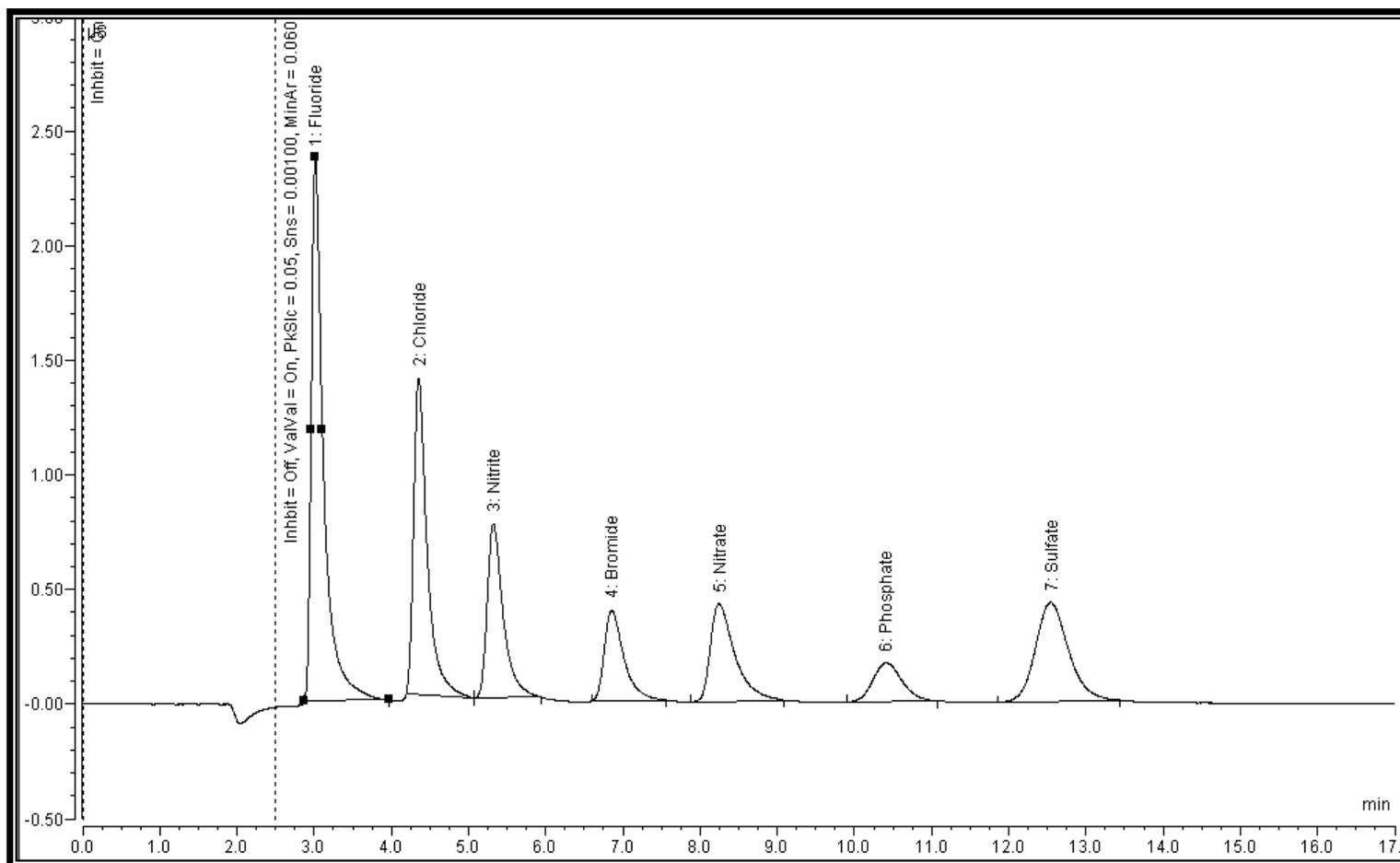
APÉNDICE A.

Distancia interplanar y parámetro de celda unitaria  $a_0$  para las muestras sintetizadas de los materiales SBA-15.

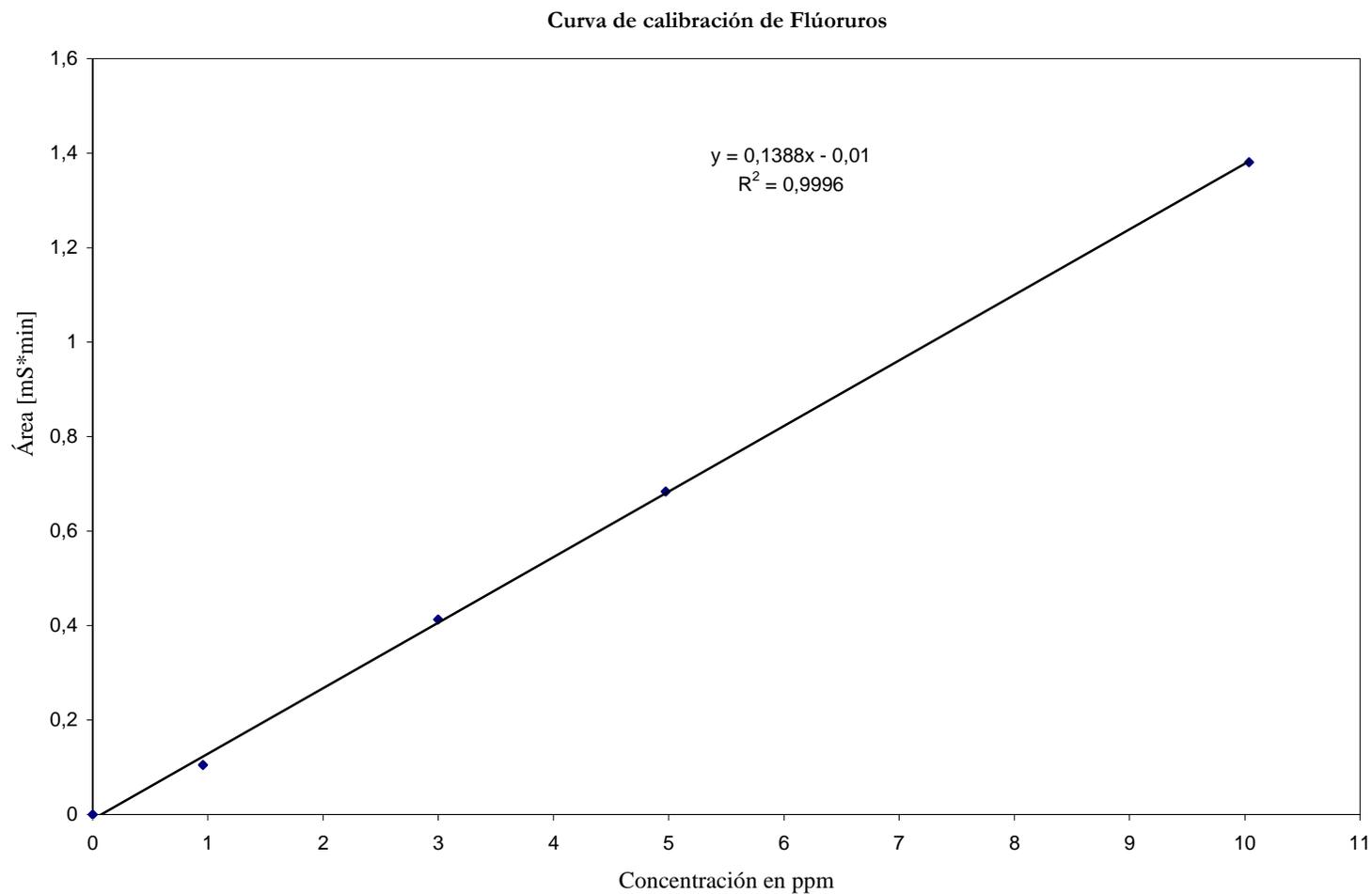
Muestra	SÓLIDO	$d_{100}$ (nm)	$d_{110}$ (nm)	$d_{200}$ (nm)	Parámetro de celda $a_0$ (nm)
NAN-01	<i>Seco</i>	7.63	4.40	3.50	8,81
NAN-02	<i>Calcinado</i>	7.00	4.04	3.50	8,08
NAN-03	<i>Seco</i>	10.03	5.79	5.01	11,58
NAN-04	<i>Calcinado en mufla</i>	7.89	4.55	3.94	9,11
NAN-05	<i>Calcinado en horno</i>	8.02	4.63	4.01	9,26
NAN-06	<i>Seco</i>	9.80	5.66	4.90	11,32
NAN-07	<i>Calcinado en mufla</i>	8.17	4.72	4.09	9,43
NAN-08	<i>Tratado con etanol</i>	8.68	5.01	4.34	10,02
NAN-09	<i>Seco</i>	10.03	5.79	5.01	11,58
NAN-10	<i>Calcinado en mufla</i>	9.01	5.20	4.50	10,40
NAN-11	<i>Tratado con etanol</i>	9.81	5.66	4.90	11,33
NAN-12	<i>Seco</i>	9.81	5.66	4.90	11,33
NAN-13	<i>Calcিনada en mufla</i>	9.49	5.48	4.74	10,96
NAN-14	<i>Calcিনada en horno</i>	9.01	5.20	4.50	10,40
NAN-15	<i>Seca</i>	9.81	5.66	4.90	11,33
NAN-16	<i>Calcinado en mufla</i>	9.10	5.25	4.55	10,51
NAN-17	<i>Tratado con etanol</i>	8.49	4.90	4.24	9,80
NAN-18	<i>Seco</i>	9.01	5.20	4.50	10,40
NAN-19	<i>Calcinado en mufla</i>	8.65	4.99	4.33	9,99
NAN-20	<i>Tratado con etanol</i>	8.17	4.72	4.10	9,43
NAN-21	<i>Seca</i>	8.95	5.17	4.47	10,33
NAN-22	<i>Calcিনada en mufla</i>	8.32	4.80	4.16	9,61
NAN-23	<i>Tratado con etanol</i>	8.87	5.12	4.44	10,24
NAN-24	<i>Seca</i>	9.01	5.20	4.50	10,40
NAN-25	<i>Calcিনada en mufla</i>	9.27	5.36	4.64	10,70
NAN-26	<i>Tratado con etanol</i>	12.03	6.24	5.23	13,89
NAN-27	<i>Seco</i>	10.03	5.79	5.02	11,58
NAN-28	<i>Calcinado en mufla</i>	9.39	5.31	4.59	10,84
NAN-29	<i>Tratado con etanol</i>	16.34	9.43	8.17	18,87

APÉNDICE B.

Determinación de flúor como anión (fluoruro), a nivel de trazas en simultáneo con otros aniones o cationes mediante Cromatografía Líquida de alto rendimiento (HPLC)



## APÉNDICE C. Curva de calibración de Flúor obtenida por Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (HPLC).



---

---

## REFERENCIAS

- [1] Zheng, F.; Tran, D. N.; Busche, B. J.; Fryxell, G. E.; Addleman, R. S.; Zemanian, T. S; Aardahl, C. L., *Ind. & Eng. Chem. Res.* (2005), 44, 3099.
- [2] Feller, A.; Lercher, J. A. *Adv. Catal.* (2004), 48, 229.
- [3] M. Mahramanlioglu, I. Kizilcikli, I.O. Bicer, *J. Fluorine Chem.* (2002), 115, 41.
- [4] R. Helmer, *Water quality and health, Environmentalist.* (1999), 19, 11.
- [5] Y. Cengeloglu, E. Kir, M. Ersöz, *Sep. Purif. Technol.* (2002), 28, 81.
- [6] Zou, W. and González, R.D., *J. Catal.* (1995), 152, 291.
- [7] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, (1998), 120, 6024.
- [8] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, (1992), 359,710.
- [9] Beck, J.S.; Vartuli, J.C. *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), 114, 10834.
- [10] E.Terrés, B. Panella, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, J. M. Domínguez, M.Hirscher, H.Terrones, M.Terrones, *Chem Phys Lett*, (2005), 403, 363.
- [11] Nicole, L.; Boissiere, C.; Grosso, D.; Hesemann, P.; Moreau, *J. Chem. Mater.* (2004), 2312.
- [12] Y.Wang, F. Caruso, *J.Amer.Chem.Soc.*, (2005), 10, 1021.
- [13] Y.G.Li, T.C. Chou, *Bio. Bioelect.* (2004), 20 3
- [14] R. Wang, S. Hoyano, T.Ohsaka, *Chem. Lett.* (2004), 33, 6.
- [15] M. Darhbandi, R. Thomann, T. Nann, *J. Amer Chem. Soc.*, (2005), 67, 514.
- [16] Bagshaw, S. A.; Prouzet, E. *Science*, (1995), 269, 1242.
- [17] R. Ryoo, S.H. Joo and S. Jun, *J. Phys. Chem., B* (1999), 103, 7743.
- [18] S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993), 106, 680.
- [19] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science*. (1998), 279, 548.
- [20] Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J.; *Science*. (1995), 267, 865.
- [21] Liu, X. Y.; Tian, B. Z.; Yu, C. Z.; Gao, F.; Xie, S. H.; Tu, B.; Che, R. C.; Peng, L. M.; Zhao, D. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* (2002), 41, 3876.
- [22] Ryoo, R.; Kim, J. M.; Ko, C. H.; Shin, C. H. *J. Phys. Chem.* (1996), 100, 17718.
- [23] A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, and B.F. Chmelka; *Science* (1995), 267, 1138.
- [24] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schüth, F.; Stucky, G. D. *Nature*, (1994), 368, 317.
- [25] R.S. Franchi, P.J.E. Harlick and A. Sayari, *Ind. & Eng. Chem. Res.* (2005), 44, 8007.

- [26] Mortensen K, Pedersen JS. *Macromolecules*. (1993), 26, 805.
- [27] G. Wanka, H. Hoffmann, and W. Ulbricht. *Macromolecules* (1994), 27, 4145-4159.
- [28] Bergna H E (1994), Colloid chemistry of silica: an overview, in *The Colloid Chemistry of Silica (Adv. Chem.)* ed H E Bergna (American Chemical Society), p 1-50.
- [29] Healey T W 1994 Stability of aqueous silica sols, in *The Colloid Chemistry of Silica (Adv. Chem.)* ed H E Bergna (American Chemical Society) p 147-159
- [30] Coltrain B K, Kelts L W (1994) The chemistry of hydrolysis and condensation of silica sol gel precursors, in *The Colloid Chemistry of Silica (Adv. Chem.)* ed H E Bergna (American Chemical Society) p 403-418.
- [31] Blin, J.; Léonard, A.; Su, B. *Chem. Mater.* (2001), 13, 3542.
- [32] Hernier, G.; Blin, J.; Su, B. *Langmuir*. (2001), 17, 4422.
- [33] Trebosc, J.; Wiench, J. W.; Huh, S.; Lin, V. S. *J. Am. Chem. Soc.* (2005), 127, 3057.
- [34] Frasc, J.; Lebeau, B.; Soulard M.; Patatin, J.; Zana, R. *Langmuir*. (2000), 16, 9049.
- [35] A. Taguchi, F. Schueth, *Microporous and Mesoporous Materials*. (2004), 77, 1.
- [36] Liebau F. *Structural Chemistry of Silicates*.(1985), 41, 639.
- [37] Occelli, M.L., Schwering, G., Fild, C., Eckert, H., Auroux, A. e Iyer, P.S.; *Microporous and Mesoporous Materials*, (2000). 34, 15-22.
- [38] Zu, J.H., Chun, Y., Qim, Y. y Xu, Q.; *Microporous and Mesoporous Materials*, (1998), 24, 19-28.
- [39] Yamaguchi, T.; *Appl. Catal.*, (1990), 64, 41.
- [40] Y. Ono, *J. Catal.* (2003), 216. 406.
- [41] H. Pines, J. A. Veseley, V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.* (1955), 77, 6314.
- [42] S. Tsuchiya, S. Takase and H. Imamura, *Chem. Lett.* (1984), 58, 661.
- [43] Wu Zheng, Qi Jiang, Yi Meng Wang, Hong Ji Wang. *Chem. Mater.* (2006), 18, 4600.
- [44] H. Song, R.M. Rioux, J.D. Hoefelmeyer, R. Komor, K. Niesz, M. Grass, P. Yang, G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* (2006), 128, 3027.
- [45] M. A. Paul and F.A. Long, *Chem. Rev.* (1957), 57, 1.
- [46] L. P. Hammett, “*Physical Organic Chemistry*”; McGraw-Hill: New York, 1940; pp 689-698.
- [47] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hattori, *J. Sci. Catal.*, (1989), 51, 399.
- [48] S. D. Jackson, D. W. Johnson, J. D. Scott, G. J. Kelly and P. B. Williams, *World Pat. Appl.*, 1999, 99, 52628.
- [49] Brilhac, J.-F.; Sultana, A.; Gilot, P.; Martens, J. A. *Environ. Sci. Technol.* (2002), 36, 1136.
- [50] Zhu, J. H.; Chun, Y.; Wang, Y.; Xu, Q. H. *Catal. Today*. (1999), 51, 103.
- [51] Yamaguchi, T.; Zhu, J. H.; Wang, Y.; Komatsu, M.; Ookawa, M. *Chem. Lett.* (1997), 10, 989.
- [52] Wang, Y.; Huang, W. Y.; Chun, Y.; Zhu, J. H. *Chem. Mater.* (2001), 13, 670.
- [53] McMahon A, Rhodes N. *J Colloid Interface Science*. (2005), 287, 379.

- [54] Stodghill SP, Smith AE, O'haver JH. *Langmuir*. (2004), 20, 11387.
- [55] Kapsabelis S, Prestidge CA. *J Colloid Interface Sci*. (2000), 228, 297.
- [56] Rouquerol, F., Sing, K. S. W. “*Adsorption by powders and porous solids*”. Academic Press (1999) New York, pp 369-375 .
- [57] H. Song, R.M. Rioux, J.D. Hoefelmeyer, R. Komor, K. Niesz, M. Grass, P. Yang, G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* (2006), 128, 3027.
- [58] R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, (2000), 104, 11465.
- [59] M. Imperor-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* (2000), 122, 11925.
- [60] A. Sayari, B.-H. Han, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126, 14348.
- [61] V.B. Fenelonov , V.N. Romannikov, A.Yu. Derevyankin. *Microporous and Mesoporous Materials*. (1999), 28, 57.
- [62] S. Brunauer, C. Emmett, E.J. Teller; *Am. Chem. Soc.*, (1938), 60, 309.
- [63] S.J. Gregg, K.S.W. Sing; “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”; Academic Press, London, (1991), pp 269-306.
- [64] J.H. De Boer; “*The structure and Properties of Porous Materials*”; D.H. Everett, F.S. Stone; Eds., Butterworth, London, (1958), 598-608.
- [65] Z. Konya, E. Molnar, G. Tasi, K. Niesz, G.A. Somorjai, I. Kiricsi, *Catalysis Letters*, (2007), 113, 19.
- [66] Ryoo, R.; Park, I.-S.; Jun, S.; Lee, C. W.; Kruk, M.; Jaroniec, M. *J. Am. Chem. Soc.* (2001), 123, 1650.
- [67] B. G. Osborne, T. Fearn and P. H Hindle. *Practical NIR spectroscopy and applications in food and beverage analysis*. Longman Scientific & Technical. 2 ed. Harlow, England, 1992, 569-575.
- [68] R. M. Silverstein and F. X. Webster. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 6<sup>o</sup> ed. John Wiley & Sons, New York, 1998, 265-268.
- [69] F. Solymosi and H. Knozinger, *J. Catal.* (1990), 122, 166.
- [70] T. Yashima, K. Sato, T. Hayasaka, N. Hara, *J. Catal.* (1972), 26, 303.
- [71] R. Allmann, *Chimia* (1970), 24, 99.
- [72] V. R. Constantino, L. Pinnavaia, T. *J. Inorg. Chem.* (1995), 34, 883.
- [73] W.W. Wendlandt; “*Thermal Analysis*”; Wiley, New York, (1984), 451.
- [74] Stringer, J. C. *Nat. Res. Coun*, (2001), 25, 60.
- [75] S.G. Masters, *J. of Catal.* (1997), 166, 16,
- [76] Veawab, A.; Tontiwachwuthikul, P.; Chakma, A., *Ind. & Eng. Chem. Res.* (1999), 38, 3917.
- [77] Zheng, F.; Tran, D. N.; Busche, B. J.; Fryxell, G. E.; Addleman, R. S.; Zemanian, T. S.; Aardahl, C. L., *Ind. & Eng. Chem. Res.* (2005), 44, 3099.

- [78] Siriwardane, R. V.; Shen, M.-S.; Fisher, E. P.; Poston, J. A., *Energy & Fuels* (2001), 15, 279.
- [79] Manheimer, W.; Mankins, J. C.; Mauel, M. E.; Perkins, L. J.; Schlesinger, M. E.; Volk, T.; Wigley, T. M. L., *Science* (2002), 298, 981.
- [80] The Clean Fuel Development Coalition, *Clean Fuels*, October (1990).
- [81] Donnelly P. Susan, *Reformulated Gasoline Strategies*, April 1 (1992), American Institute of Chemical Engineers, Spring Meeting, New Orleans, Louisiana.
- [82] Stell, J. *Oil Gas J.* (2001), 99, 74.
- [83] McLain, S. E.; Benmore, C. J.; Siewenie, J. E.; Urquidi, J.; Turner, J. E. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* (2004), 43, 1952.
- [84] Feller, A.; Guzman, A.; Zuazo, I.; Lercher, J. A. *J. Catal.* (2004), 224, 80-93.
- [85] Olah, G. A.; Mathew, T.; Goepfert, A.; Torok, B.; Bucsi, I.; Li, X.-Y.; Wang, Q.; Marinez, E. R.; Batamack, P.; Aniszfeld, R.; Prakash, G. K. S. *J. Am. Chem. Soc.* (2005), 127, 5964.
- [86] Albright, L. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2002), 41, 5627.
- [87] Abbott, R. G.; Randolph, B. B. *Control of Synthetic Isopentane Production During Alkylation of Amylenes*. U.S. Patent 5,382,747, Jan 17, 1995.
- [88] Albright, L. F.; am Ende, D. J. Alkylations Homogeneous. In *Encyclopedia of Catalysis*; Horvath, I. T., Ed.; John Wiley and Sons: New York, (2003); Vol. 1, pp 191-210.
- [89] Wang, Q.; Marinez, E. R.; Batamack, P.; Aniszfeld, R.; Prakash, G. K. S. *J. Am. Chem. Soc.* (2005), 127, 5964-5969.
- [90] Standard methods as well as European Standard CEN/TC 292/WG5N164E (draft) ("Characterization of waste Halogen and sulfur content – oxygen combustion in closed systems and determination methods")
- [91] Zhao, D.; Sun, J.; Li, Q.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* (2000), 12, 275.
- [92] Schmidt-Winkel, P.; Yang, P.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Adv. Mater.* (1999), 11, 303.
- [93] Van Der Voort, P.; Baltes, M.; Vansant, E. F. *Catal. Today* (2001), 68, 119.
- [94] Yu, C.; Fan, J.; Tian, B.; Zhao, D. *Chem. Mater.* (2004), 16, 889.
- [95] K. W. Gallis, C. C. Landry, *Chem. Mater.* (1997), 9, 2035.
- [96] Li, D.; Han, Y.; Song, J.; Zhao, L.; Xu, X.; Di, Y.; Xiao, F. S. *Chem. Eur. J.* (2004), 10, 5911.
- [97] G. Leofanti. M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today.* (1998), 41, 207.
- [98] Schmidt, R.; Hansen, E. W.; Sto"cker, M.; Akporiaye, D.; Ellestad, O. H. *J. Am. Chem. Soc.* (1995), 117, 4049.
- [99] A. Galarneau, D. Desplanteir, R. Dutartre, F. Di Renzo, *Micropor. Mesopor. Mater.* (1999), 27, 297.
- [100] Bell RJ, Bird NF, Dean P. *J Phys Chem.* (1968);72:299.

- [101] Morrow BA, McFarlan AJ. *J Phys Chem.* (1992), 96,1395.
- [102] Hino M, Sato T. *Bull, Chem Soc Jpn.* (1971), 44, 33.
- [103] Boccuzzi F, Coluccia S, Ghiotti G, Morterra C, Zecchina A. *J Phys Chem.* (1978), 82,1298.
- [104] Lang SJ, Marrow BA. *J Phys Chem.* (1994), 98,13314.
- [105] Benesi HA, Jones AC. *J Phys Chem.* (1959), 63, 179.
- [106] Low MJD, Severda AG, Arnold TH. *Spectrosc Lett.* (1983), 16, 207.
- [107] Fukui K, Miyauchi H, Iwasawa Y. *Chem Phys Lett.* (1997), 274,133.
- [108] Ferraro J, Manghari M. *J Appl Phys.* (1972), 43,4595.
- [109] Civalleri B, Garrone E, Ugliengo P. *Chem Phys Lett.* (1998), 294,103.
- [110] Zarzycki J, Naudin F. *J Chim Phys Phys Chim Biol.* (1961), 58,830.
- [111] M. Badreddine. A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, *Mater. Lett.* (1999), 38, 391.