



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD HIDROTERMICA Y  
ESTRUCTURAL DE NUEVOS MATERIALES  
MESOESTRUCTURADOS",

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

MARCO ANTONIO LOPEZ SANCHEZ



MEXICO, D.F.

2005



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

m 342184



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.

**Jurado asignado:**

**Presidente:** Prof. María Cristina Torres Lomeli  
**Vocal:** Prof. Rodolfo Ruiz Trejo  
**Secretario:** Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva  
**1<sup>er</sup> Suplente:** Prof. María Guadalupe Lemus Barajas  
**2<sup>o</sup> Suplente:** Prof. Emma González Chimeo

**Sitio en donde se desarrolló la tesis:**

**Laboratorio 222**  
Departamento de Ingeniería Química  
Conjunto "E" Facultad de Química  
Ciudad Universitaria

Asesor de Tesis:



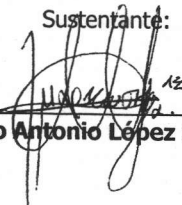
**Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva**

Supervisor Técnico:



**I. Q. Javier Reyes Cabrera**

Sustentante:



**Marco Antonio López Sánchez**

## DEDICATORIAS

---

---

### **A mis padres:**

María Elena y Constantino que me dieron su amor, por lo tanto, una vida plena y feliz Jamás lo olvidare. Ustedes y son parte de los logros que tengo. Mama gracias por estar conmigo en todo momento. Papa gracias por enseñarme el valor de las cosas.

### **A mi hermano:**

José Alberto, por que antes que todo eres mi amigo, gracias por tu comprensión, motivación por lo que hemos compartido juntos y por que estoy seguro que siempre permaneceremos unidos.

### **A Brian y Ailin:**

Los nenes de la casa por hacerla divertida y alegre con sus diabluras.

### **A Liliana:**

Aun no encuentro palabras para expresar lo que significas para mi, en tal caso solo puedo decir que TE AMO y Aunque no lo creas te llevo conmigo siempre en lo más profundo de mi ser. Gracias por tu confianza, por preocuparte por mi por darme un motivo más para ser mejor y feliz.

### **A mis amigos:**

Verónica, Juan Manuel y Javier, por su compañía, platicas y momentos compartidos en el laboratorio.

Aurelio, por las asesorías de Calculo, Ecuaciones, Termodinámica, Fenómenos, en fin tu sabes. Gracias por escucharme y los comentarios que haces, los aprecio mucho.

A quines a lo largo de la carrera me acompañaron, me apoyaron y me enseñaron algo nuevo en lo personal y en lo académico: Andrea, Enrique, Rafael, Aurelio, Ricardo Tello, Pilar, Abril, Ruth, Rosario, Xochitl, Lilia, Izela, Israelillo, y a todos los que ahora se me escapan, gracias por estar ahí.

---

---



## DEDICATORIAS

---

---

### AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Tatiana Klimova por su valiosa dirección, por haberme guiado con tanta paciencia. También por hacer agradable mi estancia en el laboratorio.

Al I.Q. Javier Reyes Cabrera, por su asesoría técnica, en el laboratorio y en la redacción de este trabajo. Tus sugerencias siempre son bien vistas.

A la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna por su colaboración en la realización de Difracción de Rayos X de polvos y Difracción de Rayos X de ángulos bajos.

Al M.C. Manuel Aguilar Franco por los estudios realizados de Difracción de Rayos X de Ángulos Bajos

Al Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo por su colaboración en la realización de los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR.

Al I.Q. Iván Puente Lee por su colaboración en la realización de los análisis de SEM-EDX.

Al proyecto DGAPA IN-103102 por apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad superarme al realizar mis estudios en sus aulas.

A la Facultad de Química por haberme formado como profesional y como persona.

---

---

## ÍNDICE

---

|   |    |
|---|----|
| <b>CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN</b>                                 | 1  |
| <b>CAPITULO 2. OBJETIVOS</b>                                    | 4  |
| <b>CAPITULO 3. ANTECEDENTES</b>                                 | 5  |
| 2.1. Procesos de hidrotratamiento (HDT)                         | 5  |
| 2.2. Materiales microporosos: Zeolita Y                         | 8  |
| 2.3. Materiales mesoporosos                                     | 9  |
| 2.3.1. MCM-41   | 9  |
| 2.3.2. Materiales tipo SBA                                      | 11 |
| 2.4. Estructura y propiedades del oxido de silicio              | 13 |
| <b>CAPITULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y FUNDAMENTO TEÓRICO</b> | 17 |
| 4.1. Preparación de los precursores                             | 17 |
| 4.1.1. Zeolita Y  | 17 |
| 4.1.2. MCM-41   | 17 |
| 4.1.3. Materiales tipo SBA                                      | 17 |
| 4.2. Injertado químico de Aluminio y Titanio                    | 18 |
| 4.3. Prueba de estabilidad hidrotérmica                         | 19 |
| 4.4. Técnicas de caracterización                                | 20 |
| 4.4.1. Fisisorción de nitrógeno                                 | 21 |
| 4.4.1.1. Determinación del área específica                      | 23 |
| 4.4.1.2. Análisis de microporos                                 | 26 |
| 4.4.1.3. Volumen total de poros                                 | 29 |
| 4.4.1.4. Diámetro promedio de poros                             | 29 |
| 4.4.1.5. Distribución del volumen de poros                      | 30 |
| 4.4.2. Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX)             | 33 |

## ÍNDICE

---

|   |           |
|---|-----------|
| 4.4.3. Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)  | 39        |
| 4.4.4. Espectroscopía de resonancia magnética de $^{29}\text{Si}$ en estado sólido<br>( $^{29}\text{Si}$ MAS-RMN) | 43        |
| <b>CAPITULO 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>   | <b>47</b> |
| 5.1. ZEOLITA Y  | 47        |
| 5.1.1. Propiedades texturales (Fisorción de Nitrógeno)  | 47        |
| 5.1.2. Difracción de Rayos X (DRX) de polvos  | 49        |
| 5.1.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDX)   | 50        |
| 5.2. PRECURSOR MCM-41   | 51        |
| 5.2.1. Propiedades texturales (Fisorción de Nitrógeno)  | 51        |
| 5.2.2. Difracción de Rayos X (DRX) de ángulos bajos   | 53        |
| 5.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDX)   | 54        |
| 5.2.4. Resonancia Magnética Nuclear ( $^{29}\text{Si}$ MAS-RMN)   | 55        |
| 5.3. PRECURSORES SBA-11   | 57        |
| 5.3.1. Propiedades texturales (Fisorción de Nitrógeno)  | 57        |
| 5.3.2. Difracción de Rayos X (DRX) de ángulos bajos   | 59        |
| 5.4. PRECURSORES SBA-12   | 61        |
| 5.4.1. Propiedades texturales (Fisorción de Nitrógeno)  | 61        |
| 5.4.2. Difracción de Rayos X (DRX) de ángulos bajos   | 63        |
| 5.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)   | 65        |
| 5.5. PRECURSOR Si-SBA-16  | 66        |
| 5.5.1. Propiedades texturales (Fisorción de Nitrógeno)  | 66        |
| 5.5.2. Difracción de Rayos X (DRX) de ángulos bajos   | 68        |
| 5.6. PRECURSORES TI-SBA-16 Y Al-SBA-16  | 69        |

## ÍNDICE

---

|   |    |
|---|----|
| 5.6.1. Propiedades texturales (Fisisorción de Nitrógeno)                      | 69 |
| 5.6.2. Difracción de Rayos X (DRX) de ángulos bajos                           | 72 |
| 5.7. PRECURSOR Si-SBA-15  | 74 |
| 5.7.1. Propiedades texturales (Fisisorción de Nitrógeno)                      | 74 |
| 5.7.2. Difracción de Rayos X (DRX) de ángulos bajos                           | 75 |
| 5.7.3. Resonancia Magnética Nuclear ( $^{29}\text{Si}$ MAS-RMN)               | 76 |
| 5.8. PRECURSORES Al-SBA-15  | 78 |
| 5.8.1. Propiedades texturales (Fisisorción de Nitrógeno)                      | 78 |
| 5.8.2. Difracción de Rayos X (DRX) de ángulos bajos                           | 82 |
| 5.8.3. Resonancia Magnética Nuclear ( $^{29}\text{Si}$ MAS-RMN)               | 84 |
| <b>CAPITULO 6. CONCLUSIONES</b>   | 87 |
| <b>APÉNDICES</b>  | 89 |
| A. Injertado químico de $\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$ | 89 |
| B. Deducción de la ecuación de BET  | 90 |
| C. Parámetros de celda y espesores de pared                                   | 95 |
| <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>   | 96 |

---

**I**

**INTRODUCCIÓN**

---

Los óxidos de azufre  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  se generan durante la oxidación de combustibles fósiles, son gases incoloros de olor picante e irritante. Se disuelven en el agua formando ácidos sulfurosos y sulfúrico, los cuales aceleran la corrosión de metales y de los materiales de construcción cuando entran en contacto con ellos. Estos contaminantes intervienen en la formación de la lluvia ácida. Este fenómeno provoca la irritación del tracto respiratorio, agrava la bronquitis, disminuye la actividad de los cilios y favorece el enfisema pulmonar. En la Ciudad de México el  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  son emitidos preponderantemente por el sector industrial [1].

De 1978 a 1985 hubo un incremento en el contenido de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  y Partículas Suspendidas Totales (PST) en el aire de en la Ciudad de México. Durante 1992 se registraron 10 violaciones a la Norma Oficial Mexicana vigente, por lo que a partir de esta fecha la concentración de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  en el aire, comenzó a descender debido a la eliminación de combustóleo en las termoeléctricas en el Valle de México, así como al cierre de la Refinería "18 de Marzo" y de 365 fabricas. Además, el hecho de que a partir de 1990 se comenzó a distribuir diesel con menor contenido de azufre (0.5% en peso de azufre en 1990 y 0.05% en 1993) también ayudó a mejorar la situación ambiental en la Ciudad de México [2].

El control de las emisiones de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  no es un problema exclusivo de nuestro país, ya que en el ámbito internacional se han emitido nuevas legislaciones ambientales cada vez más estrictas. Las legislaciones introducidas en Europa establecen nuevas especificaciones para las emisiones de combustible diesel y se espera que Estados Unidos y muchos otros países sigan esta tendencia. En 1998, la comunidad Europea acordó que el contenido máximo permisible de azufre en el diesel sería de 350 ppm para el año 2000 y 50 ppm para el año 2005 [3]. En el Reino Unido, Alemania y Dinamarca se usan incentivos fiscales para promover el uso de diesel de contenido de azufre ultra bajo, resultando en que actualmente la mayoría de las refinerías están distribuyendo este tipo de diesel [4]. La agencia ambiental Japonesa

estudia planes para limitar el contenido de azufre en el diesel a 50 ppm, reduciéndolo del contenido actual que es de 500 ppm. También la India tiene planes para reducir el azufre del diesel por debajo de 350 ppm para el año 2005 [5,6].

Por otra parte, las reservas de crudo de nuestro país son mayoritariamente del tipo Maya, el cual presenta los más altos contenidos de azufre (3.6 %), además de nitrógeno y metales, como el vanadio y el níquel. El alto contenido de azufre en nuestro crudo trae como consecuencia que nuestro petróleo sea de menor calidad con respecto a los crudos más dulces de los Estados Unidos (0.87%), los crudos de Sudamérica (2.2%) o los crudos de Europa (1.02%) [7,8]. El alto contenido de azufre en las fracciones pesadas de petróleo es consecuencia de la presencia de compuestos de azufre altamente refractarios, tales como el dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). En dichos compuestos resulta difícil remover el átomo de azufre bajo condiciones normales de hidrodesulfuración (HDS) debido a importantes efectos estéricos o electrónicos [9].

Desdichadamente, la tecnología existente en el proceso de HDS resulta ser cada vez menos adecuada para la producción de los combustibles con los contenidos de azufre que cumplan con las legislaciones ambientales más estrictas. Es por esto que surge la necesidad de mejorar la tecnología existente o desarrollar nuevas alternativas para el proceso de HDS [10].

El catalizador comúnmente utilizado en el proceso de HDS es el que contiene  $\text{MoO}_3$  como fase activa y  $\text{NiO}$  como promotor, ambos soportados en  $\gamma$ -alúmina. En años recientes, se ha llegado a la conclusión de que las propiedades del catalizador determinan en gran medida la eficacia en la eliminación de las moléculas azufradas de las fracciones de petróleo a tratar. Las propiedades del catalizador (dispersión de la fase activa, su reducibilidad, etc.) están directamente relacionadas con las características del soporte. Por todo lo anterior, uno de los caminos para mejorar el proceso de HDS es el desarrollo de catalizadores con la actividad y

selectividad necesaria para cumplir con los requerimientos ambientales, pero que además sean capaces de soportar las condiciones a las cuales se lleva a cabo el proceso de HDS [11].

Con la aparición en 1992 de los materiales MCM-41 y MCM-48, con estructura mesoporosa hexagonal y cúbica respectivamente, se encontró una nueva alternativa para el desarrollo de nuevos soportes de HDS; ya que sus propiedades texturales (área específica, volumen y diámetro de poros) superan sustancialmente a los de la  $\gamma$ -alúmina [12, 13]. A pesar de esto, estos materiales aún no encuentran una aplicación amplia en el ámbito industrial debido a:

- Costo de elaboración elevado, principalmente por el costo del surfactante que se utiliza en la síntesis.
- Baja estabilidad hidrotérmica, consecuencia del espesor de pared de poro muy delgado y base química de estos materiales ( $\text{SiO}_2$ ).

Recientemente, ha aparecido una nueva familia de materiales mesoestructurados del tipo SBA, destacando dos de ellos, los cuales presentan propiedades texturales muy similares al MCM-41 (SBA-15) y MCM-48 (SBA-16). Los materiales de la familia SBA presentan varias ventajas en comparación con los materiales MCM. Primero, se utilizan surfactantes poliméricos más baratos en la síntesis, y segundo, los materiales SBA tienen un espesor de pared de poro más grueso. Lo anterior hace suponer que los materiales SBA posean una mejor estabilidad hidrotérmica que los materiales tipo M41S.

Debido a que estos materiales son muy novedosos y la información bibliográfica es muy escasa, es fundamental realizar un estudio sistemático de la estabilidad hidrotérmica de los sistemas mesoporosos ordenados SBA realizando la comparación con otros materiales ya conocidos como la Zeolita Y y el MCM-41. De esta manera se podrá correlacionar la estabilidad de estos materiales con sus características fisicoquímicas y permitirá evaluar la factibilidad de su posible uso en aplicaciones industriales.



---

**II**

**OBJETIVOS**

---

### **OBJETIVO GENERAL**

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de la estabilidad hidrotérmica y estructural de nuevos materiales mesoporosos ordenados de diferentes tipos (SBA-11, SBA-12, SBA-16 y SBA-15) realizando la comparación con los soportes Zeolita Y y MCM-41. Para cumplir con este objetivo se propone realizar la evaluación del efecto del tratamiento térmico con agua (hidrotérmico) a diferentes periodos de tiempo sobre las propiedades texturales y estructurales de los soportes a evaluar.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Preparar y caracterizar diversos materiales mesoporosos ordenados del tipo SBA.
- Realizar un estudio comparativo de la estabilidad hidrotérmica de los diferentes soportes (Zeolita-Y, MCM-41 y materiales tipo SBA).
- Determinar qué características del material (composición química, cristalinidad, área específica, diámetro de poro, espesor de pared de poro) tienen mayor influencia en su estabilidad hidrotérmica.
- Injertar con metales (Aluminio y Titanio) los materiales mesoporosos SBA-16 y SBA-15 y valorar el efecto de la naturaleza de heteroátomos incorporados sobre la estabilidad hidrotérmica de los soportes.
- Evaluar el cambio en las propiedades fisicoquímicas, consecuencia del tratamiento hidrotérmico del precursor SBA-15 en función de la concentración del metal (Aluminio).

---

**III**

**ANTECEDENTES**

---

En el ámbito internacional la industria del petróleo está bajo la constante presión de nuevas legislaciones ambientales cada vez más estrictas. En tal situación, las industrias de la refinación han comenzado a producir combustibles más limpios con menores contenidos de azufre y nitrógeno principalmente.

La importancia de eliminar los contaminantes está directamente relacionado con muchos factores, algunos de ellos se mencionan a continuación [14]:

- Evitar la desactivación de los catalizadores de los procesos posteriores.
- Disminuir los problemas de corrosión de equipos y en líneas de proceso.
- Mejorar la calidad y estabilidad de los productos.
- Reducir la contaminación por azufre y nitrógeno.

## **2.1. PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO (HDT)**

Los procesos de HDT de acuerdo a sus características se llevan a cabo mediante una hidrogenación catalítica en la cual se hidrogenan enlaces dobles y se remueven átomos de N, O, S, y algunos metales en los compuestos orgánicos presentes en los cortes de petróleo. Estos procesos se pueden clasificar en procesos de hidrorefinación y de hidroconversión [15,16].

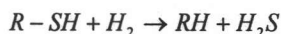
La hidrorefinación se centra en la eliminación de heteroátomos de las fracciones de petróleo: Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodenitrogenación (HDN), Hidrodemetalización (HDM) [14, 17].

La hidroconversión incluye aquellos procesos que modifican la estructura molecular de los crudos tratados para obtener productos de mayor utilidad: Hidrogenación (HYD), Hidrocraqueo (HCK), Isomerización (ISM), Desaromatización (HDA) [14,17].

Estos procesos se llevan a cabo en un reactor de lecho fijo a presión entre 1.5 y 2.2 MPa (200 a 300 lb/in<sup>2</sup> man) y temperatura entre 350 y 400 °C sin regeneración del catalizador. El proceso de HDS requiere de condiciones más severas: presión de 7 a 21 MPa (1000-3000 lb/in<sup>2</sup> man) y temperatura de 350 a 500 °C con regeneración del catalizador [18].

El consumo de hidrógeno aumenta la severidad del tratamiento, dependiendo de la cantidad de azufre a eliminar además del contenido de aromáticos y olefinas que consumen hidrógeno. El consumo neto de material a hidrogenar puede oscilar entre 18 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (100 ft<sup>3</sup>/bbl) hasta más de 180 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (1000 ft<sup>3</sup>/bbl) [18].

La reacción de hidrodesulfuración se usa para eliminar mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tioles, benzotioles:



### **Catalizadores de hidrotratamiento (HDT)**

Los catalizadores de HDT están compuestos por un metal base ó componente activo (metal de la familia VI B: Molibdeno o Tungsteno) y un metal promotor (metal de la familia VIII B; Níquel o Cobalto) ambos soportados en algún material que funciona como soporte catalítico [19].

En el caso específico de la HDS los catalizadores usados generalmente son mezclas de CoO- MoO<sub>3</sub>/γ-alumina y NiO- MoO<sub>3</sub>/γ-alumina.

#### Fase activa

La fase activa es la directamente responsable de la actividad catalítica, ya que en ésta es donde se lleva a cabo la reacción correspondiente. Esta, puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas [19].

### Promotor

El promotor será la sustancia que al incorporarse en el soporte o fase activa en pequeñas proporciones permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Este efecto depende de la cantidad en que se encuentren los metales [19].

### Soporte

Hasta hace algunos años se pensaba que el soporte era un material inerte, de muy poca importancia en los procesos de HDT. Sin embargo, el estudio y desarrollo de nuevos sistemas catalíticos revela que las propiedades fisicoquímicas son sumamente importantes en la actividad del catalizador.

Debido a que una reacción catalítica ocurre en la interfase fluido-sólido, es indispensable que el catalizador posea un área superficial extensa. Esta se puede obtener utilizando un soporte con una estructura porosa que proporcione un área superficial grande. Los materiales con poros de diámetros pequeños (microporos), tienen mayor área específica que materiales con poros grandes [20, 21]. Sin embargo, el tamaño de poro del soporte es otro factor importante, debido a que determina la posibilidad de las moléculas a tratar de llegar a los sitios activos catalíticamente en el interior del catalizador.

Dado que los procesos de HDT son catalíticos, los caminos para obtener catalizadores más activos, selectivos, resistentes al envenenamiento, que con ello cumplan las nuevas necesidades del HDT son:

- Desarrollar nuevos soportes.
- Modificar los soportes tradicionales utilizando aditivos.
- Cambiar los metales de transición (fase activa y promotor).
- Usar de procesos diferentes (no catalíticos).

## 2.2. ZEOLITA Y

Las zeolitas son materiales inorgánicos cristalinos formados por los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  unidos entre sí por iones oxígeno compartidos [23].

### Zeolita Y

En el caso de la Zeolita Y (faujasita) estos tetraedros se unen formando cadenas, las cuales, se van uniendo para formar un octaedro truncado (Figura 2.1). Este octaedro truncado conocido como "sodalita" esta formado por 24 tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  [22, 25].

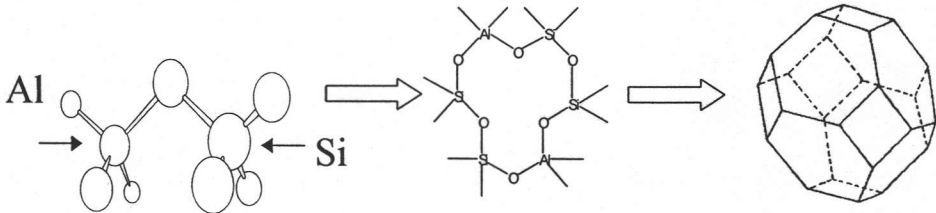


Fig. 2.1. Formación de sodalita a partir de subestructuras cuadradas y hexagonales.

La Zeolita Y (faujasita) tiene una estructura porosa tridimensional con una apertura de poro de 0.74 nm con 12 átomos de oxígeno en el anillo de la entrada a la cavidad (Figura 2.2). El tamaño de la apertura es la que indica si una determinada molécula puede entrar a la cavidad de la zeolita donde se encuentran los sitios activos [22, 25].

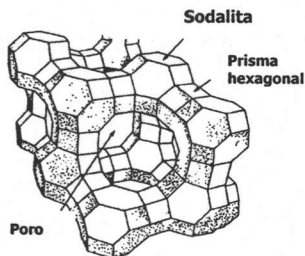


Fig. 2.2. Estructura tridimensional de los poros de la zeolita tipo Y.

La actividad catalítica de las zeolitas en su forma protónica se atribuye a la presencia de los sitios ácidos debidos a las unidades tetraédricas de  $(AlO_4)$  incorporadas en la estructura cristalina. Las zeolitas microporosas resultan ser catalizadores muy útiles ya que poseen varias propiedades que no presentan los catalizadores tradicionales como son [22,26]:

- Sus cavidades ofrecen un área superficial interna grande.
- Son materiales cristalinos que pueden prepararse con alto grado de reproducibilidad.
- Su acción como tamices moleculares puede aprovecharse para controlar las moléculas que tienen acceso a los sitios activos o que pueden abandonarlos.
- Producen una alta dispersión de las fases metálicas.
- Poseen un rango de propiedades ácido-base bastante amplio.

Las desventajas de las zeolitas para ser usadas como soportes de HDT en comparación a la alúmina son [22,26]:

- Su poca resistencia mecánica bajo condiciones de proceso.
- Tamaño de poro demasiado pequeño (Los procesos de HDS de compuestos refractarios de azufre requieren de diámetros de poro mayores a 30 Å).
- El considerable envenenamiento que sufren por deposición de carbón.

## **2.3. MATERIALES MESOPOROSOS**

### **2.3.1. MCM-41**

Los materiales microporosos ordenados, como las zeolitas, se forman mediante el crecimiento cristalino alrededor de una sola molécula. Los materiales mesoporosos de la familia M41S usan un cristal líquido como agente moldeante (generalmente surfactantes catiónicos de cadena larga de alquiltrimetilamonio) sobre el cual se podrían depositar



silicatos, lo que permite obtener materiales con las características de material mesoporoso [27,28].

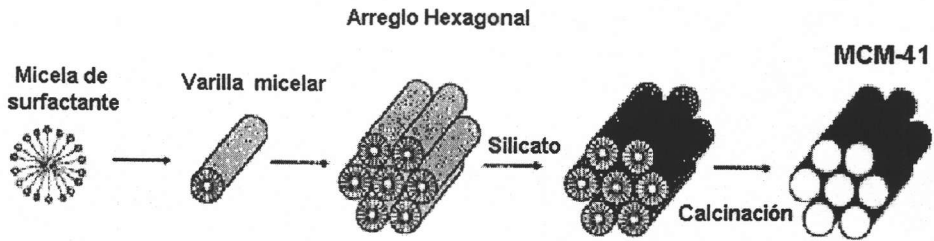


Fig. 2.3. Mecanismo de formación de un material mesoporoso hexagonal tipo MCM-41

Dentro de los materiales mesoporosos ordenados se encuentran los llamados MCM (Mesoporous Crystalline Materials) los cuales se clasifican según el arreglo de sus poros en 3 tipos: 1. fase hexagonal referida como MCM-41, 2. fase cúbica llamada MCM-48 y 3. fase laminar no estable denominada como MCM-51 (Figura 2.4.).

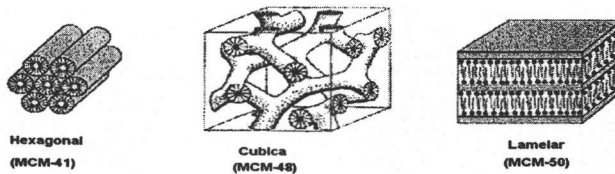


Fig. 2.4. Diferentes tipos de arreglos para los materiales tipo MCM

El MCM-41 es una sílica mesoporosa con un arreglo hexagonal de poros cilíndricos cuyo tamaño se puede variar de 18 a aproximadamente 100 Å. La mayoría de los canales en este material están rodeados por seis canales vecinos paralelos como se muestra en la Figura 2.4 [14].

La conveniencia de utilizar estos materiales como soportes catalíticos radica principalmente en sus propiedades texturales [15, 16]:

- Área específica alta (entre 700-1400 m<sup>2</sup>/g).

- Volumen de poro grande (entre 0.7 – 1.5 cm<sup>3</sup>/g).
- Posibilidad de obtener poros con una distribución uniforme y tamaños que pueden ser regulados desde 1.5 hasta 10 nm.
- Son buenos adsorbentes.

Un catalizador con base en MCM-41 presentó mejores conversiones en reacciones de hidrocrqueo, hidrogenitrogenación (HDN) e hidrodesulfuración (HDS) que otros catalizadores que contienen zeolita y sílice-alúmina amorfa como soportes. Esto es debido al tamaño y uniformidad de sus poros [27].

A pesar de las propiedades texturales muy atractivas y las buenas actividades catalíticas obtenidas, los materiales MCM-41 no encuentran una aplicación amplia a escala industrial debido a que su síntesis se realiza a condiciones hidrotérmicas y es necesario utilizar un agente tensoactivo iónico de alto costo (por ejemplo sales de trimetilcelil amonio). Además presentan problemas en cuanto a sus propiedades mecánicas ya que sus paredes son delgadas (10-20 Å de espesor), por lo que, estos materiales tienen baja estabilidad térmica e hidrotérmica [28].

### **2.3.2. Materiales tipo SBA**

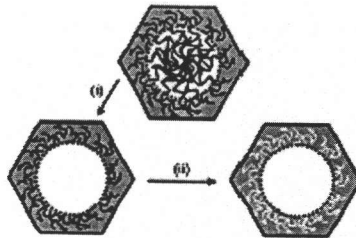
Estos materiales más recientes tienen el arreglo de poros similar al de los materiales tipo MCM, con un espesor de pared de poro más grueso. Por esto, se espera que estos materiales posean una estabilidad hidrotérmica superior a la que presentan los materiales MCM-41 [29].

Los sólidos mesoporosos SBA se sintetizan utilizando surfactantes poliméricos como los copolímeros de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) de tipo EO<sub>n</sub>PO<sub>m</sub>EO<sub>n</sub> [43,44]. Estos materiales presentan un arreglo hexagonal (SBA-12 y SBA-15) o un arreglo cúbico (SBA-11 y SBA-16). Las ventajas de los SBA sobre los MCM son las siguientes:

- Se pueden obtener diámetros de poros más grandes (hasta 20 nm).
- Tienen paredes más gruesas (30-60 Å), por lo que los materiales presentan una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica.
- Se pueden tener áreas específicas grandes (de alrededor de 800 a 1000 m<sup>2</sup>/g)

Por estas razones, además de su bajo costo, los materiales SBA son una buena opción para ser estudiados más a fondo como soportes catalíticos en los procesos de hidrotratamiento, y en especial, en el hidrotratamiento de fracciones intermedias y pesadas del petróleo.

Los materiales SBA tienen una porosidad combinada por microporos y mesoporos. Los mesoporos se deben a la presencia del núcleo hidrofóbico de la micela del tensoactivo utilizado y los microporos se originan a partir de las cadenas hidrofílicas de óxido de polietileno que penetran las paredes de sílice (Figura 2.5).



**Fig. 2.5.** Representación esquemática de la generación de mesoporos y microporos en SBA-15.

Una ventaja adicional de los sólidos SBA sobre los MCM es la posibilidad de cambiar el diámetro y volumen de poro variando factores tales como [30,31]:

- Longitud de la cadena hidrofóbica del agente surfactante.
- Adición de un aditivo orgánico que se incorpore en el interior de las micelas formadas por el surfactante y las hinche.
- Las condiciones de síntesis como temperatura de síntesis, temperatura de envejecimiento y tiempo de reacción.

## 2.4. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL ÓXIDO DE SILICIO

El silicio comparte con los otros elementos del grupo IVA del sistema periódico la propiedad de formar un óxido de fórmula  $MO_2$ . El oxígeno forma enlaces fuertes con silicio, de esto resulta que existan numerosos silicatos y una variación casi infinita de silicatos.

La unidad estructural básica de la mayoría de las formas de sílice y de los minerales de silicato es una distribución tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno que rodean al átomo central de silicio, como se muestra en la figura 2.6 [22].

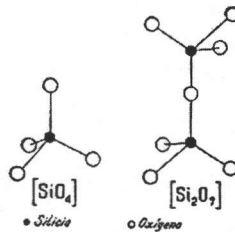


Fig. 2.6. Tetraedros de la red cristalina

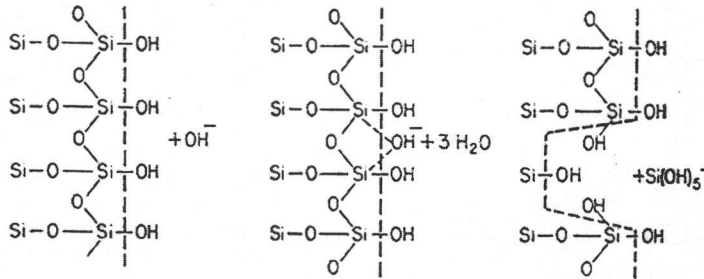
Existen óxidos de silicio amorfos y cristalinos (cuarzo). En la sílice amorfa puede existir cierta organización en distancias cortas, pero este ordenamiento no produce un patrón definido de difracción de rayos X. En la superficie de la sílice amorfa hay dos tipos de grupos superficiales: siloxano ( $\equiv Si-O-Si \equiv$ ) y silanol ( $\equiv Si-OH$ ) [23].

Las superficies de la sílice pueden catalogarse como totalmente hidroxiladas donde la superficie está formada solo por grupos silanol; como superficies parcialmente hidroxiladas donde existen dos tipos de grupos superficiales (silanoles y siloxanos) y superficies deshidroxiladas, donde están presentes solamente los grupos siloxanos [23]. Las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas de la sílice cambian con el estado de hidroxilación de la superficie, creciendo el carácter hidrofóbico con el aumento de siloxanos.

La estabilidad hidrotérmica de diferentes materiales de sílice esta relacionada con las interacciones químicas de sílice con agua. Por ejemplo, cuando se forma una disolución de

Si(OH)<sub>4</sub> por la acidificación de un silicato soluble a una concentración superior a la de la sílice amorfa (100 a 200 ppm), el monómero se polimeriza para formar dímeros y especies de mayor peso molecular [24].

La disolución de sílice en agua es una depolimerización que se lleva a cabo mediante una hidrólisis, así pues la sílice se disuelve en agua (o se depolimeriza) en grado limitado (1.4 a 2.2 mm/kg a 25 °C), de acuerdo con el siguiente mecanismo [24]:



**Fig. 2.7.** Mecanismo propuesto para la disolución de sílice en agua en presencia de iones hidroxilo. La línea punteada representa la interfase entre la sílice y el agua.

El primer paso es la adsorción de un  $\text{OH}^-$ ; posteriormente, los átomos de silicio se convierten en iones silicatos. Si el pH está muy por debajo de 11, el ión silicato se hidroliza  $\text{Si(OH)}_4$  y el proceso se repite [24]. A un pH inferior a 9, la solubilidad de la sílice amorfa es independiente del pH, a más de este valor, la solubilidad aumenta debido a la mayor ionización del ácido débil (ácido silícico) [24].

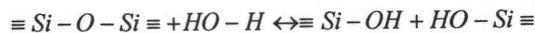
Es lógico pensar que la velocidad de depolimerización debería ser proporcional al área específica de una partícula de sílice. Existe una patente donde se describe un método para medir esta área [24]:

$$AK_D = 100 \frac{d_m}{dt} (1-m)^{-\frac{2}{3}}$$

donde  $K_D$  es una constante de velocidad de disolución,  $\frac{d_m}{dt}$  es la velocidad de formación del monómero y  $m$  es la fracción de sílice que se convierte en monómero.

La velocidad de disolución de sílice en una disolución acuosa depende no solamente del pH de la disolución sino también de los numerosos factores como: temperatura, grado de cristalinidad de sílice, tratamiento previo mecánico y calorífico y tratamientos previos en agua, ácido o base [24].

La inestabilidad hidrotérmica de los soportes con base en sílice puede atribuirse a la reacción química que ocurre entre las moléculas de agua y la superficie del soporte. Algunos autores proponen que la degradación de la estructura mesoporosa se puede atribuir a la hidrólisis de los enlaces  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ . En condiciones de tratamiento hidrotérmico los enlaces  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  son atacados por el agua de acuerdo con la siguiente reacción[24]:



Además, soportes con un espesor de pared delgado entre los poros presentan un área específica mayor, pero su resistencia mecánica y estabilidad hidrotérmica son pobres. Es importante que los soportes cuenten con un espesor de pared lo suficientemente grueso para que su resistencia mecánica sea adecuada para el uso del catalizador en el ámbito industrial [31].

En el caso de las Zeolitas la estabilidad hidrotérmica se incrementa con la relación Si/Al y mediante el intercambio de cationes polivalentes, como son las tierras raras. Otra manera de mejorar su estabilidad se consigue por tratamiento hidrotérmico de la forma intercambiada por tierras raras o amonio [23].

Los soportes tipo SBA son estables térmicamente hasta por 48 horas en agua hirviendo. Por otro lado, una estructura tipo MCM-41 después de 6 horas de calentamiento en agua hirviendo pierde por completo su estructura ordenada convirtiéndose en un material amorfo [28].

En el caso de los materiales MCM-41 se han realizado muchos estudios con el fin de mejorar su estabilidad hidrotérmica y así poder utilizarlos en el ámbito industrial. R. Ryoo y

colaboradores recomiendan la adición de sales tales como KCl, NaCl, CH<sub>3</sub>COONa, K<sub>4</sub>EDTA entre otras, para mejorar la estabilidad hidrotérmica de los materiales MCM-41; en tal caso la estabilidad hidrotérmica depende de la concentración de la sal. Estos investigadores proponen que mientras la estructura tensoactivo-silicato se está formando, la sal atenúa las interacciones electrostáticas entre la superficie de las micelas del tensoactivo y los silicatos. En consecuencia el grado de polimerización de los silicatos se incrementa comparado con aquella síntesis en la que no hay atenuación electrostática.

Por otra parte se puede modificar la estructura de la superficie de los soportes MCM-41 y SBA mediante la incorporación de heteroátomos tales como Aluminio y Titanio. La incorporación de estos elementos puede llevarse a cabo durante la síntesis o por métodos post-síntesis, tales como el injertado químico y la impregnación incipiente. En estos estudios aún no se ha logrado dar la estabilidad necesaria a los materiales MCM-41 para aplicarlos a procesos industriales [34].

---

---

# IV

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL Y FUNDAMENTO TEÓRICO**

---

---



En esta sección se describe el procedimiento experimental para la preparación y síntesis de los precursores, los métodos aplicados para su caracterización, y la evaluación de la estabilidad hidrotérmica y estructural de estos materiales.

#### 4.1. PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES

Los materiales utilizados son Zeolita Y, MCM-41; así como materiales tipo SBA-11, SBA-12, SBA-15 y SBA-16.

##### 4.1.1. Zeolita Y

Es una zeolita industrial CBV-720 protónica con una relación Si/Al = 30,  $S_{BET} = 780$  m<sup>2</sup>/g y  $D_p = 24.28$  Å.

##### 4.1.2. MCM-41

El precursor MCM-41 se preparó a partir de LUDOX AS-40 (disolución al 40% en peso de sílice coloidal en agua, Aldrich), una solución de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, 20% en peso, Merck) y de cloruro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMACI, 25% en peso, Fluka). El sólido obtenido se secó durante 24 horas a 100 °C y posteriormente se calcinó a 600 °C por 22 horas [14,37].

##### 4.1.3. Materiales tipo SBA

Se prepararon varios precursores (utilizando como molde los tensoactivos Brij-56, Brij-76, Pluronic F-127 y Pluronic P-123), la síntesis de estos materiales requirió de los reactivos y proporciones de la tabla 4.1, de acuerdo al método publicado por Zhao y colaboradores [28]:

| Reactivo              | Brij-56 y Brij-76 | Pluronic F-127 y P-123 |
|-----------------------|-------------------|------------------------|
| Ácido clorhídrico 2 M | 80 g              | 120 g                  |
| TEOS 98 % peso        | 8.8 g             | 8.5 g                  |
| Agua                  | 20 g              | 30 g                   |
| Tensoactivo           | 4 g               | 4 g                    |

**Tabla 4.1.** Reactivos necesarios para la síntesis de materiales mesoporosos.

El procedimiento para todos los materiales SBA consistió en disolver el tensoactivo en H<sub>2</sub>O y posteriormente agregar la disolución de HCl 2 M.

A la mezcla resultante, se le adicionó la disolución al 98% peso de Tetraetilortosilicato (TEOS [Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] de Aldrich) gota a gota por un periodo de 2 ó 3 horas (30 minutos para el soporte SBA-15) a temperatura ambiente. Al terminar la adición de TEOS, la mezcla resultante se trató según las condiciones descritas en la tabla 4.2 [28]:

| Agente surfactante | Temperatura de síntesis T (°C) | Tiempo de síntesis t (horas) | Agitación | Observaciones.   | Identificación |
|--------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------|--|----------------|
| Brij-56            | 100                            | 20                           | No        | Síntesis en mufla.   | SBA-11 (A)     |
| Brij-76            | Ambiente (25)                  | 20                           | Sí        |  | SBA-11 (B)     |
| Brij-76            | 100                            | 20                           | No        | Síntesis en mufla.   | SBA-12 (A)     |
| Brij-76            | 100                            | 72                           | No        | Síntesis en autoclave.   | SBA-12 (B)     |
| Pluronic P-123*    | 80                             | 48                           | Sí        | La disolución de TEOS se dejó a 35 °C y 20 h con agitación. Finalmente el autoclave se cierra y se deja a 80 °C y 48 horas.  | SBA-15         |
| Pluronic F-127*    | 80                             | 48                           | No        | La disolución se agitó por 20 horas en una parrilla después de la adición de TEOS. El gel formado se pasa a un envase cerrado y se mete a la mufla a 80 °C y 48 horas sin agitación. | SBA-16         |

**Tabla 4.2.** Condiciones de síntesis de los precursores.

Finalmente, el precipitado obtenido de este proceso se filtró al vacío y se lavó con agua. Una vez que el precipitado estaba completamente seco, se molió en un mortero de porcelana y se procedió a su calcinación (500 °C durante 6 horas) [28].

#### 4.2. INJERTADO QUÍMICO DE ALUMINIO Y TITANIO

El injertado químico de aluminio y titanio solo se realizó a los materiales mesoporosos SBA-15 y SBA-16, esto para observar el efecto de recubrimiento de superficie de estos materiales con una capa fina de alúmina o titanía en la estabilidad hidrotérmica. El cálculo de

las proporciones Si/Al y Si/Ti para el injertado se desarrolla en el apéndice A [15,16,33]. El método de síntesis se describe a continuación:

Se disolvió  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{Ti}(\text{i-Pro})_4$  (según el caso) en etanol absoluto (99.5% Aldrich) con agitación constante durante dos horas. Una vez hecho lo anterior se adicionó el precursor, y la mezcla continuó agitándose por seis horas. Posteriormente el sólido obtenido se filtró, se lavó con etanol y se secó a temperatura ambiente. Finalmente este sólido se calcinó a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas.

Los precursores Al-SBA-16 y Ti-SBA-16 se prepararon solamente con la relación molar Si/Al 10:1, los precursores Al-SBA-15 se prepararon variando la relación molar Si/Al de 10:1 hasta 50:1.

#### 4.3. PRUEBA DE ESTABILIDAD HIDROTÉRMICA

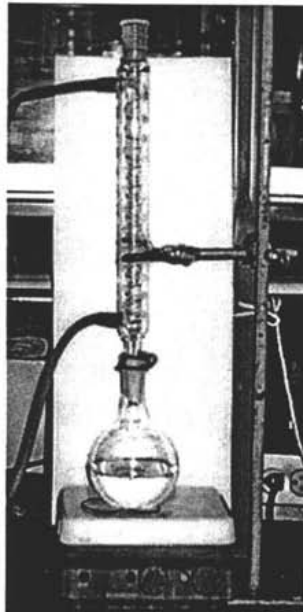


Fig. 4.1. Sistema experimental para el tratamiento hidrotérmico.

La prueba de estabilidad hidrotérmica consistió en colocar una cantidad conocida del material en un matraz de bola con 100 mL de agua. Inmediatamente, se colocó un serpentín de vidrio a fin de mantener estable la temperatura del agua y evitar la pérdida de volumen. Este sistema fue colocado sobre una parrilla donde se calentó la mezcla hasta su ebullición. Para cada muestra se establecieron periodos de tiempo para hacer la prueba de estabilidad hidrotérmica, lo que se muestra en la Tabla 4.2.

| Muestra                                | Clave          | Cantidad de precursor (g) | Tiempos de tratamiento (h) |
|--|----------------|---------------------------|----------------------------|
| Zeolita Y                              | Z-Y            | 0.3                       | 1, 3, 6, 12 y 24           |
| MCM-41                                 | MCM-41         | 0.3                       | 6, 12 y 24                 |
| Brij-56, (100 °C/20 h; horno)          | Si-SBA-11 (A)  | 0.2                       | 24                         |
| Brij-76, (T <sub>amb</sub> /20 h)      | Si-SBA-11 (B)  | 0.2                       | 24                         |
| Brij-76, (100 °C/20 h; horno)          | Si-SBA-12 (A)  | 0.2                       | 12 y 24                    |
| Brij-76, (100 °C/72 h, autoclave)      | Si-SBA-12 (B)  | 0.3                       | 6, 12, 18 y 24             |
| Pluronic P-123, (80 °C/48h; autoclave) | Si-SBA-15      | 0.2                       | 12 y 24                    |
| Pluronic F-127, (80 °C/48 h; horno)    | Si-SBA-16      | 0.2                       | 12, 24                     |
| SBA-16 + Aluminio (10:1)               | Al-SBA-16      | 0.2                       | 24                         |
| SBA-16 + Titanio (10:1)                | Ti-SBA-16      | 0.2                       | 24                         |
| SBA-15 + Aluminio (10:1)               | Al-SBA-15 (10) | 0.2                       | 24                         |
| SBA-15 + Aluminio (20:1)               | Al-SBA-15 (20) | 0.2                       | 24                         |
| SBA-15 + Aluminio (30:1)               | Al-SBA-15 (30) | 0.2                       | 24                         |
| SBA-15 + Aluminio (50:1)               | Al-SBA-15 (50) | 0.2                       | 24                         |

**Tabla 4.3.** Condiciones experimentales utilizadas para realizar las pruebas de estabilidad hidrotérmica: cantidad de precursor y tiempos de tratamiento.

Una vez transcurrido el tiempo de tratamiento, se filtró el contenido del matraz y el sólido obtenido se secó por 24 horas a 100 °C para pulverizarlo y obtener un polvo fino, que al igual que los precursores no tratados fueron caracterizados mediante las técnicas que se describen a continuación.

#### 4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización de los precursores sintetizados es fundamental de este estudio. Para este fin se emplearon una serie de técnicas que nos permitieron evaluar y cuantificar la estabilidad hidrotérmica en los precursores.

Los precursores se caracterizaron evaluando sus propiedades texturales mediante la fisisorción de nitrógeno. El ordenamiento de la estructura porosa y la presencia de fases cristalinas se determinaron por difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX de AB) y difracción de rayos X de polvos, respectivamente; el numero de coordinación de los átomos de silicio por  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR y la morfología de la superficie a través de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

#### **4.4.1. Fisisorción de nitrógeno**

Este apartado trata sobre las propiedades texturales, es decir, área específica, externa y de microporos; volumen total de poros y distribución del diámetro promedio de poros. Estos parámetros se evaluaron mediante la fisisorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  (77 K) en un equipo ASAP 2000 de Micromeritics. El área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) se calculó aplicando el modelo de BET (Brunauer-Emmett-Teller). El método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) nos permitió estimar el tamaño de poros y el método de t-plot se usó para realizar el análisis de microporos (área externa y área de microporos).

La medición se realiza en 2 etapas [15, 16]:

1. Desgasificación de las muestras a medir a  $270\text{ }^\circ\text{C}$  a presión de vacío del orden de  $10^{-4}$  torr durante 3 horas para limpiar la superficie de las muestras y eliminar los gases adsorbidos.

2. Adquisición de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido. El portamuestras se sumerge en un baño de nitrógeno líquido ( $T_{\text{Ebullición}} = -196\text{ }^\circ\text{C}$ ); enseguida se baja la presión relativa a  $P/P_0=0.01$ ; donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y  $P_0$  es la presión de saturación del gas en el equilibrio con el líquido. En estas condiciones el aparato introduce nitrógeno gaseoso en cantidades conocidas al volumen confinado que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido (a la presión de equilibrio) es la diferencia entre el volumen del gas inyectado y el requerido para llenar el

espacio vacío (a la misma presión). Cada admisión de carga de gas se deja el tiempo suficiente para lograr el equilibrio en cada punto.

La isoterma de adsorción se construye a partir de los datos de volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa  $P/P_0$ . La forma de la gráfica varía dependiendo de tamaño de los poros y del tipo de interacción adsorbato-adsorbente. Generalmente la isoterma de adsorción se ajusta a uno de los 5 tipos de isothermas [26,38] más comunes:

Tipo I: Sólidos microporosos.

Tipo II: Sólidos con poros grandes o sin poros.

Tipo III: Implica fuertes interacciones entre la capa adsorbida y el adsorbato.

Tipo IV: Sólidos mesoporosos.

Tipo V: Resulta de una combinación de las isothermas III y IV.

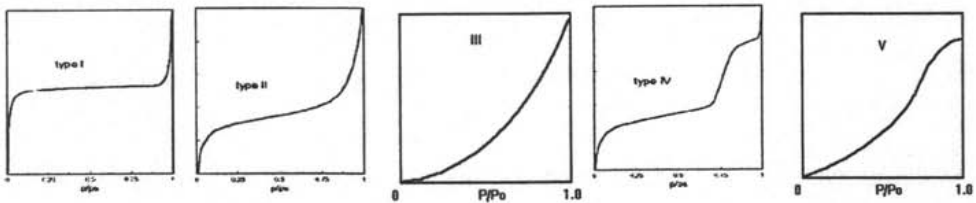


Fig. 4.2. Tipos de isothermas de adsorción.

Adicionalmente, con la forma de la isoterma se puede concluir sobre la forma de los poros. Cada mesoporo puede adsorber un gas en un patrón de capa por capa, pero su tamaño capilar fuerza a que la desorción ocurra desde un menisco esférico en vez de una pared plana, induciendo por lo tanto al fenómeno de histéresis (esto es que las curvas de adsorción y desorción siguen diferentes trayectorias, la cual en algunos casos se extiende a presiones muy bajas). Existe una clasificación dada por la IUPAC [26, 38] de los ciclos de histéresis:

Tipo H1: Poros cilíndricos, de forma y tamaño uniforme.

Tipo H2: Poros cilíndricos, de forma y tamaño no uniforme.

Tipo H3: Poros en forma de rendija con forma y tamaño no uniforme.

Tipo H4: Poros en forma de red con forma y tamaño uniforme.

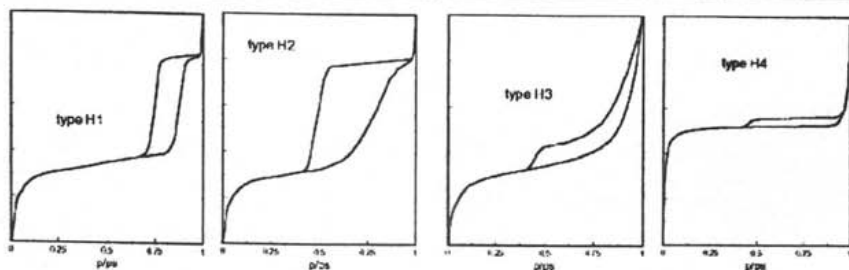


Fig. 4.3. Tipos de histéresis.

#### 4.4.1.1. Determinación del área específica

La superficie específica se refiere al área que posee una interfase existente en cierto medio o muestra por unidad de masa y se expresa generalmente en  $m^2/g$  [39].

#### Método de BET

La teoría de BET describe la adsorción física en multicapas sobre sólidos porosos asumiendo que [40,41]:

- La adsorción se desarrolla sobre sitios bien definidos, los cuales tienen la misma energía (superficie homogénea); en cada uno de ellos se puede acomodar solamente una molécula de adsorbato.

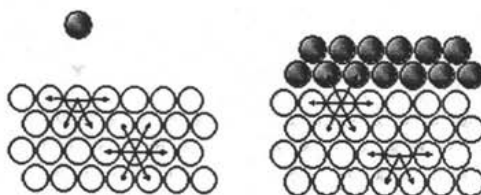


Fig. 4.4. Fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido.

- La adsorción en multicapas ocurre a una presión muy baja, las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción para la segunda y así sucesivamente; no existe interacción lateral entre las moléculas adsorbidas.

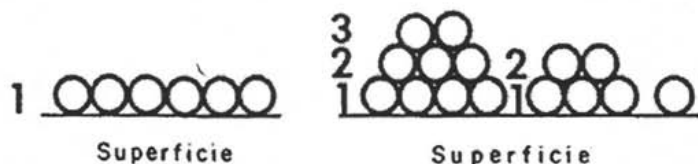


Fig. 4.5. Adsorción en multicapas

- Un equilibrio de adsorción-desorción ocurre entre las moléculas que llegan y las que abandonan la superficie sólida expuesta. La desorción es un proceso activado con energía de activación  $E_x$  para las moléculas adsorbidas en la primera capa y  $E_L$  para las moléculas adsorbidas en las otras capas. El valor de  $E_x$  se toma del calor diferencial de adsorción de las moléculas de adsorbato sobre la superficie sólida. El valor  $E_L$  corresponde al calor de licuefacción del adsorbato a la temperatura de adsorción. A excepción de la primera capa, las interacciones entre las moléculas adsorbidas se supone son similares a las interacciones en el estado líquido.

En el Apéndice B se desarrolla el tratamiento físico-matemático de lo anterior; lo que nos lleva a obtener la siguiente ecuación que describe la adsorción física en multicapas [16,41]:

$$V_a = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[ 1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad \dots(1)$$

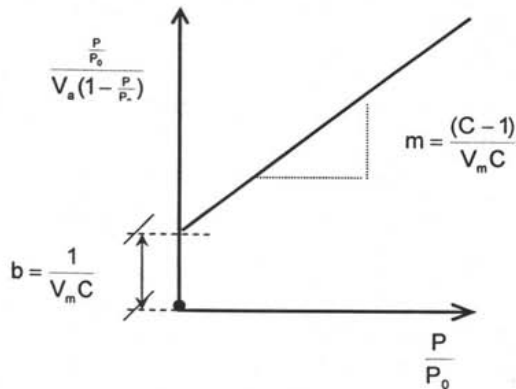
Los valores de las constantes  $C$  y  $V_m$  los obtenemos a partir de la forma lineal de la ecuación de BET. Para esto multiplicamos ambos lados de la ecuación (1) por  $\frac{P_0 - P}{P}$ :

$$V_a \frac{(P_0 - P)}{P} = \frac{V_m C}{1 + (C - 1) \frac{P}{P_0}} \quad \dots(2)$$

Tomamos el recíproco de cada lado de la ecuación y obtenemos:



$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{\frac{P}{P_0}}{V_a(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad \dots(3)$$



**Fig. 4.6.** Representación gráfica de la forma lineal de la ecuación de BET.

La ecuación anterior es la forma lineal de la ecuación de BET, de donde:

$$b = \frac{1}{V_m C} \quad \dots(4) \quad \text{y} \quad m = \frac{(C-1)}{V_m C} \quad \dots(5)$$

Con la ordenada al origen y la pendiente de la recta dada por la ecuación de BET, es posible evaluar el volumen de la monocapa ( $V_m$ ):

$$V_m = \frac{1}{b+m} \quad \dots(6)$$

El área del material puede calcularse a partir de  $V_m$  si se conoce el área promedio ocupada por una molécula adsorbida, utilizando la ecuación [41]:

$$S_{\text{BET}} = \frac{\sigma N_a}{V} V_m \quad \dots(7)$$

donde:

$S_{\text{BET}}$ : Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

$\sigma$ : Área transversal de la molécula de nitrógeno ( $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$ ).

$N_a$ : Número de Avogrado ( $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/mol).

$V_m$ : Volumen de la monocapa completa de nitrógeno (mL/g).

$V$ : Volumen molar del gas adsorbido a condiciones estándar de presión y temperatura (22414 mL/mol).

Al sustituir los valores conocidos de  $N_a$ ,  $V$ ,  $\sigma$ , en la ecuación (7), tenemos [42]:

$$S_{\text{BET}} = \frac{4.35}{b + m} \quad \dots(8)$$

#### 4.4.1.2. Análisis de microporos

La importancia de los microporos radica en que algunos de los materiales tienen una buena parte de su área superficial residiendo en ellos. Por este motivo todas las aplicaciones de materiales que dependen del área superficial accesible deben manejar los posibles efectos que se derivan de la presencia de microporos.

#### Método t-plot

El método t-plot fue desarrollado por De Boer y colaboradores en 1965 [50]. Está basado en la observación de una gran variedad de sólidos, en los cuales el volumen adsorbido de gas por unidad de área (o el espesor estadístico  $t$  de la capa adsorbida) está dado por las siguientes ecuaciones empíricas [38]:

$$t = 3.54 \left( \frac{5}{\ln \frac{p}{p_0}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{(Halsey)...(9)}$$

$$t = \left( \frac{13.99}{0.034 - \log \left( \frac{p}{p_0} \right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{(Harkins-Jura)...(10)}$$

$$t = 3.7 \left( \frac{5}{\ln \left( \frac{p}{p_0} \right)} \right)^{\frac{1}{3}} + \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{1}{2}} - 0.8 \quad \text{(Cranston-Inkley)...(11)}$$

En el caso de sólidos macroporosos, al realizar una gráfica del volumen adsorbido de un gas contra el parámetro  $t$ , se obtiene una línea recta que pasa por el origen y en la cual la pendiente  $S$  es proporcional al área del sólido [38].

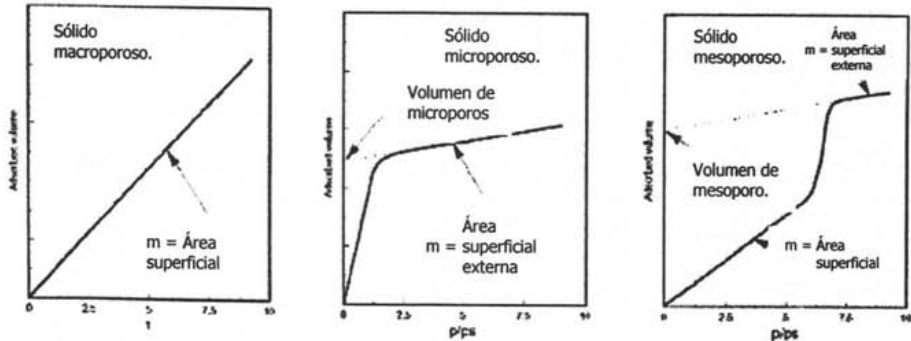


Fig. 4.7. Pendientes para las curvas  $t$ -plot Vs. Volumen adsorbido más usuales usando la técnica de fisiorción de nitrógeno.

Si hay microporos presentes (como estos se llenan progresivamente) la superficie de adsorción decrece, al igual que la pendiente de la recta hasta que, después de un llenado completo, se obtiene una línea con una pendiente que corresponde al área superficial externa.

Si el sólido contiene mesoporos, también hay una desviación de la linealidad correspondiente a la condensación capilar. Después del llenado de los mesoporos se obtiene una nueva línea con una nueva pendiente que corresponde a una baja área superficial externa. La intersección de esta línea con la ordenada al origen da el volumen de mesoporos. Desafortunadamente en muchos casos, la parte recta es muy corta para permitir algún cálculo [38].

El volumen que corresponde a la intersección mencionada corresponde al volumen de nitrógeno necesario para llenar los poros. Para el cálculo del volumen físico de los poros,  $V_P$  es conveniente saber la densidad del adsorbato que llena los poros, en este caso nitrógeno. De acuerdo a la regla de Gurvitsch [50], la densidad del adsorbato es generalmente cercana

a la del gas en estado líquido,  $\rho_L$  a la temperatura de medición, aún para sólidos microporosos [49,54].

Para el análisis de microporos, se asigna a cada volumen adsorbido de gas un espesor de pared  $t$ , con la ecuación de Harkins-Jura (Ecuación 38); estas parejas de datos ( $t$ , volumen adsorbido) se grafican y ajustan mediante un análisis de mínimos cuadrados. De este análisis se sabe que [38, 42]:

**S:** Pendiente de la gráfica  $t$  Vs. Volumen adsorbido en ( $\text{cm}^3/\text{g}$   $\text{\AA}$  STP).

**Y:** ordenada al origen en  $\text{cm}^3/\text{g}$  a condiciones estándar de presión y temperatura.

El equipo de medición contiene una base de datos donde se encuentran los valores de los siguientes factores:

**D:** Factor de conversión de densidad en ( $\text{cm}^3$  de líquido/  $\text{cm}^3$  a STP)

**F:** Factor de corrección de área superficial  $10^6 \text{ cm}^3/\text{m}$ .

Con la pendiente **S**, la intersección con la ordenada **Y** y los factores **F**, **D** se pueden evaluar las siguientes propiedades:

#### Área superficial externa

Se obtiene mediante la ecuación [42]:

$$S_{\text{EXT}} = 10^4 \frac{D}{F} S \quad \dots(12)$$

donde:

**S<sub>EXT</sub>:** Área superficial externa en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

#### Área superficial de microporos

Con el resultado anterior evaluamos esta propiedad con la relación [42]:

$$S_{\mu\text{P}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{EXT}} \quad \dots(13)$$

donde:

**S<sub>BET</sub>:** Área superficial específica en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

$S_{EXT}$ : Área superficial externa en  $m^2/g$ .

$S_{\mu P}$ : Área superficial de microporos en  $m^2/g$ .

### Volumen de microporos

Se evalúa con la ecuación [42]:

$$V_{\mu P} = \frac{Y}{D} \quad \dots(14)$$

donde:

$V_{\mu P}$ : Volumen de microporos.

El factor de corrección de densidad ( $D$ ) está dado por la relación [42]:

$$D = \frac{M}{V\rho_L} \quad \dots(15)$$

sabiendo que:

$M$ : peso molecular del adsorbato en  $g/mol$ ;

$V$ : volumen molar de gas adsorbido a condiciones estándar ( $22414 \text{ cm}^3/mol$ );

$\rho_L$ : densidad del líquido a la temperatura de medición.

#### 4.4.1.3 Volumen total de poros

Es el volumen vacío total interno del sólido por unidad de masa. El volumen total de poros puede definirse operacionalmente, como el volumen máximo de un gas que mediante la aplicación de una presión penetra dentro del sólido [39]. En el caso de un polvo, esta definición también incluye el volumen intersticial entre las partículas del mismo.

El volumen total de poros se estima con base en la cantidad de nitrógeno adsorbido sobre el material a una presión cercana a la de saturación, cuando  $P/P_0 = 0.998$ .

#### 4.4.1.4. Diámetro promedio de poros

Una superficie áspera es considerada porosa si contiene irregularidades más profundas que anchas. El diámetro promedio de los poros es una característica que frecuentemente es utilizada para describir la estructura porosa de los sólidos [39].

La IUPAC clasifica a los poros de acuerdo con su tamaño como [26,38]: Ultramicroporos (tamaño < 0.7 nm), microporos (tamaño < 2 nm), mesoporos (tamaño entre 2 y 50 nm) y macroporos (tamaño > 50 nm); de acuerdo a la forma los clasifica como: (a) poros cerrados, (b) poros abiertos, (c) poros discontinuos, (d) poros continuos, (e) poros cilíndricos, (f) poros de entrada angosta, (g) poros con forma de embudo y (h) poros con forma de rendija.

Wheeler desarrolló una ecuación suponiendo que todos los poros de una partícula son rectos, cilíndricos, no interconectados, con la misma longitud y el mismo radio promedio de poro [42]:

$$D_{pp} = 4 \frac{V_{TOT}}{S_{BET}} \quad \dots(16)$$

donde:

$D_{pp}$ : diámetro promedio de poro en Å.

$V_{TOT}$ : Volumen total de poros en un gramo de sólido.

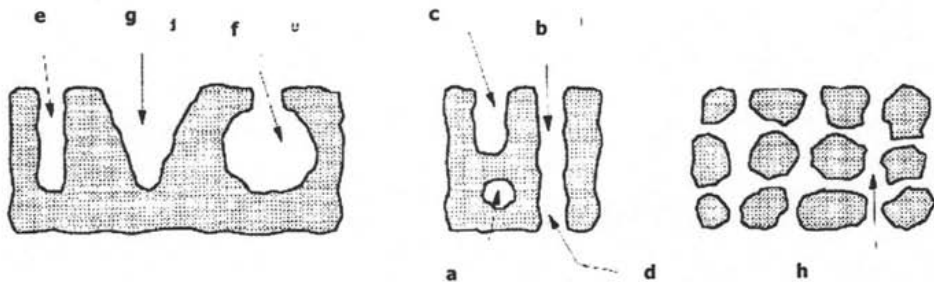


Fig. 4.8. Tipos de poros.

El intervalo de poros que se determina con la técnica de fisisorción de nitrógeno es de 17 a 600 Å [42].

#### 4.4.1.5. Distribución del volumen de poros

Se refiere al porcentaje que representan poros de distintos diámetros, esta distribución se obtiene a partir del volumen adsorbido que resulta de aumentar progresivamente la presión del gas [39].

Esta información, basada en un modelo de poros cilíndricos, también permite determinar el volumen intersticial y obtener el volumen efectivo de poro a partir del volumen total de ellos [38,43,44].

### Método BJH

Este método fue propuesto por Barret, Joyner y Halenda. Está basado en la ecuación de Kelvin y se ha desarrollado para describir el proceso de condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos. Está diseñado como un método estándar ASTM y es de uso extenso en instrumentos comerciales utilizados para la caracterización de materiales [42].

El modelo es simple: En la región de condensación capilar ( $P/P_0$ ), cada incremento de presión provoca un incremento en el espesor de la capa adsorbida sobre las paredes del poro. La acumulación sucesiva de gas resulta en la condensación capilar que ocurre en el interior del poro de radio  $r_c$  definido por la ecuación de Kelvin [26,35,43]:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma M}{RT\rho r_K} \cos \phi \quad \dots(17)$$

$\gamma$ : tensión superficial del adsorbato.

$M$ : peso molecular del adsorbato.

$\phi$ : ángulo de contacto.

$T$ : temperatura (77.2 K)

$R$ : constante universal de los gases.

$\rho$ : densidad del adsorbato.

$r_K$ : radio de curvatura o radio de Kelvin.

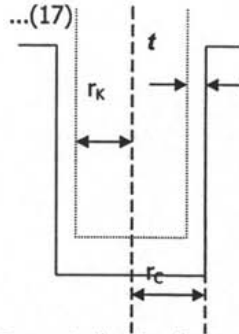


Fig. 4.9. Representación de la gráfica de la ecuación de Kelvin

Esta ecuación proporciona la relación entre la presión de vapor y la superficie cóncava del menisco del líquido [35,43].

Puede suceder que un poro no este completamente lleno, entonces sus paredes están cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor  $t$ , así pues el espesor libre que queda en el poro está dado por el radio libre  $r_k$ , el cual es igual a [26, 38]:

$$r_k = r_c - t \quad \dots(18)$$

$r_c$ : radio físico del poro cilíndrico.

$t$ : espesor de la capa adsorbida.

El valor de  $t$  se obtiene de la relación empírica de Hasley que relaciona el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa:

$$t = 3.54 \left( \frac{5}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \dots(19)$$

El radio libre está relacionado con la presión del gas que esta en contacto con las moléculas condensadas a través de la ecuación de Kelvin, por lo tanto:

$$r_c - t = - \frac{2\gamma M}{RT\rho \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \cos \varphi \quad \dots(20)$$

cuando el adsorbato es nitrógeno la ecuación se reduce a:

$$r_c - t = \frac{9.53}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad \dots(21)$$

La ecuación de Kelvin corregida por el espesor de capas adsorbidas de nitrógeno ( $t$ ), permite relacionar la cantidad de gas desorbido para varios valores de presión relativa, evaluando el volumen de poros correspondiente a diversos radios. La diferenciación de la curva para un volumen de poros acumulativo en función del radio ( $dV/d[\log D]$ ), proporciona la distribución del volumen de poros por tamaño, donde D es el diámetro de poro [35, 42].



#### 4.4.2. Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización por difracción de rayos X, permite determinar el ordenamiento de los poros en los precursores e identificar las fases cristalinas presentes.

Para esto se empleó un equipo SIEMENS D 5000 con ánodo de  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , a 35 kV, 30 mA con una rejilla de divergencia de 1 mm, una rejilla de convergencia de 1 mm y la rejilla del detector de 0.1 mm. La velocidad de barrido fue de  $1^\circ(2\theta)/\text{minuto}$ , con un paso de  $0.01^\circ(2\theta)$  y un tiempo de 0.6 segundos por paso. (Muestras Z-Y, MCM-41, SBA-11 y SBA-12).

En el caso de las muestras SBA-15, SBA-16, Ti-SBA-16, Al-SBA-16 y Al-SBA-15 se empleó un equipo Brucker D8 Advance configuración  $\theta-\theta$ , con un monocromador de grafito en el secundario. La velocidad de barrido fue de  $\frac{1}{2}^\circ(2\theta)/\text{minuto}$ .

#### Características y propiedades de los rayos X

Se le llama rayos X a la radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra entre  $0.1 \text{ \AA}$  y  $100 \text{ \AA}$ . La radiación X se produce generalmente bombardeando materia con electrones de alta energía. Al hacer incidir un haz de electrones acelerado por la diferencia de potencial, sobre un trozo de metal, este emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico [45].

En el estado cristalino se pueden encontrar a los átomos y moléculas como un arreglo ordenado, lo cual se requiere para lograr condiciones de difracción. Cuando se cumplen estas condiciones una muestra irradiada adecuadamente puede dar origen a cientos o miles de rayos difractados cada uno de los cuales tiene información acerca del arreglo atómico y del movimiento térmico.

La posición de los haces difractados por un cristal depende del tamaño, de la forma de la unidad repetitiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente;

mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de estos en la unidad repetitiva o celda unitaria.

### Celda unidad

Los cristales son partículas sólidas con forma regular y caras planas brillantes. Cada cristal se deriva de un "bloque de construcción" básico que se repite una y otra vez, en todas direcciones de manera perfectamente regular. Este bloque de construcción se conoce como celda unidad. Un cristal se puede considerar como una serie de celdas unidad idénticas, las cuales están empacadas en un espacio tridimensional. El patrón que se repite o red cristalina se establece fácilmente mediante la observación detallada de la celda unidad [45].

La estructura molecular se puede determinar si se conoce la posición de todos los átomos en la celda unidad. La ubicación de los átomos puede definirse en términos de los vectores  $r_i$ , donde[46]:

$$r_i = xa + yb + zc \quad \dots(22)$$

$a, b, c$ , son los vectores unidad de la celda y  $x, y, z$  son las coordenadas que especifican la ubicación de un punto en la celda unidad.

### Celda recíproca

Actualmente el concepto de celda recíproca es el más usado que el de celda real. El concepto de celda recíproca permite la representación de un plano bidimensional por una normal unidimensional, donde la orientación de la normal específica, la orientación del plano y su longitud es proporcional al recíproco de la distancia interplanar [47].

Siendo  $r$  el vector que une el origen de una celda unitaria con la esquina de una celda unitaria:

$$r = ua + vb + wc \quad \dots(23)$$

donde  $u, v, w$  son enteros y  $a, b, c$  son vectores que definen las dimensiones de la celda unitaria (Figura 4.10). En la celda recíproca el vector correspondiente es:

$$\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad \dots(24)$$

donde el eje recíproco  $\mathbf{a}^*$  es normal a los ejes  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$ ; de la misma manera  $\mathbf{b}^*$  es normal a  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{c}$ , y  $\mathbf{c}^*$  es normal a  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{b}$ . Los enteros  $h, k, l$ , son los índices de Miller, los cuales designan un plano en la celda real o un punto en la celda recíproca [47].

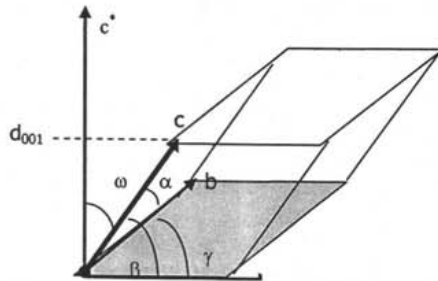


Fig. 4.10. Celda unitaria.

El proceso de difracción se puede representar al considerar el fenómeno asociado con las ondas dispersadas por los átomos separados por el vector  $\mathbf{r}$ .

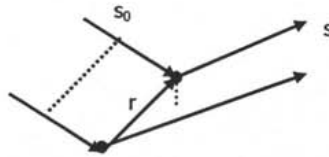


Fig. 4.11. Proceso de difracción

Representando las direcciones de los rayos incidentes y difractados por los vectores unitarios  $\mathbf{s}_0$  y  $\mathbf{s}$  respectivamente, la diferencia entre la trayectoria de los rayos es el resultado de:

las proyecciones de  $\mathbf{r}$  en  $\mathbf{s}$  y  $\mathbf{r}$  en  $\mathbf{s}_0$ , es decir:

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{s} - \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}_0 = \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \quad \dots(25)$$

y la diferencia de fase entre los rayos difractados de los átomos es [47]:

$$\frac{2\pi}{\lambda r} \cdot (s - s_0) \quad \dots(26)$$

### Índices de Miller

La forma más común de designar planos en una estructura cristalina es mediante los índices de Miller. Para una celda tridimensional se requieren de tres índices para designar un plano, estos se designan como *h*, *k*, y *l*. Los índices de Miller para una familia particular de planos son enteros positivos, negativos o cero. Es así como la posición de un plano cristalográfico se define mediante los índices de Miller[45].

### Ley de Bragg

El vector difractado (*s-s<sub>0</sub>*), normalizado por 1/λ, puede expresarse en términos de la celda recíproca vector *r\** por [46]:

$$\frac{s - s_0}{\lambda} = r^* = ha^* + kb^* + lc^* \quad \dots(27)$$

De la Figura 4.12. resulta evidente que  $(s-s_0) = 2sen\theta$ . Combinando este resultado con la ecuación anterior y la relación  $r^* = 1/d_{(hkl)}$  se obtiene la ley de Bragg:

$$\left| \frac{s - s_0}{\lambda} \right| = \frac{2 \cdot sen\theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad \dots(28)$$

La ecuación de Bragg,  $n\lambda = 2d_{(hkl)}sen\theta$  expresa el requerimiento de que los rayos difractados aparecen sólo a ciertos ángulos discretos, cuando la radiación de una longitud de onda fija incide sobre los planos de un cristal cuyas distancias interplanares están dadas por  $d_{(hkl)}$ .

Las ecuaciones de Laue expresan los requerimientos equivalentes de difracción de las proyecciones del vector difractado (*s-s<sub>0</sub>*) en los ejes de los vectores reales, estos deben ser múltiplos enteros de la longitud de onda [46].

$$a \cdot (s - s_0) = h \cdot \lambda ; \quad b \cdot (s - s_0) = k \cdot \lambda ; \quad c \cdot (s - s_0) = l \cdot \lambda \quad \dots(29)$$

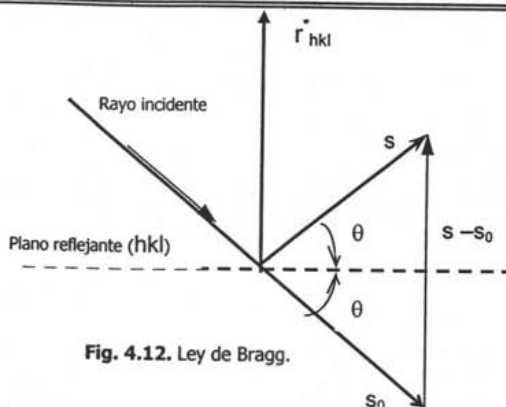


Fig. 4.12. Ley de Bragg.

### Espesores de pared

Los espesores de pared se calculan a partir de los parámetros de celda y diámetro de poro (adsorción BJH) con las siguientes ecuaciones:

- Para los precursores SBA-12, SBA-15 y MCM-41:

$$\delta = a - D_{PA} \quad \dots(48)$$

- Para los precursores SBA-11 y SBA-16:

$$\delta = \frac{\sqrt{3}}{2} a - D_{PA} \quad \dots(49)$$

donde  $\delta$  es el espesor de pared entre poros.

### Espacio interplanar y parámetro de celda

La separación entre los planos se conoce como espacio interplanar  $d$  y generalmente se representa como  $d_{hkl}$  [48].

Para determinar los parámetros de celda, usando distancias interplanares y los índices de Miller se utilizan las siguientes ecuaciones[48]:

$$\text{Sistema cúbico: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \dots(30)$$

$$\text{Sistema hexagonal: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \dots(31)$$

Las ecuaciones (30) y (31) se pueden simplificar (Apéndice C) de acuerdo a los índices de Miller del patrón de difracción como sigue:

| SISTEMA CÚBICO |       |                        |                             | SISTEMA HEXAGONAL |       |  |                             |
|----------------|-------|------------------------|-----------------------------|-------------------|-------|--|-----------------------------|
| hkl            | # Ec. | Parámetro de celda     | Tipo de material mesoporoso | hkl               | # Ec. | Parámetro de celda   | Tipo de material mesoporoso |
| 110            | 32    | $a = \sqrt{2}d_{110}$  | SBA-16                      | 100               | 40    | $a = \frac{2}{\sqrt{3}}d_{100}$  | SBA-12, SBA-15, MCM-41      |
| 200            | 33    | $a = 2d_{200}$         | SBA-11, SBA-16              | 110               | 41    | $a = 2d_{110}$   | SBA-15                      |
| 210            | 34    | $a = \sqrt{5}d_{210}$  | SBA-11                      | 200               | 42    | $a = \frac{4}{\sqrt{3}}d_{200}$  | SBA-15                      |
| 211            | 35    | $a = \sqrt{6}d_{211}$  | SBA-11, SBA-16              | 220               | 43    | $a = 4d_{220}$   | SBA-15                      |
| 220            | 36    | $a = \sqrt{8}d_{220}$  | SBA-16                      | 300               | 44    | $a = \sqrt{12}d_{300}$   | SBA-12                      |
| 222            | 37    | $a = \sqrt{12}d_{222}$ | SBA-16                      | 002               | 45    | $c = 2d_{002}$   | SBA-12                      |
| 300            | 38    | $a = 3d_{300}$         | SBA-11                      | 101               | 46    | $a = \frac{2}{\sqrt{3\left[\frac{1}{d_{101}^2} - \frac{1}{c^2}\right]}}$ | SBA-12                      |
| 310            | 39    | $a = \sqrt{10}d_{310}$ | SBA-11, SBA-16              | 112               | 47    | $a = \frac{2}{\sqrt{\frac{1}{d_{112}^2} - \frac{1}{c^2}}}$               | SBA-12                      |

**Tabla 4.4.** Ecuaciones para evaluar el parámetro de celda a partir de diferentes espacios interplanares.

### Preparación de la muestra

Para los estudios analíticos de difracción, la muestra cristalina se pulveriza hasta obtener un polvo fino homogéneo. De esta manera, los numerosos pequeños cristales estarán orientados en todas las direcciones posibles, por lo que cada haz de rayos X atravesará el material, esperando que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan la condición de Bragg sobre la reflexión para todos los espaciados interplanares posibles [49].

Las muestras se colocan en el haz dentro de unos tubos capilares de paredes de vidrio finas o de celofán. Alternativamente, se pueden mezclar la muestra con un cemento no cristalino adecuado para pulverizarla dándole una forma adecuada [50].

Normalmente, los diagramas de difracción se obtienen, con instrumentos automatizados, mediante un barrido automático de la misma manera que se obtiene un espectro de emisión o de adsorción [50].

La identificación de especies a partir de su diagrama de difracción de polvos se basa en la posición de las líneas en términos de  $\theta$  o  $2\theta$  y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción  $2\theta$  se determina por el espacio entre un grupo particular de planos. Con la ayuda de la ecuación de Bragg, esta distancia  $d_{hkl}$  se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido [50].

#### **4.4.3. Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)**

En muchos campos de la química es cada vez más importante el conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos.

La microscopia electrónica proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos, que es necesaria para entender el comportamiento de las superficies.

La microscopia electrónica de barrido acoplada a un analizador de rayos X (SEM-EDX, Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X ray) es un sistema diseñado para la visualización y análisis de las características microscópicas de las muestras. Tiene un rango de resolución de  $1 \mu\text{m}$  (microscopia óptica) a  $0.1 \mu\text{m}$  (microscopia electrónica de transmisión). El análisis químico, se puede obtener en forma global como mapa de distribución de diferentes elementos químicos o como un perfil de concentraciones lineal [48].

El análisis de microscopia se realizó con un equipo JEOL 5900 LV con análisis químico (EDX) realizado en un equipo OXFORD ISIS.

### **Interacciones entre el haz electrónico y el sólido**

Cuando una muestra es bombardeada en el interior del microscopio con electrones de alta energía pueden ocurrir varios procesos, entre ellos la generación de [51]:

- a) Electrones retrodispersados.
- b) Electrones secundarios.
- c) Electrones absorbidos.
- d) Rayos X característicos y electrones Auger.
- e) Electrones transmitidos y difractados, y a veces fotones de longitud de onda más largas.

Las características que debe reunir un haz de electrones para construir un microscopio electrónico de barrido eficiente, capaz de iluminar regiones muy pequeñas de una muestra son:

1. Que sea lo más monocromático posible, para obtener una imagen libre de aberración cromática.
2. Que sea muy energético, de manera que se aumente el poder de resolución,
3. Que sea intenso, para tener buena visibilidad,
4. Que tenga sección transversal pequeña.

Las señales que envía el sólido pueden ser detectadas y amplificadas por medio de dispositivos adecuados en cada caso. De los fenómenos anteriormente mencionados se puede inferir que una de las tantas maneras de formar una imagen consiste en enfocar un haz sobre un área muy reducida de la muestra y barrer la superficie de la misma, moviendo el haz y detectando en cada zona la intensidad promediada (scanning microscopy) [50].

### **Instrumentación**

Se emplea un cañón y un sistema de focalización. Así, mientras el microscopio utiliza el detector de electrones, la microsonda utiliza un detector de rayos X [50].



Con un SEM el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz de electrones en la dirección  $x$  a lo largo de la muestra y el otro lo desvía en la dirección  $y$ . El barrido se controla mediante la aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido, de manera que el haz de electrones alcanza la muestra a un lado del eje central del sistema de lentes. Variando en función del tiempo la señal eléctrica de este par de bobinas (esto es las bobinas  $x$ ), el haz de electrones se mueve describiendo una línea recta a lo largo de la muestra y luego vuelve a su posición inicial. Después de realizar este barrido lineal, se utiliza el otro par de bobinas (bobinas  $y$  en este caso) para variar el haz ligeramente y de nuevo se repite el movimiento del haz utilizando las bobinas  $x$ . Así, mediante movimientos rápidos del haz, la superficie de la muestra puede ser irradiada completamente con el haz de electrones. Las señales que llegan a las bobinas de barrido pueden ser analógicas o digitales. Los barridos digitales tienen la ventaja de que ofrecen un movimiento y una localización muy reproducible del haz de electrones. La señal de la muestra puede ser codificada y almacenada en forma digital junto con las representaciones digitales de las posiciones  $x$  e  $y$  del haz [49].

Las señales que se utilizan para mover el haz de electrones en las direcciones  $x$  y  $y$  se utilizan también para llevar a cabo los barridos horizontales y verticales de un tubo de rayos catódicos (CRT). La imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado con el CRT. De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra en el que hay una relación uno a uno entre la señal producida en una posición particular  $n$  en la superficie de la muestra y en el punto correspondiente de la pantalla CRT [48].

## Detectores

El tipo más común de detector de electrones utilizado en los microscopios electrónicos de barrido es el detector de centelleo de rayos X. Las ganancias características de estos detectores de centelleo son de  $10^5$  a  $10^6$  [49].

Los rayos X producidos en el microscopio cuando opera en el modo de microsonda electrónica de barrido, son normalmente detectados y medidos con un sistema dispersivo de energía [49].

La resolución de estos dispositivos se encuentra desde luego, limitada por varios factores de los cuales los más importantes son [51]:

- a) Aberraciones de las lentes. La mayor y más importante limitación.
- b) Tamaño del punto incidente sobre la muestra. Es claro que la resolución no puede ser mayor que el diámetro del haz electrónico, ya que la señal detectada es un promedio de las intensidades reflejadas por cada punto matemático.
- c) Razón señal-ruido. Por supuesto los amplificadores usados introducirán ruido al sistema y este debe ser pequeño en relación con la señal recibida, para que la información colectada sea útil.
- d) Campos extraños y vibraciones mecánicas. Estos pueden distorsionar el perfecto barrido de haz, y por lo tanto deteriorar la calidad de la imagen.

Tomando en cuenta todos estos factores, se puede calcular el poder óptico del SEM, basta decir que en un SEM moderno la resolución óptima es de  $50 \text{ \AA}$ , lo que permite amplificar hasta  $10^5 \times$  [51].

## Preparación de la muestra

Los requisitos indispensables que debe cumplir una muestra para realizar este estudio son: ausencia de líquidos y además la muestra debe ser conductora de la corriente eléctrica, ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas

asociados con la acumulación de carga. En caso contrario, la muestra se cubre con una capa de algún material conductor. Este recubrimiento es lo suficientemente grueso para permitir que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare las características superficiales de interés [49, 50].

Las cámaras de muestra están diseñadas para permitir cambios rápidos. Para ello, se utilizan bombas de vacío de alta capacidad que permiten disminuir la presión hasta  $10^{-4}$  torr o incluso menos. El soporte de la muestra o portaobjetos es capaz de sujetar por el borde muestras de varios centímetros. El portaobjetos puede moverse en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$  y rotar alrededor de cada uno de los ejes; como consecuencia, las superficies de las muestras se pueden observar casi desde cualquier perspectiva [49,50].

#### **4.4.4. Espectroscopía de resonancia magnética de $^{29}\text{Si}$ en estado sólido ( $^{29}\text{Si}$ MAS-RMN)**

Las mediciones espectroscópicas en sólidos complementan los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Estas técnicas proporcionan información sobre la estructura local tales como el número de coordinación y sitios de simetría; es posible determinar impurezas e imperfecciones. Además por esta técnica se puede caracterizar tanto materiales amorfos (vidrio y geles por ejemplo) como materiales cristalinos.

Este análisis se efectúa en el estado sólido en un espectrómetro Bruker ASX300 usando sílice como referencia externa. El espectro se toma a  $25^{\circ}\text{C}$  con una frecuencia de 59.62 MHz y una velocidad de giro de 6 kHz con una duración de pulso de  $3\mu\text{s}$ .

#### **Fundamento**

Todas las técnicas espectroscópicas trabajan bajo el principio que, a ciertas condiciones los materiales absorben o emiten energía. Esta energía puede tomar varias formas, usualmente es radiación electromagnética, ondas de sonido, o materia en forma de partículas, etc. El espectro es un gráfico de intensidad de absorción o emisión (ordenadas)

como una función de la energía (abscisas). La energía generalmente se expresa como frecuencia  $f$  o como longitud de onda  $\lambda$  de la radiación. Todos estos términos están relacionados por la siguiente ecuación [48]:

$$E = hf = hc\lambda^{-1} \quad \dots(50)$$

$h$ : constante de Planck ( $66 \times 10^{-34}$  J s);

$c$ : velocidad de la luz ( $2.998 \times 10^{10}$  cm/s);

$f$ : frecuencia (Hz, ciclos/s);

$\lambda$ : longitud de onda (cm);

$E$ : energía (J).

El espectro electromagnético cubre un intervalo enorme de longitudes de onda y frecuencia, y por lo tanto de energía. Diferentes técnicas operan en cada región del espectro electromagnético, limitadas por los rangos de frecuencia dependiendo de los procesos y magnitud de los cambios de energía involucrados [64]. La técnica de resonancia magnética nuclear (RMN o Nuclear Magnetic Resonance NMR en inglés) opera en la región de radiofrecuencia: por ejemplo a 400 MHz ( $4 \times 10^8$  Hz) detecta cambios en el estado del spin nuclear [48].

La técnica espectroscópica de RMN ha tenido un enorme impacto en la determinación de la estructura molecular. En un espectro de RMN por la posición e intensidad de un pico característico, es posible determinar los tipos de átomos que están unidos, números de coordinación, tipo de átomos vecinos, etc [48].

En la más reciente técnica MAS (Magic Angle Spinning), la muestra es rotada a una gran velocidad con un ángulo crítico de  $54.74^\circ$  bajo la influencia de un campo magnético. El espectro resultante comprende una serie de picos bien definidos de los cuales se puede obtener mucha información sobre la estructura [48].

Las técnicas espectroscópicas utilizan la energía del spin magnético del núcleo de átomos como  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$ . Para tal fin se aplica un campo magnético y se evalúa la influencia en la energía del núcleo [48].

Los niveles de energía magnética se dividen en dos grupos dependiendo de si los espines analizados son paralelos o no con la aplicación del campo magnético. La magnitud de energía que diferencia a un spin paralelo y uno no paralelo es pequeña, aproximadamente de  $0.01 \text{ J mol}^{-1}$  [48].

Esta cantidad de energía está asociada a una región de radiofrecuencia del espectro electromagnético. Los espectros de RMN operan por ejemplo a 500 MHz, por eso pueden indicar transiciones en el spin molecular. La magnitud en el cambio de energía y la frecuencia asociada de absorción dependen del elemento y el ambiente químico en que se encuentra [48].

Los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono de diferentes grupos funcionales se pueden distinguir por una ligera diferencia en la frecuencia. Los instrumentos de RMN generalmente operan a una frecuencia fija y la magnitud de la energía varía por la aplicación de un campo magnético variable e intenso [51].

La técnica MAS aplicada a silicatos cristalinos ( $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN) proporciona un espectro en el cual la posición de los picos característicos depende de la naturaleza del anión silicato. En este espectro se pueden identificar tetraedros aislados de  $\text{SiO}_4$  y tetraedros de  $\text{SiO}_4$  unidos en su esquina (átomos de oxígeno) a uno, dos, tres, u otros cuatro tetraedros. Es común asignar a cada silicio ( $\text{SiO}_4$  tetraédrico) un valor  $Q$ , que representa el número de los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  adyacentes a un tetraedro de  $\text{SiO}_4$ . El rango de valores  $Q$  va de cero, en ortosilicatos como  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  donde  $\text{SiO}_4$  se encuentra como tetraedro aislado; hasta cuatro como en una estructura en 3D semejante a  $\text{SiO}_2$  en la que las cuatro esquinas están

compartidas. Las posiciones de los picos en el espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN dependen entonces del valor Q, y este a su vez depende de la estructura del cristal [51].

La espectroscopía RMN puede usarse para caracterizar la estructura de aluminosilicatos. En tal caso, los átomos de aluminio juegan dos posibles roles: algunos de ellos ocupan sitios octaédricos y realmente no forman parte de la estructura del aluminosilicato unido al tetraedro; o bien ocupan sitios tetraédricos similares a los del silicio y esos forman parte de la red cristalina. En este último caso, la diferencia entre un silicio y otro radica en el átomo de aluminio unido a él [51].

En algunos aluminosilicatos la distribución de aluminio y silicio es desordenada sobre los sitios tetraédricos, por lo que se observa por un ensanchamiento de las líneas del espectro de resonancia magnética nuclear [51].

La aplicación de esta técnica resulta en un espectro en el cual se observan un número de picos de silicio separados. Para la estructura de la faujasita en la cual los átomos de silicio y Aluminio son cristalográficamente equivalentes, es posible distinguir 5 picos diferentes que pueden atribuirse a átomos de silicio conectados mediante puentes de oxígeno a 0, 1, 2, 3 y 4 átomos de aluminio respectivamente [48].

---

V

**ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE  
RESULTADOS**

---

## 5.1. ZEOLITA Y

### 5.1.1. Propiedades Texturales (Fisorción de Nitrógeno)

En la Tabla 5.1 se muestran las propiedades texturales de la Zeolita Y sin y con diferentes períodos de tratamiento hidrotérmico. El área específica de la muestra tratada por un periodo de 24 horas varía con respecto a la Zeolita Y sin tratamiento en apenas un 3 %, no observándose un cambio significativo. El efecto del tratamiento hidrotérmico sobre los microporos de la Zeolita Y se observó en una disminución del 17 %, lo cual nos indica que el área de microporos disminuye más que el área de BET. Sin embargo se debe de mencionar que el método empleado para determinar los microporos (t-plot) lleva consigo un error experimental grande.

El área externa y diámetro de poro de la Zeolita Y registran un ligero incremento; lo cual probablemente se debe a un incremento del espacio entre partículas de Zeolita Y, como consecuencia de la destrucción de conglomerados existentes en la muestra o puede deberse a una disminución del tamaño de partícula de la Zeolita Y.

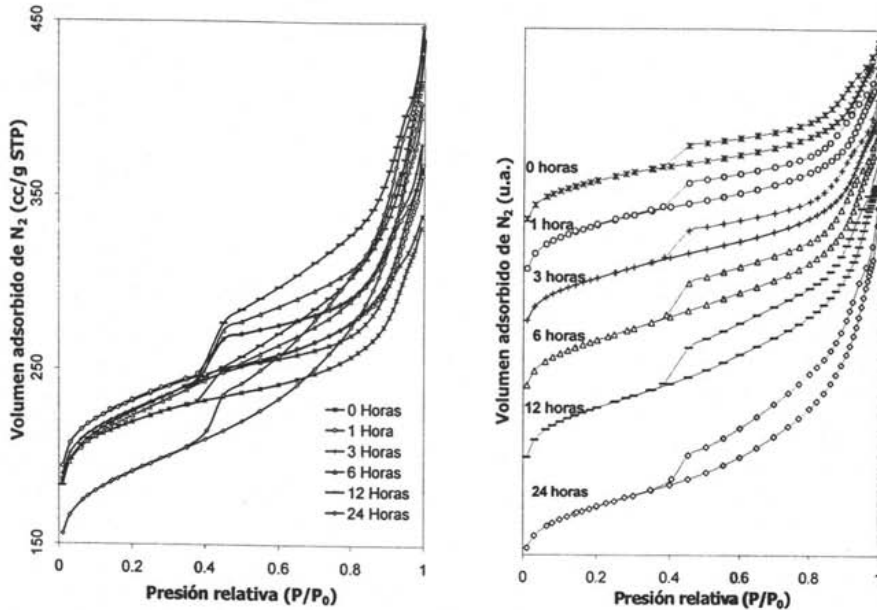
| Tiempo de<br>tratamiento<br>hidrotérmico<br>(h) | Área<br>específica<br>$S_{BET}$<br>( $m^2/g$ ) | Volumen de<br>poro<br>$V_P$<br>( $cc/g$ ) | Diámetro<br>de poro<br>$D_{PA}$<br>( $\text{Å}$ ) | Área de<br>microporos<br>$S_{\mu}$<br>( $m^2/g$ ) | Área externa<br>$S_{EXT}$<br>( $m^2/g$ ) |
|---|--|---|---|---|--|
| 0   | 779  | 0.538                                     | 21  | 568   | 211                                      |
| 1   | 786  | 0.560                                     | 21  | 551   | 235                                      |
| 3   | 771  | 0.552                                     | 22  | 527   | 244                                      |
| 6   | 761  | 0.612                                     | 24  | 500   | 261                                      |
| 12  | 769  | 0.633                                     | 25  | 500   | 269                                      |
| 24  | 758  | 0.777                                     | 31  | 472   | 286                                      |

**Tabla 5.1.** Propiedades texturales del sólido microporos Zeolita Y.

Las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de la Zeolita Y a distintos períodos de tratamiento hidrotérmico se presentan en la Figura 5.1. En ellas podemos observar que dicho soporte presenta una isoterma de adsorción tipo I que es característica de materiales microporosos. En este caso, se presenta la condensación capilar a presiones relativas bajas ( $P/P_0 < 0.3$ ). El tipo de histéresis que presentan estas isothermas es de tipo H4



(Figura 4.2), lo que es característico para un sólido microporoso con tamaño y forma de poro uniforme [38].



**Fig. 5.1.** isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno para la Zeolita Y, a los diferentes periodos de tratamiento hidrotérmico.

Los soportes tratados hidrotérmicamente también presentan isothermas del tipo I y ciclos de histéresis tipo H4. No se observa un cambio significativo en la forma de las isothermas; sólo una ligera variación en cuanto al volumen de nitrógeno adsorbido. Esto concuerda con el hecho de que las propiedades texturales permanecen prácticamente invariables durante el tratamiento hidrotérmico.

La distribución del volumen de poros se desarrolló de acuerdo con el método BJH [38], tomando como base los datos de la curva de desorción. Para la Zeolita Y sin tratamiento se puede observar que la distribución de tamaño de poro presenta un pico bien definido con un diámetro promedio de 35 Å. Este pico se hace más intenso conforme se incrementa el tiempo de tratamiento hidrotérmico. Después de 12 horas, es posible observar

la aparición de un segundo pico alrededor de 50 y 60 Å el cual se define bien después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico.

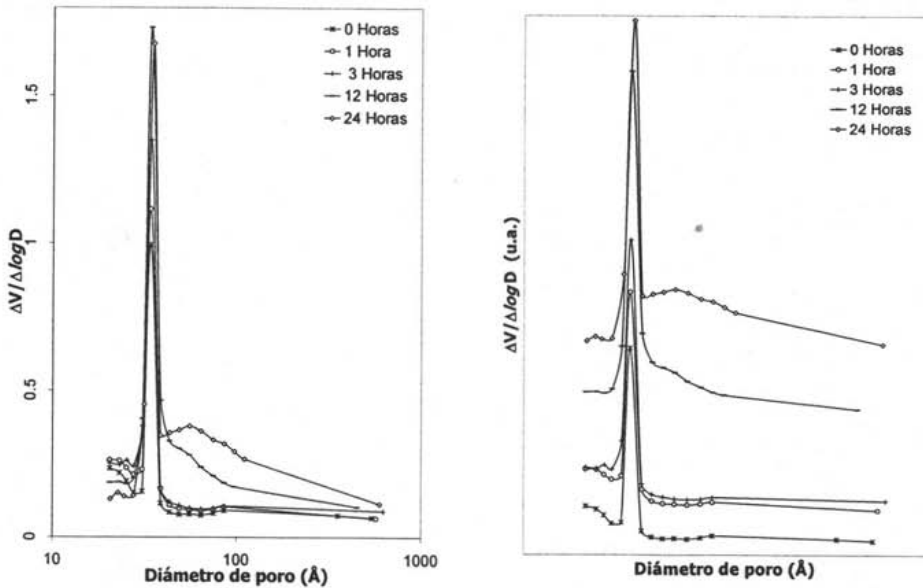


Fig. 5.2. Distribución de volumen de poro de acuerdo al método BJH, para la Zeolita Y a diferentes periodos de tratamiento hidrotérmico.

### 5.1.2. Difracción de Rayos X (DRX) de Polvos

El difractograma de la Zeolita Y (Figura 5.3) presenta reflexiones de la fase cristalina fajasita. Los soportes tratados muestran una ligera disminución en la intensidad del pico característico, con respecto a la Zeolita Y no tratada. En todos los casos la posición del pico característico en la escala  $2\theta$  es la misma. De lo anterior, se puede decir que no hay ningún efecto del tratamiento hidrotérmico sobre la estructura ordenada de la Zeolita Y.

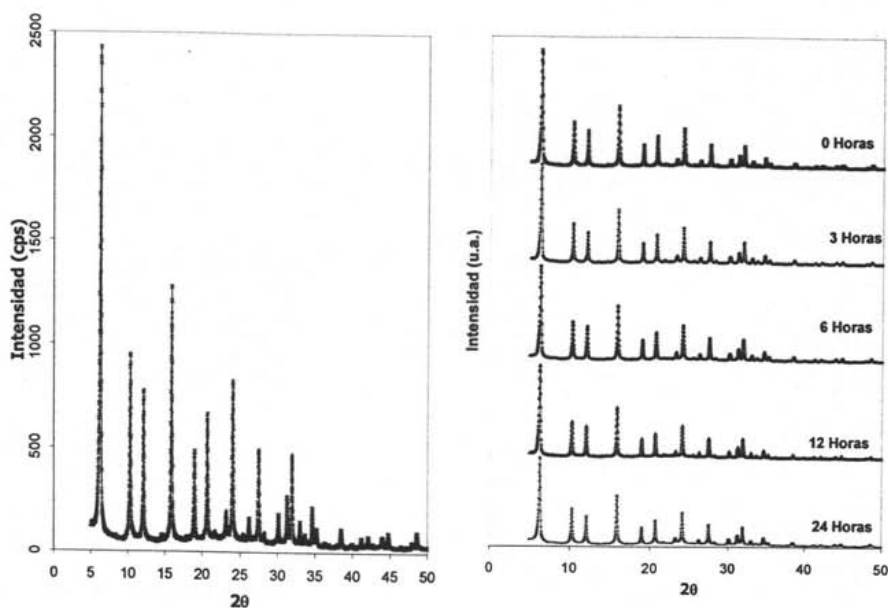


Fig. 5.3. Patrones de difracción de polvos para la Zeolita Y a los diferentes periodos de tratamiento hidrotérmico.

### 5.1.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDX)

Por medio de esta técnica fue posible obtener imágenes amplificadas de la Zeolita Y, además de que se realizó un análisis químico elemental para determinar la composición de las zonas analizadas antes y después del tratamiento hidrotérmico. Los resultados se muestran en la Tabla 5.2 y en la Figura 5.4. Se puede observar que no hay un cambio en la superficie del soporte con el tratamiento hidrotérmico: el tamaño y forma de las partículas observadas antes y después del tratamiento prácticamente no experimentaron cambio alguno.

| Elemento | % en peso elemental |          |
|----------|---------------------|----------|
|          | 0 horas             | 24 horas |
| Oxígeno  | 58                  | 60       |
| Aluminio | 2                   | 3        |
| Silicio  | 40                  | 37       |

Tabla 5.2. Resultados obtenidos a partir del estudio de SEM-EDX que muestra la composición de la Zeolita Y a los diferentes periodos de tratamiento hidrotérmico.

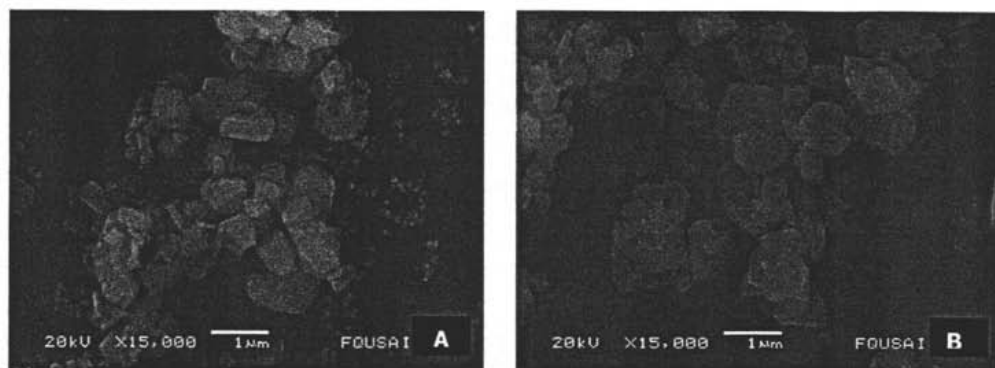


Fig. 5.4. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la Zeolita Y: (A) sin tratamiento; (B) después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico.

## 5.2. PRECURSOR MCM-41

### 5.2.1. Propiedades Texturales (Fisisorción de Nitrógeno)

Los resultados obtenidos por medio de esta técnica muestran que tanto el área específica como el volumen de poros disminuyen conforme se incrementa el tiempo de tratamiento hidrotérmico. La disminución del área específica llega a ser de un 61% en la muestra sometida a 24 horas de tratamiento hidrotérmico con respecto al soporte sin tratamiento.

| Tiempo de<br>tratamiento<br>hidrotérmico<br>(h) | Área<br>específica<br>$S_{BET}$<br>( $m^2/g$ ) | Volumen<br>de poro<br>$V_p$<br>( $cc/g$ ) | Diámetro<br>de poro<br>$D_{PA}$<br>( $\text{Å}$ ) |
|---|--|---|---|
| 0   | 756  | 0.712                                     | 28  |
| 6   | 563  | 0.565                                     | 30  |
| 12  | 495  | 0.461                                     | 37  |
| 24  | 299  | 0.517                                     | 90  |

Tabla 5.3. Propiedades texturales para el MCM-41, a diferentes periodos de tratamiento hidrotérmico.

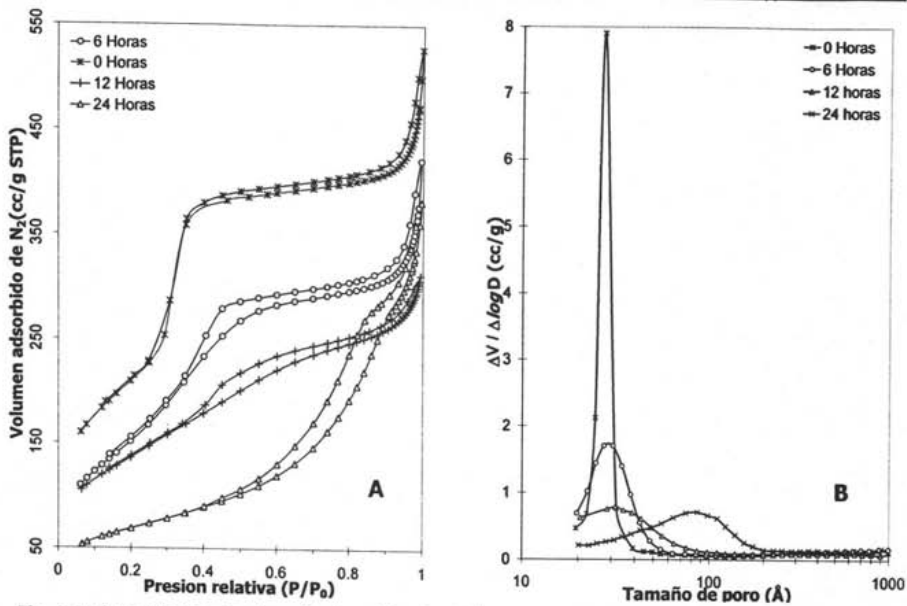


Fig. 5.5. (A) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para el MCM-41 (B) Distribución de volumen de poro obtenida a partir del método BJH para el precursor MCM-41.

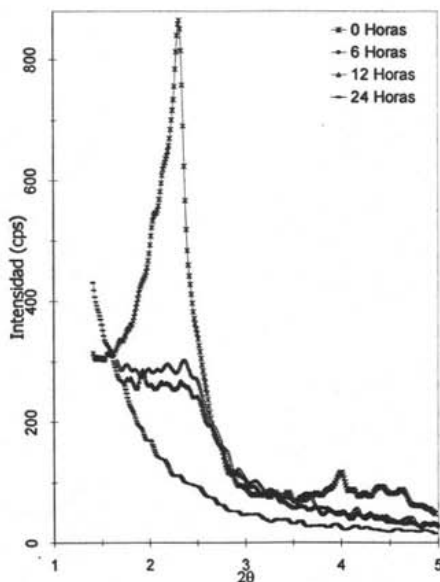
El volumen de poro disminuye en un 26% después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico, mientras que el diámetro de poro llega a ser del triple de la muestra sin tratamiento. Esto nos lleva a pensar que existe una destrucción parcial de la estructura del MCM-41, provocando que dos o más poros se conecten entre sí.

En la Figura 5.5 (A) se presentan las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno para el material mesoporoso MCM-41. Las isothermas que presenta el MCM-41 sin tratamiento son características de materiales con poros cilíndricos paralelos y con diámetro uniforme en toda su longitud. Además presentan un tipo de histéresis H4 debido a la forma y diámetro de poros favorece la adsorción y desorción de nitrógeno a una presión muy similar. En la Figura 5.5 (A) es evidente que al incrementarse el tiempo de el tratamiento hidrotérmico, el material MCM-41 va perdiendo su estructura, ya que las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno empiezan a presentar ciclos de histéresis característicos de materiales amorfos. Es decir, después del tratamiento hidrotérmico se obtienen materiales con poros de diámetro,

longitud y forma irregular [38]. Adicionalmente en la Figura 5.5 (B) se puede observar que el diámetro de poro crece, de un diámetro promedio de poro inicial de 29 Å a 90 Å después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico con una disminución y ensanchamiento notorios en la intensidad del pico; lo que indica la pérdida de uniformidad en el tamaño y forma de los poros.

### 5.2.2. Difracción de Rayos X (DRX) de Ángulos Bajos

En la Figura 5.6 se pueden apreciar las reflexiones características de los materiales tipo MCM-41 que aparecen en  $2.4^\circ$  de la escala  $2\theta$ . El pico observado para la muestra sin el tratamiento hidrotérmico es característico de materiales tipo MCM-41 con arreglo de poros hexagonal [14].



**Fig. 5.6.** Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX-AB) de MCM-41 a diferentes periodos de tratamiento hidrotérmico.

En la misma figura también podemos observar que al incrementar el tiempo de tratamiento hidrotérmico para el precursor, disminuye la intensidad del pico característico, hasta llegar a un patrón de difracción característico de un material amorfo. Los resultados de

espesor de pared calculados a partir del parámetro de celda y el diámetro de poro se muestran en la Tabla 5.4. Estos indican que al aumentar el tiempo de tratamiento hidrotérmico se disminuye el espesor de pared entre los poros del material MCM-41. La muestra tratada durante 24 horas ya no presenta el pico característico de MCM-41, es decir, el ordenamiento de la estructura porosa ya no se observa.

| Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | Espacio interplanar $d_{100}$ (Å) | Parámetro de Celda $a_0$ (Å) | Diámetro de poro $D_{PA}$ (Å) | Espesor de pared $\delta$ (Å) |
|--|-----------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 0                                      | 38.12                             | 44.02                        | 28.0                          | 16.02                         |
| 6                                      | 37.36                             | 43.14                        | 30.0                          | 13.14                         |
| 12                                     | 37.85                             | 43.71                        | 37.0                          | 6.71                          |
| 24                                     | -                                 | -                            | 90.0                          | -                             |

**Tabla 5.4.** Características estructurales de materiales MCM-41 a diferentes periodos de tratamiento hidrotérmico.

Resulta notorio el hecho de la destrucción de las paredes entre poros, ya que con 12 horas de tratamiento hidrotérmico se produce una disminución del espesor de pared del 60%, y a 24 horas no se distingue algún pico característico. Podemos decir que, la disminución del espesor de pared está directamente relacionada con el incremento en el diámetro de poro.

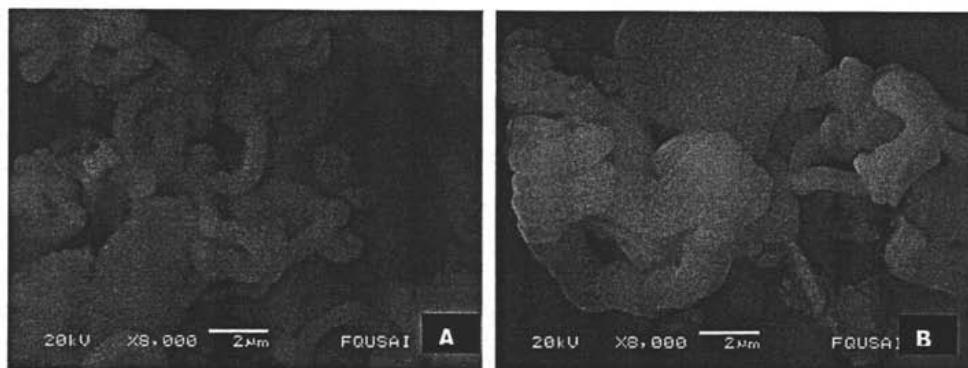
### 5.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDX)

Con el fin de verificar que la composición química de los precursores tratados no varía con el tiempo de tratamiento hidrotérmico, se realizó un análisis semicuantitativo de la muestra sin tratamiento hidrotérmico y de la muestra con 24 horas de tratamiento hidrotérmico. En la Tabla 5.5 se muestran los resultados de este análisis y se observa en los resultados que la composición no cambia.

Entre las micrografías de la muestra MCM-41 no tratada y tratada por 24 horas, no se observa ninguna diferencia en la morfología de ambas muestras, ni en el tamaño de los aglomerados que se observan.

| Elemento | % en peso elemental |          |
|----------|---------------------|----------|
|          | 0 horas             | 24 horas |
| Oxígeno  | 52                  | 52       |
| Silicio  | 48                  | 48       |

**Tabla 5.5.** Composición del precursor MCM-41 sin tratamiento y después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico.



**Fig. 5.7.** Imágenes obtenidas mediante la microscopía de barrido para el MCM-41 sin tratamiento y después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico.

Esta imagen no muestra la estructura porosa ordenada típica de los materiales MCM-41, debido a la baja amplificación que se realizó, tampoco permite observar la pérdida de la estructura de este precursor con el tiempo de tratamiento hidrotérmico.

#### 5.2.4. Resonancia Magnética Nuclear ( $^{29}\text{Si}$ MAS-RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es la herramienta más poderosa de la que se dispone para la determinación de la estructura de los compuestos, teniendo además la ventaja de emplear la mínima cantidad de muestra sin alterarla. Los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN indican una influencia del tiempo de tratamiento hidrotérmico sobre el número de coordinación del silicio.

En la Tabla 5.6 y en la Figura 5.8 se presentan los resultados de la espectroscopía  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN para el precursor MCM-41 sin tratar y después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico. Ambas muestras presentan un pico característico a  $-114$  ppm que corresponde

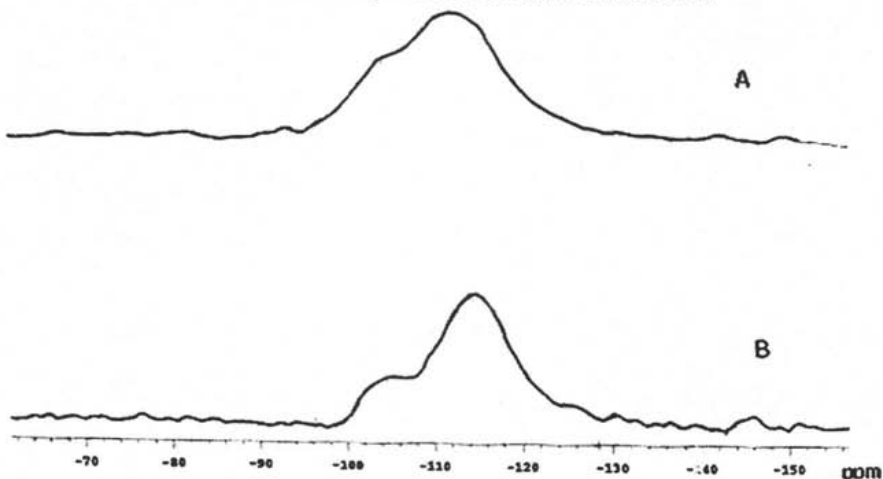


a un átomo de silicio de tipo  $Q^4$  con un número de coordinación cuatro ( $Si-(OSi)_4$ ). A  $-103$  ppm puede observarse el pico que pertenece a la señal  $Q^3$ , correspondiente a un átomo de silicio con número de coordinación tres ( $OH-Si-(OSi)_3$ ). En la muestra sin tratamiento hidrotérmico la relación  $Q^4/Q^3$  es de 1.1. Después de tratar hidrotérmicamente la muestra por 24 horas esta relación  $Q^4/Q^3$  llega a ser de 2.

| Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | $Q^3$ ppm | $Q^4$ ppm | % $Q^3$ | % $Q^4$ | $Q^4/Q^3$ |
|--|-----------|-----------|---------|---------|-----------|
| 0                                      | -103      | -114      | 46.9    | 53.1    | 1.1       |
| 24                                     | -103      | -114      | 30.0    | 60.0    | 2.0       |

**Tabla 5.6.** Resultados de  $^{29}Si$  MAS-RMN para el precursor MCM-41.

Este hecho es importante, ya que los silicios  $Q^3$  se encuentran mayoritariamente en la superficie por lo que el agua ataca a los grupos hidroxilo superficiales y se forman nuevos enlaces  $\equiv Si-O-Si \equiv$ . Como consecuencia de esto, el soporte resultante tiene una mayor proporción de átomos de silicio tipo  $Q^4$ . Esto nos indica que los átomos de silicio de las paredes de los poros, se polimerizan provocando una disminución del espesor de pared; consecuencia posiblemente de un colapso de la estructura del material.



**Fig. 5.8.** Espectros de  $^{29}Si$  MAS-RMN para el precursor MCM-41: (A) Sin tratamiento (B) Después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico

Estos resultados indican que hay un cambio en el grado de polimerización de las especies de silicio en la estructura del MCM-41, como consecuencia de la destrucción de las paredes entre poros, ocasionado por el ataque del agua a los grupos hidroxilo de la superficie del material.

### 5.3. PRECURSORES SBA-11

#### 5.3.1. Propiedades Texturales (Fisorción de Nitrógeno)

Las propiedades texturales de los precursores determinadas por fisorción de nitrógeno se muestran en la Tabla 5.7. Se puede observar que el precursor preparado con el surfactante Brij-56 a 100 °C tiene mayor área específica, pero también presenta la mayor disminución de esta propiedad, equivalente a un 32 % después de ser tratado hidrotérmicamente por 24 horas. El área de microporos disminuye 10 veces en la muestra A. El área externa decrece un 29 % para la muestra A y un 3 % para la muestra B. Este hecho puede atribuirse a un menor espesor de pared en la muestra sintetizada a 100 °C.

| Muestra       | Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | Área específica       | Volumen de poro | Diámetro de poro | Área de microporos    | Área externa          |
|---------------|--|-----------------------|-----------------|------------------|-----------------------|-----------------------|
|               |  | $S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) | $V_P$ (cc/g)    | $D_{PA}$ (Å)     | $S_{\mu}$ ( $m^2/g$ ) | $S_{EXT}$ ( $m^2/g$ ) |
| Si-SBA-11 (A) | 0                                      | 790.4                 | 0.404           | 23.0             | 29.1                  | 761.3                 |
|               | 24                                     | 541.0                 | 0.640           | 90.0             | 3.0                   | 538.0                 |
| Si-SBA-11 (B) | 0                                      | 705.3                 | 0.380           | 24.0             | 196.8                 | 508.5                 |
|               | 24                                     | 541.6                 | 0.538           | 29.0             | 50.2                  | 491.4                 |

**Tabla 5.7.** Propiedades texturales de los precursores SBA-11 a diferentes periodos de tratamiento hidrotérmico

En la Figura 5.9 se puede observar que las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas son del tipo IV con mesoporos de 25 Å de diámetro promedio BJH. Estas isotermas son características de materiales mesoporosos de tipo SBA-11 con arreglo cúbico de poros. La ausencia de histéresis en las muestras sin tratamiento nos habla de un material con poros en forma de cuña o cono con arreglo y tamaño de poros uniforme.

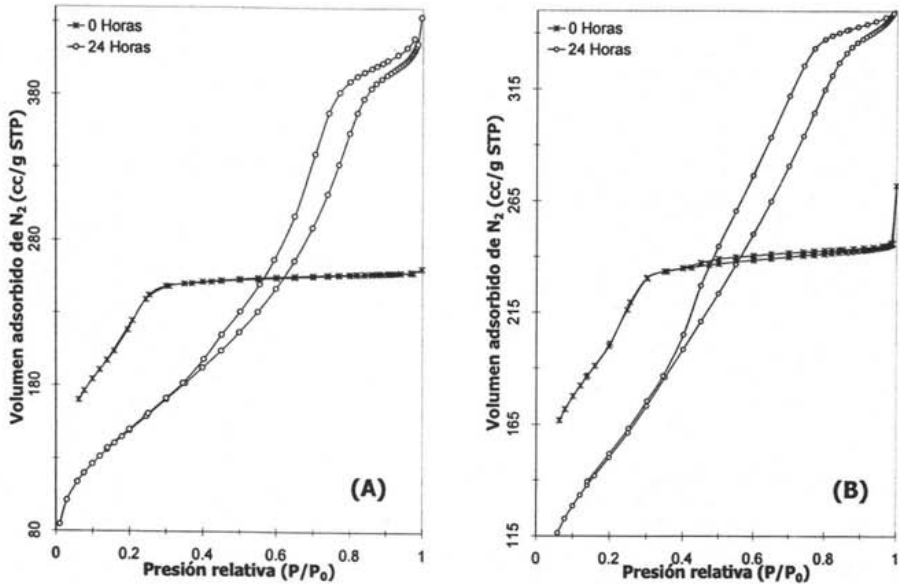


Fig. 5.9. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los precursores SBA-11

Después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico, las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de ambos precursores presentan la forma que caracteriza a los materiales amorfos; es decir, materiales que carecen de orden bien definido en su estructura porosa.

La Figura 5.10 muestra la distribución de volumen de poro. Se observa que estos materiales al inicio poseen una dimensión de poros uniforme. El precursor Si-SBA-11 (A) después de ser tratado por un periodo de 24 horas muestra una distribución bimodal y un corrimiento del pico principal a diámetros de alrededor de 100 Å. El soporte Si-SBA-11 (B) muestra una disminución de la intensidad del pico principal y un ligero corrimiento del pico a diámetros de 50 Å, que es mucho menor que el mostrado en el caso anterior.

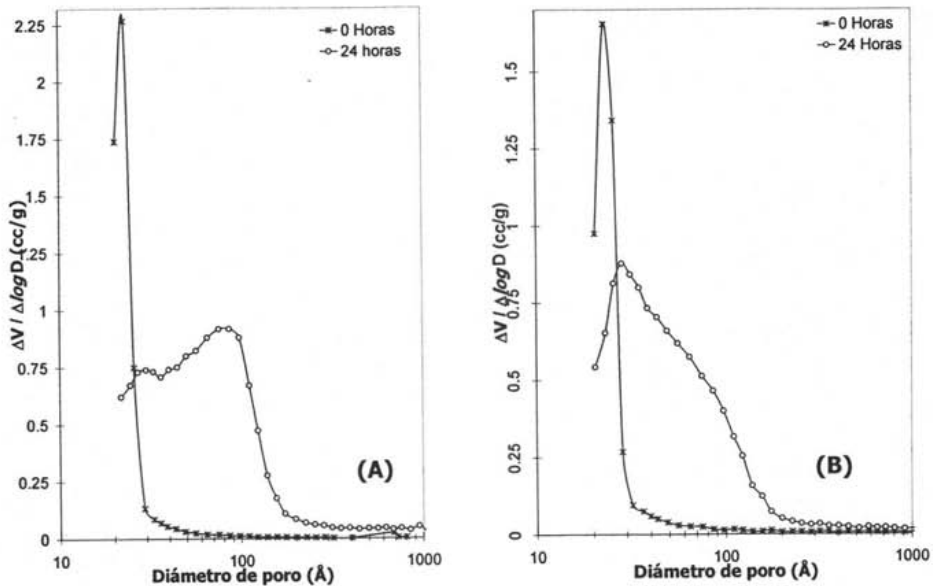


Fig. 5.10. Distribución de volumen de poro a partir del método BJH para los precursores SBA-11.

### 5.3.2. Difracción de Rayos X (DRX) de Ángulos Bajos

Los patrones de difracción de estos precursores muestran un pico intenso entre los valores  $1^\circ$  y  $2^\circ$  de  $2\theta$ , con los valores de espacio interplanar mostrados en la Tabla 5.7.

| Muestra       | Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | Espacio interplanar $d$ (Å) | Parámetro de Celda $a_0$ (Å) | Diámetro de poro $D_{PA}$ (Å) | Espesor de pared $\delta$ (Å) |
|---------------|--|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Si-SBA-11 (A) | 0                                      | 44.92                       | 100                          | 23                            | 64                            |
|               | 24                                     | 61.20                       | 137                          | 90                            | 28                            |
| Si-SBA-11 (B) | 0                                      | 47.48                       | 106                          | 24                            | 68                            |
|               | 24                                     | 47.78                       | 107                          | 29                            | 64                            |

Fig. 5.8. Características estructurales de materiales SBA-11

Los patrones de difracción obtenidos para ambas muestras indican, que se trata de una fase cúbica perteneciente al grupo espacial  $Pm3m$  con un pico intenso en la reflexión (210).

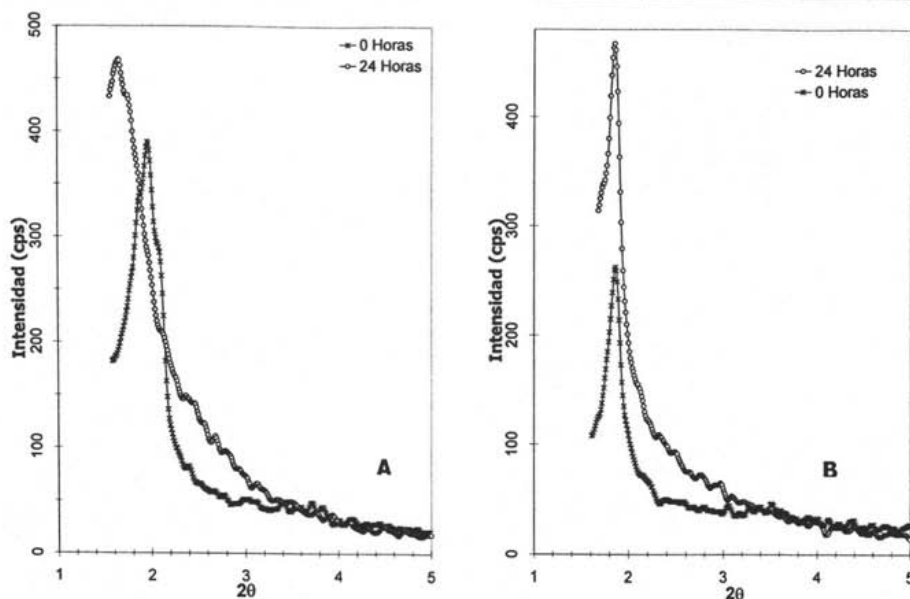


Fig. 5.11. Difractogramas de ángulos bajos para los precursores SBA-11

El uso del surfactante Brij-56 produce una estructura con una parámetro de celda de 100 Å para la muestra sin tratamiento. Al tratar la muestra por 24 horas, el parámetro de celda cambia a 137 Å, con un incremento en la intensidad del difractograma; además de una disminución considerable del espesor de pared (de 64 Å a 29 Å).

En el caso del surfactante Brij-76, el parámetro de celda de la muestra inicial es de 106 Å (que corresponde a un espesor de pared de 68 Å) y de 107 Å (espesor de pared de 64 Å) para la muestra tratada por 24 horas. En este caso, la disminución es muy pequeña y resulta congruente con el análisis de distribución de volumen de poro. La muestra preparada con este surfactante es más estable hidrotérmicamente, debido a que posee un espesor de pared mayor; esto como consecuencia directa de las condiciones de preparación de cada muestra.

## 5.4. PRECURSORES SBA-12

### 5.4.1. Propiedades Texturales (Fisorción de Nitrógeno)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para los precursores tipo Si-SBA-12 sintetizados con el mismo polímero Brij-76, a la misma temperatura a excepción de que la muestra Si-SBA-12 (A) se preparo en un horno por 20 horas y la muestra Si-SBA-12 (B) en un autoclave por 72 horas. La tabla 5.9 muestra las propiedades texturales de estos precursores:

| Muestra       | Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | Área específica       | Volumen de poro  | Diámetro de poro        | Área de microporos    | Área externa          |
|---------------|--|-----------------------|------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
|               |  | $S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) | $V_P$ ( $cc/g$ ) | $D_{PA}$ ( $\text{Å}$ ) | $S_{\mu}$ ( $m^2/g$ ) | $S_{EXT}$ ( $m^2/g$ ) |
| Si-SBA-12 (A) | 0                                      | 901                   | 0.513            | 39                      | 36                    | 865                   |
|               | 12                                     | 684                   | 0.660            | 39                      | 0                     | 684                   |
|               | 24                                     | 531                   | 0.726            | 42                      | 0                     | 531                   |
| Si-SBA-12 (B) | 0                                      | 710                   | 0.780            | 40                      | 45                    | 665                   |
|               | 6                                      | 637                   | 0.871            | 50                      | 37                    | 599                   |
|               | 12                                     | 610                   | 0.967            | 59                      | 29                    | 581                   |
|               | 18                                     | 585                   | 0.970            | 60                      | 20                    | 565                   |
|               | 24                                     | 556                   | 0.971            | 71                      | 19                    | 538                   |

**Tabla 5.9.** Propiedades texturales para los precursores SBA-12

Para ambas condiciones de síntesis, y para los diferentes periodos de tratamiento hidrotérmico, los resultados de fisorción de nitrógeno muestran isotermas tipo IV con una histéresis tipo H1, que es característica de materiales tipo SBA-12 con arreglo hexagonal tridimensional. Estas isotermas muestran un escalón de adsorción-desorción de nitrógeno a presiones relativas entre 0.2 y 0.5. La muestra preparada en el horno, presenta una variación significativa en la cantidad de volumen adsorbido-desorbido de nitrógeno al incrementarse el tiempo de tratamiento hidrotérmico.

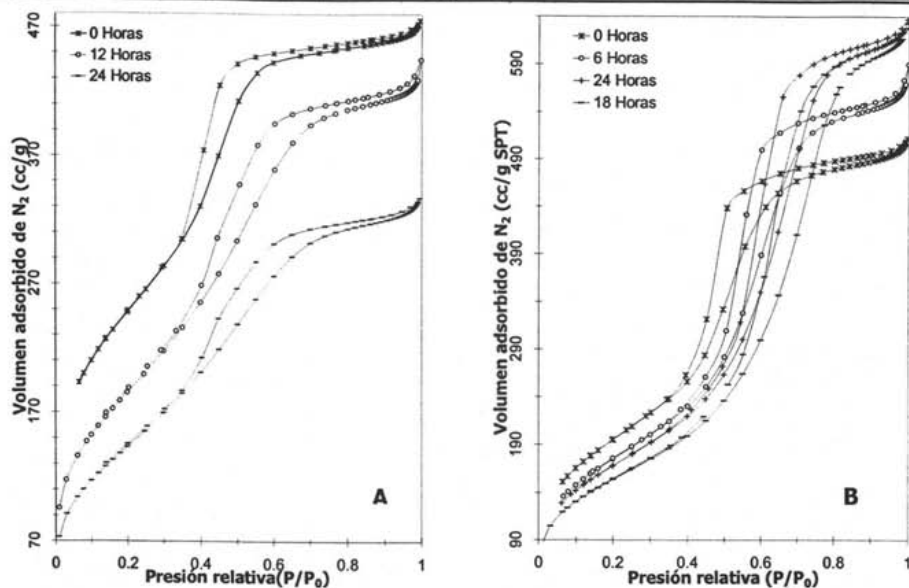
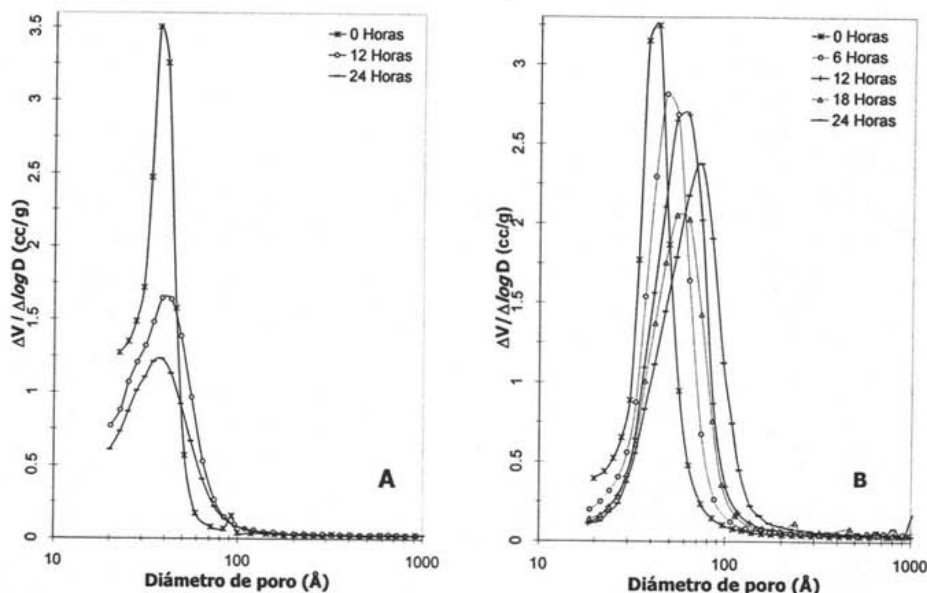


Fig. 5.12. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para los precursores Si-SBA-12.

La muestra preparada en el autoclave muestra isothermas más uniformes con una distribución de volumen de poro mas estrecha, trayendo como consecuencia poros más uniformes en forma y tamaño. Este precursor Si-SBA-12 (B) presenta una caída menos drástica en el área específica que la muestra Si-SBA-12 (A) preparada en un horno. De acuerdo a los valores observados en la tabla 5.9, la muestra Si-SBA-12 (A) muestra una disminución del 41 % en el área superficial, mientras que el otro precursor presenta un decremento del 22%, considerablemente menor. Es necesario considerar que ambas muestras tienen un diámetro de poro inicial prácticamente igual, sin embargo, la magnitud de los cambios observados en las muestras después de las pruebas de tratamiento hidrotérmico es muy distinto.

El diámetro de poro, para el precursor Si-SBA-12 (A) presenta una variación del 7%, a diferencia del precursor Si-SBA-12 (B) que presenta una variación del 59%.



**Fig. 5.13.** Distribución de volumen de poro a partir del método BJH para los precursores Si-SBA-12

La distribución de volumen de poro para el precursor Si-SBA-12 (A) presenta un ligero corrimiento del diámetro de poro. Sólo hay una disminución considerable en la intensidad del pico. La muestra con un tiempo de síntesis de 72 horas, presenta una variación menor en la intensidad de los picos a los diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmico, pero hay un corrimiento a tamaños de poro cercanos a 70 Å. La muestra Si-SBA-12 (A) presenta una distribución de poro menos uniforme que la muestra SI-SBA-12 (B).

#### 5.4.2. Difracción de Rayos X (DRX) de Ángulos Bajos

Los patrones de difracción muestran un pico característico entre 1° y 2° de la escala 2θ (Figura 5.14). La muestra Si-SBA-12 (A) presenta una variación significativa de la intensidad de tal pico, a grado que después de 24 horas la intensidad de este pico es



prácticamente imperceptible. Esta tendencia nos indica la pérdida significativa del ordenamiento interno de los poros en el soporte.

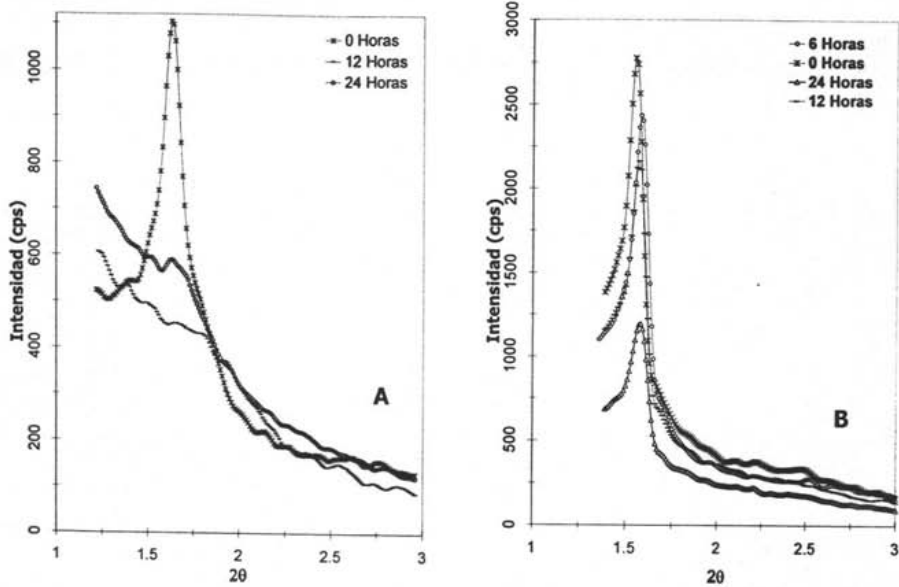


Fig. 5.14. Difractogramas de ángulos bajos para los precursores SBA-12.

La muestra Si-SBA-12 (B) también presenta una disminución de la intensidad del pico. Sin embargo, el pico característico del ordenamiento de poros se observa aun después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico. En este caso, la estructura interna de este precursor se conserva mejor que de la muestra Si-SBA-12 (A).

La muestra Si-SBA-12 (A) que presenta el espesor de pared más delgado, también muestra la variación más grande en esta propiedad; esto aunado a los resultados de fisiorción de nitrógeno lleva a la suposición de que el poro se hace más grande, y la estructura porosa pierde el ordenamiento.

La muestra Si-SBA-12 (B) al parecer tiene las paredes de los poros más estables, probablemente estén mejor estructuradas (con un mayor número de silicios tipo Q<sup>4</sup>). Para

esta muestra se observa el aumento del diámetro de poro y disminución del espesor de pared con el tratamiento hidrotérmico. El ordenamiento de los poros aún se mantiene.

| Muestra       | Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | Espacio interplanar | Parámetro de Celda | Diámetro de poro | Espesor de pared |
|---------------|--|---------------------|--------------------|------------------|------------------|
|               |  | $d_{002}$ (Å)       | $a_0$ (Å)          | $D_{PA}$ (Å)     | $\delta$ (Å)     |
| Si-SBA-12 (A) | 0                                      | 54                  | 108                | 39               | 69               |
|               | 12                                     | 54                  | 108                | 42               | 66               |
|               | 24                                     | -                   | -                  | -                | -                |
| Si-SBA-12 (B) | 0                                      | 57                  | 114                | 40               | 74               |
|               | 6                                      | 56                  | 113                | 50               | 63               |
|               | 12                                     | 56                  | 112                | 59               | 53               |
|               | 18                                     | 56                  | 112                | 60               | 52               |
|               | 24                                     | 53                  | 105                | 71               | 34               |

**Tabla 5.10.** Características estructurales de materiales SBA-12.

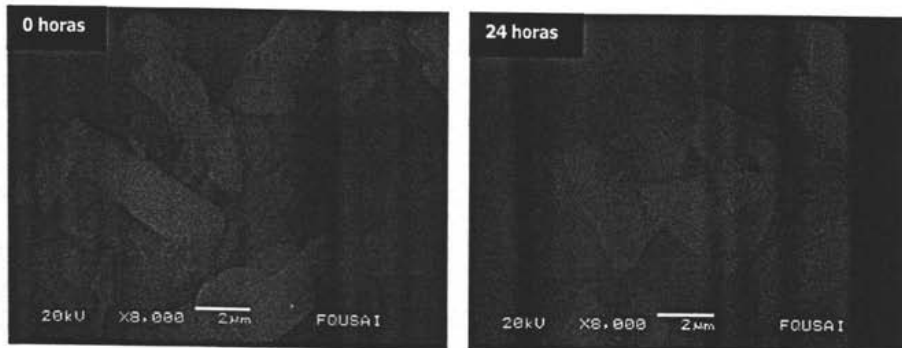
### 5.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)

En la Tabla 5.11. se muestra el perfil químico del soporte Si-SBA-12 (B) preparado con un mayor tiempo de síntesis en el autoclave. La relación Si/O en las muestras SBA-12 es mayor que en las muestras MCM-41 (Tabla 5.5), lo que concuerda con la conclusión sobre un mayor espesor de pared y una mejor estructuración de las especies de silicio en este material. Probablemente, estas características del material SBA-12 lo hacen más resistente al tratamiento hidrotérmico que el material MCM-41. En las micrografías de la Figura 5.15, la única variación apreciable entre el precursor SBA-12 antes y después del tratamiento hidrotérmico es el cambio en el tamaño de los aglomerados presentes en la muestra.

| Elemento | % en peso elemental |          |
|----------|---------------------|----------|
|          | 0 horas             | 24 horas |
| Oxígeno  | 46                  | 49       |
| Silicio  | 54                  | 51       |

**Tabla 5.11.** Resultados obtenidos a partir del estudio de Microscopía de barrido que muestran la composición del precursor Si-SBA-12 (B).

La muestra sin tratamiento presenta una distribución de conglomerados heterogénea, es decir, hay aglomerados muy grandes o muy pequeños. Después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico, los conglomerados presentes en la muestra son prácticamente del mismo tamaño.



**Fig. 5.15.** Micrografías electrónicas de barrido del soporte Si-SBA-12 (B): (A) sin tratamiento (B) Después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico

Con estos resultados se puede intuir que la estructura mesoporosa del precursor Si-SBA-12 (B) se conserva. El tratamiento hidrotérmico solo contribuye a la destrucción de aglomerados existentes en la muestra. La comparación de los resultados obtenidos para el material MCM-41 y los materiales de la familia SBA indica que el espesor de pared es la variable que nos indicará que material es más estable hidrotérmicamente. Un espesor de pared lo suficientemente grueso provee una mejor estabilidad hidrotérmica por que permite al material seguir manteniendo su estructura ordenada aún con un aumento significativo en el diámetro de poro producido por el tratamiento hidrotérmico.

## 5.5. PRECURSOR Si-SBA-16

### 5.5.1. Propiedades Texturales (Fisorción de Nitrógeno)

Las propiedades texturales de los soportes fueron determinadas por fisorción de nitrógeno y se muestran en la Tabla 5.11. En esta tabla podemos ver que conforme el tiempo de tratamiento hidrotérmico aumenta, las propiedades texturales del material SBA-16

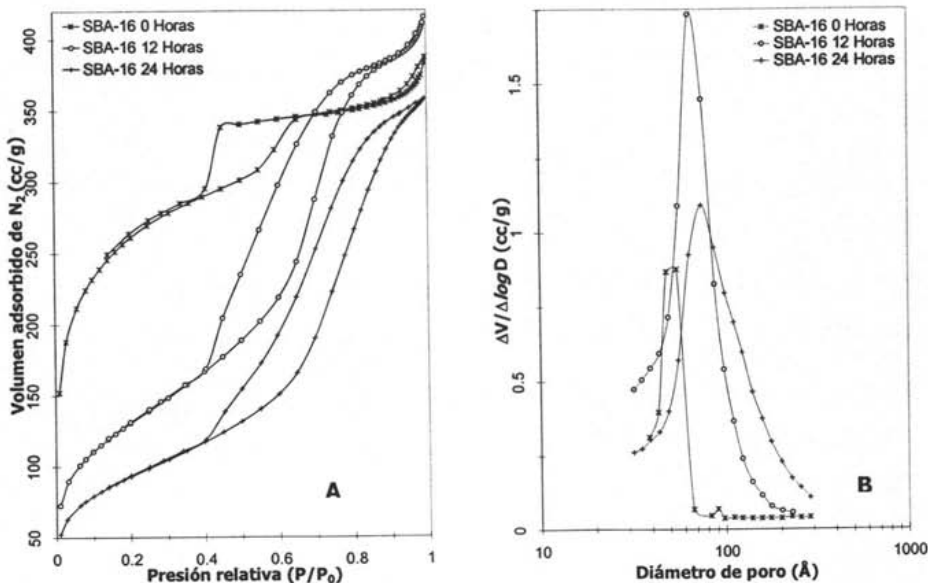
cambian más drásticamente. Por ejemplo, el área específica disminuyó en un 63% después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico, mientras que el área de microporos presentó una disminución del 87% y el diámetro de poro presenta un incremento del 42% pasando de 53 Å a 75 Å.

| Muestra   | Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | Área específica       | Volumen de poro | Diámetro de poro | Área de microporos    | Área externa          |
|-----------|--|-----------------------|-----------------|------------------|-----------------------|-----------------------|
|           |  | $S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) | $V_P$ (cc/g)    | $D_{PA}$ (Å)     | $S_{\mu}$ ( $m^2/g$ ) | $S_{EXT}$ ( $m^2/g$ ) |
| Si-SBA-16 | 0                                      | 920                   | 0.549           | 53               | 306                   | 614                   |
|           | 12                                     | 473                   | 0.579           | 69               | 32                    | 442                   |
|           | 24                                     | 336                   | 0.627           | 75               | 40                    | 296                   |

**Tabla 5.12.** Propiedades texturales de los precursores SBA-16.

En la Figura 5.16 (A) se observa que la isoterma obtenida para el soporte sin tratamiento es característica de un material mesoporos SBA-16, con arreglo cúbico de poros esféricos interconectados. La histéresis indica la presencia de poros irregulares.

El efecto del tratamiento hidrotérmico se observa claramente en el cambio de la forma



**Fig. 5.16.** (A) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para el precursor Si-SBA-16. (B) distribución de volumen de poro

de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Se observa que a 12 horas de tratamiento hidrotérmico la forma de poros se ha cambiado drásticamente. Después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico, es más evidente el efecto sobre la estructura mesoporosa del precursor.

La muestra sin tratamiento presentó la distribución de volumen de poro con un pico más estrecho y el menor diámetro de poro, aproximadamente 53 Å. Después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico el pico de esta distribución de volumen de poro se desplaza a diámetros de poro mayores (75 Å), además de presentar una distribución más amplia en el tamaño de los poros.

### 5.5.2. Difracción de Rayos X (DRX) Ángulos Bajos

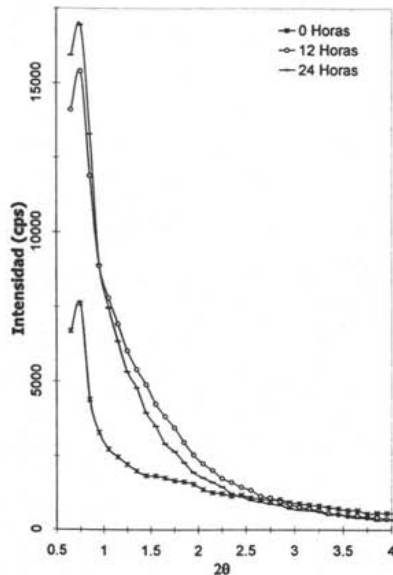


Fig. 5.17. Difractogramas del precursor Si-SBA-16 después de diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmico.

Los patrones de difracción de rayos X son característicos de un material mesoporoso SBA-16. El pico e índice de reflexión  $d_{100}$  corresponden a una estructura cúbica y grupo espacial Im3m.

El precursor Si-SBA-16 al ser tratado con agua por 24 horas, muestra un incremento en la intensidad del pico de reflexión con una muy ligera disminución del espacio interplanar.

Al calcular los espesores de pared se observa que el precursor Si-SBA-16, presenta una disminución de casi el 40% de esta propiedad estructural. Sin embargo, el material aun mantiene su mesoporosidad. Es decir, los poros cambian en forma y crecen en diámetro debido al tratamiento hidrotérmico. Pero no se observa el colapso completo de la estructura porosa, como en el caso del material MCM-41.

| Muestra   | Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | Espacio interplanar $d_{100}$ (Å) | Parámetro de Celda $a_0$ (Å) | Diámetro de poro $D_{PA}$ (Å) | Espesor de pared $\delta$ (Å) |
|-----------|--|-----------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|           | 0                                      | 113.16                            | 160                          | 53                            | 86                            |
| Si-SBA-16 | 12                                     | 105.08                            | 149                          | 69                            | 60                            |
|           | 24                                     | 103.84                            | 147                          | 75                            | 52                            |

Tabla 5.13. Características estructurales de materiales Si-SBA-16.

## 5.6. PRECURSORES Al-SBA-16 Y Ti-SBA-16

### 5.6.1. Propiedades Texturales (Fisisorción de Nitrógeno)

La estabilidad hidrotérmica de materiales mesoporosos se puede mejorar mediante la incorporación de heteroátomos (metales como titanio, aluminio, tierras raras, etc.) a la estructura del soporte [15]. No todos los metales actúan o producen el mismo efecto. Es por ello que en esta sección se pretende estudiar el efecto que tiene la incorporación de titanio y aluminio en el precursor Si-SBA-16, que resultó ser bastante susceptible al tratamiento hidrotérmico. En la Tabla 5.14 se presentan las propiedades texturales de los soportes impregnados con aluminio y titanio para evaluar el efecto que tiene la presencia de estos metales en la estructura mesoporosa.

| Muestra   | Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | Área específica       | Volumen de poro  | Diámetro de poro        | Área microporos     | Área externa          |
|-----------|--|-----------------------|------------------|-------------------------|---------------------|-----------------------|
|           |  | $S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) | $V_p$ ( $cc/g$ ) | $D_{PA}$ ( $\text{Å}$ ) | $S_\mu$ ( $m^2/g$ ) | $S_{EXT}$ ( $m^2/g$ ) |
| Al-SBA-16 | 0                                      | 808                   | 0.503            | 49                      | 279                 | 529                   |
|           | 24                                     | 774                   | 0.660            | 57                      | 32                  | 742                   |
| Ti-SBA-16 | 0                                      | 756                   | 0.487            | 49                      | 299                 | 457                   |
|           | 24                                     | 532                   | 0.670            | 63                      | 53                  | 479                   |

**Tabla 5.14.** Propiedades texturales de los precursores Ti-SBA-16 y Al-SBA-16.

En lo que se refiere al área superficial, área de microporos, área externa y volumen de poro; la presencia de los metales (aluminio y titanio) no modifica en gran medida estas propiedades en comparación con el soporte Si-SBA-16 de sílice pura. El diámetro de poro en ambos casos es de 49 Å para el precursor sin tratamiento hidrotérmico. Después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico fue observada una variación menor que en el caso del material preparado con base en sílice pura Si-SBA-16, sugiriendo la idea de que los metales se depositan en las paredes, en el interior de los poros.

En todos los casos el volumen de poro de precursores con aluminio o titanio disminuye en comparación con el material de sílice pura debido a que los metales recubren las paredes de los poros aumentando la densidad del material y por lo tanto disminuyendo la cantidad de nitrógeno adsorbido por gramo de sólido. Después de tratar las muestras por 24 horas en agua a ebullición, los resultados mostraron que el soporte Ti-SBA-16 disminuyó su área específica en un 30% y el diámetro de poro aumentó de 49 Å a 63 Å. La muestra impregnada con aluminio presentó un incremento del 16% en el diámetro de poro y una disminución de apenas 4% en el área específica. El área de microporos presentó también una disminución significativa después del tratamiento hidrotérmico.

Las isotermas de los precursores Ti-SBA-16 y Al-SBA-16, muestran que poseen el mismo tipo de histéresis que el precursor Si-SBA-16. Al tratarlas hidrotérmicamente por 24 horas, la muestra impregnada con titanio presentó un cambio en la forma de la isoterma

semejante al de la muestra sin impregnar. La muestra impregnada con aluminio, conservó la forma de la isoterma, incrementando solamente la histéresis y el tamaño de los poros.

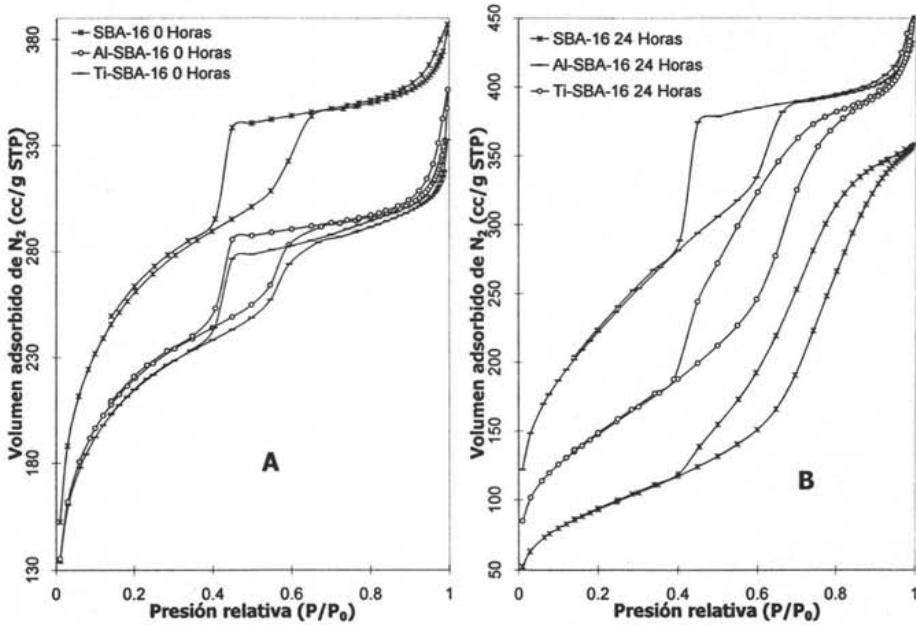


Fig. 5.18. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para el precursor SBA-16 y el efecto de la incorporación de aluminio o titanio (A), así como del tratamiento hidrotérmico (B)

En la Figura 5.19 se puede observar que todos los precursores presentan uniformidad en el tamaño de los poros, siendo el pico más pronunciado y estrecho corresponde al soporte impregnado con aluminio. Después del tratamiento hidrotérmico por 24 horas, el precursor Si-SBA-16 mostró un corrimiento del diámetro de poro a 75 Å (el inicial fue de 53 Å), mostrando también una mayor anchura y menor intensidad del pico de distribución.



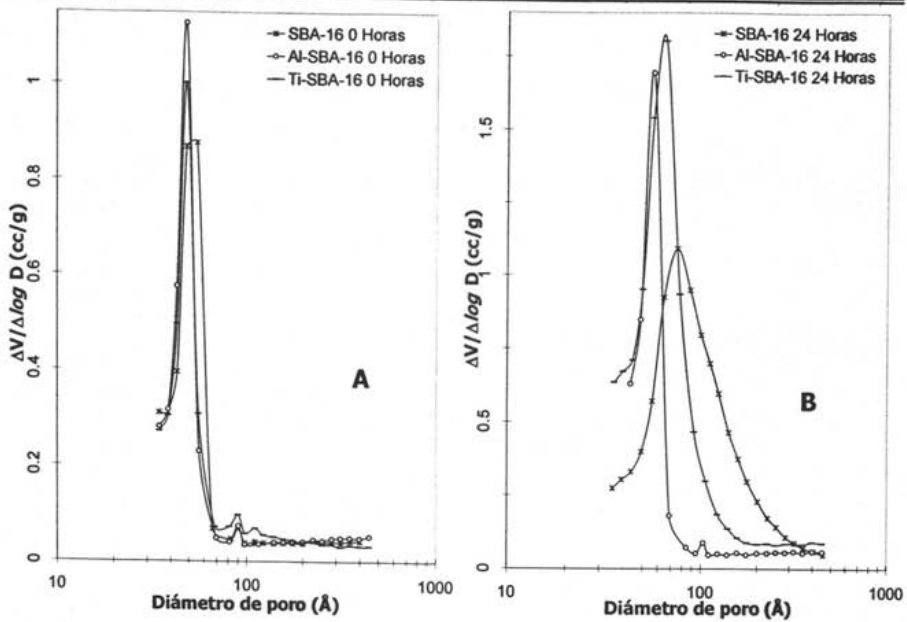


Fig. 5.19. Distributions de volumen de poro para el precursor Si-SBA-16 (A) y el efecto de la incorporación de aluminio o titanio (A), y del tratamiento hidrotérmico (B)

### 5.6.2. Difracción de Rayos X (DRX) de Ángulos Bajos

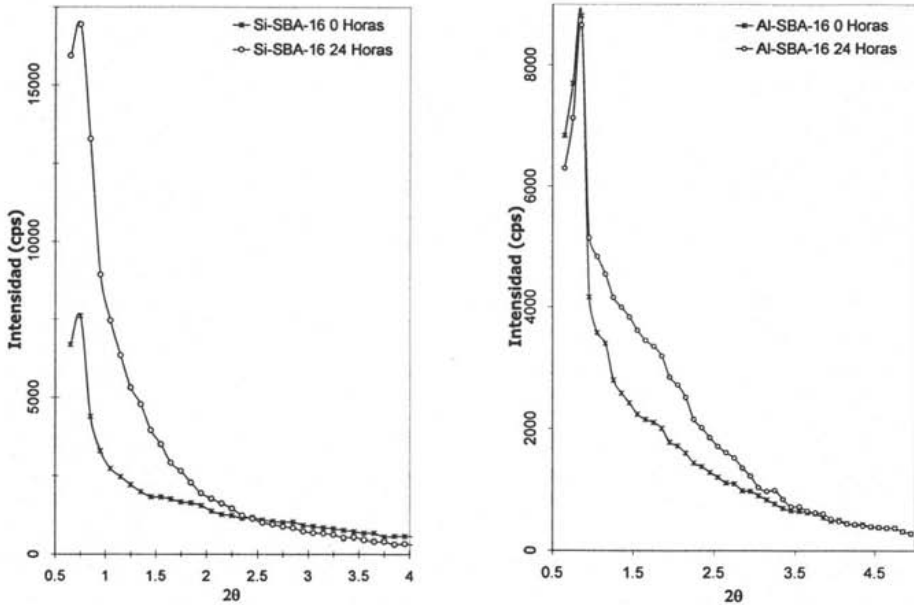
Los patrones de difracción de ángulos bajos (Figura 5.20) son característicos de materiales mesoporosos de tipo SBA-16, presentando también un pico intenso entre  $1^\circ$  y  $1.25^\circ$  de la escala  $2\theta$ .

| Muestra   | Relación Si/Al | Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | Espacio interplanar | Parámetro de Celda | Diámetro de poro | Espesor de pared |
|-----------|----------------|--|---------------------|--------------------|------------------|------------------|
|           |                |  | $d_{100}$ (Å)       | $a_0$ (Å)          | $D_{PA}$ (Å)     | $\delta$ (Å)     |
| Al-SBA-16 | 10             | 0                                      | 99.17               | 140                | 49               | 73               |
|           |                | 24                                     | 99.17               | 140                | 57               | 64               |

Tabla 5.15. Espesores de pared calculados a partir del parámetro de celda y el diámetro de poro para la muestra Al-SBA-16.

El soporte Al-SBA-16, a diferencia del precursor Si-SBA-16, presenta un ensanchamiento del pico de difracción, conservando el mismo espacio interplanar después de tratarlo 24 horas en agua a ebullición, manteniéndose sin cambio el parámetro de celda.

Por otra parte mientras el soporte Si-SBA-16 presenta una disminución del 40 % en su espesor de pared, el precursor Al-SBA-16 presentó apenas una disminución de 11% (Tabla 5.15).



**Fig. 5.20.** Patrones de difracción de ángulos bajos para los precursores Si-SBA-16 y Al-SBA-16.

Así pues, el efecto de la incorporación del heteroátomo (aluminio) sobre la pared del soporte deja menos grupos  $\equiv\text{Si-O-OH}$  superficiales susceptibles de ser atacados por el agua para formar enlaces  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ . El átomo de aluminio es de menor tamaño que el de titanio, así, es probable que al agregarse al precursor se distribuya mejor en la superficie del mismo dejando menos posibilidades de ataque del agua sobre la pared del material mesoestructurado. Esto podría explicar porque se mejoró considerablemente la estabilidad hidrotérmica.

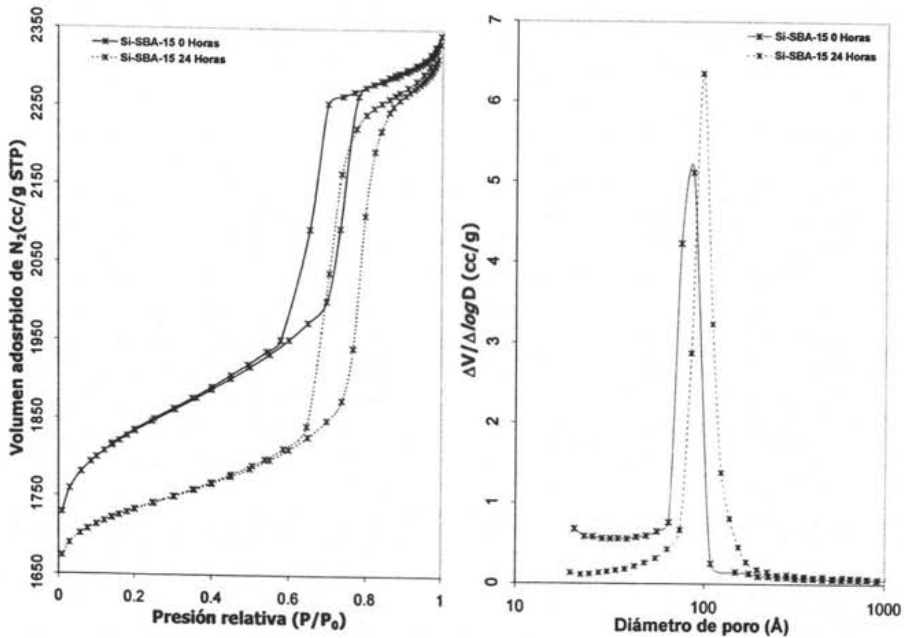
## 5.7. PRECURSOR Si-SBA-15

### 5.7.1. Propiedades Texturales (Fisorción de Nitrógeno)

La Tabla 5.13 muestra las propiedades texturales de los materiales Si-SBA-15 determinadas mediante la adsorción de nitrógeno.

| Muestra   | Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | Área específica       | Volumen de poro  | Diámetro de poro        | Área microporo        | Área externa         |
|-----------|--|-----------------------|------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------|
|           |  | $S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) | $V_p$ ( $cc/g$ ) | $D_{PA}$ ( $\text{Å}$ ) | $S_{\mu}$ ( $m^2/g$ ) | $S_{EX}$ ( $m^2/g$ ) |
| Si-SBA-15 | 0                                      | 866.5                 | 1.154            | 74.0                    | 111.0                 | 755.5                |
|           | 24                                     | 479.6                 | 1.095            | 96.0                    | 61.4                  | 418.2                |

**Tabla 5.16.** Propiedades texturales del precursor Si-SBA-15, antes y después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico.



**Fig. 5.21.** (A) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para el precursor Si-SBA-15. (B) distribución de volumen de poro

Como en los casos anteriores de los materiales de la familia SBA de sílice pura, el efecto del tratamiento hidrotérmico sobre la muestra radica en una disminución del área

específica y de microporos, una ligera disminución en el volumen de poro y un aumento en el diámetro de poro.

Los resultados de fisisorción de nitrógeno, muestran isothermas del tipo IV con una histeresis H1, característicos de poros cilíndricos con forma y tamaño uniforme. El resultado sugiere un ordenamiento de poros hexagonal, que se forma a temperaturas altas (80 °C).

En la Figura 5.21 (A) se muestra el efecto del tratamiento hidrotérmico sobre las muestras Si-SBA-15. La forma de la isoterma es la misma, antes y después del tratamiento hidrotérmico. Se observa un incremento en la cantidad de nitrógeno adsorbido por la muestra.

La distribución de volumen de poro, (Figura 5.21 (B)) para el precursor sin tratamiento muestra una distribución muy homogénea con un diámetro aproximado de 74 Å y de 96 Å después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico. En ambos casos se observa un pico estrecho y bien definido. En la muestra tratada por 24 horas se observa un ligero corrimiento del pico con un incremento en la intensidad del mismo.

### 5.7.2. Difracción de Rayos X (DRX) de Ángulos Bajos

La estructura ordenada de los precursores Si-SBA-15 antes y después del hidrotatamiento fue confirmada por difracción de rayos X (Figura 5.22).

El difractograma de la muestra tratada por 24 horas, muestra una disminución en la intensidad del pico característico  $d_{100}$  aunado a un corrimiento a la derecha; lo que indica una posible contracción de la estructura ordenada.

Los espesores de pared calculados se encuentran entre los 37 Å para la muestra sin tratamiento y 17 Å para la muestra tratada por 24 horas. Esto indica que los poros se van "corroyendo" formando un poro de mayor tamaño.

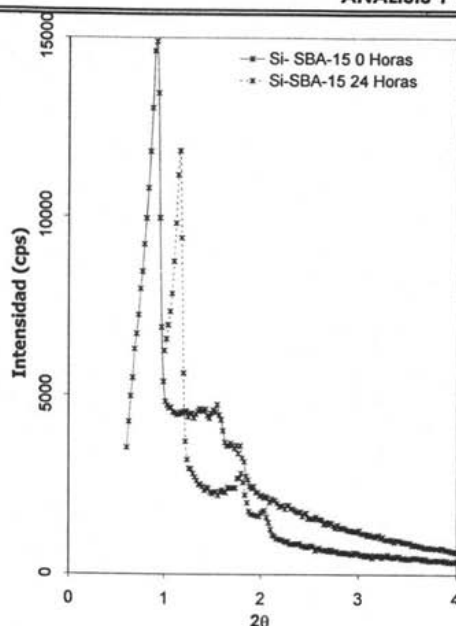


Fig. 5.22. Patrones de difracción del precursor Si-SBA-15 antes y después del tratamiento hidrotérmico.

| Muestra   | Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | Espacio interplanar | Parámetro de Celda | Diámetro de poro | Espesor de pared |
|-----------|--|---------------------|--------------------|------------------|------------------|
|           |  | $d_{100}$ (Å)       | $a_0$ (Å)          | $D_{PA}$ (Å)     | $\delta$ (Å)     |
| Si-SBA-15 | 0                                      | 96.99               | 112                | 74               | 38               |
|           | 24                                     | 76.09               | 88                 | 96               | 2                |

Tabla 5.17. Características estructurales de materiales Si-SBA-15 antes y después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico.

### 5.7.3. Resonancia Magnética Nuclear ( $^{29}\text{Si}$ MAS-RMN)

A partir de las intensidades de los picos normalizados se pueden determinar las proporciones relativas de átomos de silicio en varios estados de coordinación. Los corrimientos químicos en los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN de silicatos y de materiales mesoporosos ordenados sustituidos dependen del número y tipo de átomos que se encuentran conectados a un tetraedro de  $\text{SiO}_4$  dado. Los corrimientos de alto campo se observan con el aumento de puentes SiOT (donde T= Si, Al, Ti) formados para un tetraedro

de SiO<sub>4</sub> que dependen del grado de polimerización de especies SiO<sub>2</sub>. Un corrimiento de bajo campo sigue el reemplazamiento de silico, por algún otro elemento en la segunda esfera de coordinación del átomo de silicio central, con un número de coordinación de puentes SiOT dados. En los materiales MCM-41 y SBA, los átomos de silicio se conectan con puentes de oxígeno a cuatro átomos T. Por lo tanto existen 5 posibles estructuras: Si(OSi)<sub>4</sub>, Si(OSi)<sub>3</sub>(OT), Si(OSi)<sub>2</sub>(OT)<sub>2</sub>, Si(OSi)(OT)<sub>3</sub> y Si(OT)<sub>4</sub>.

| Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | Q <sup>3</sup> ppm | Q <sup>4</sup> ppm | % Q <sup>3</sup> | % Q <sup>4</sup> | Q <sup>4</sup> /Q <sup>3</sup> |
|--|--------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------------------|
| 0                                      | -104               | -112               | 39               | 60               | 1.53                           |
| 24                                     | -105               | -114               | 31               | 69               | 2.19                           |

Tabla 5.18. Resultados de <sup>29</sup>Si MAS-RMN para el precursor Si-SBA-15.

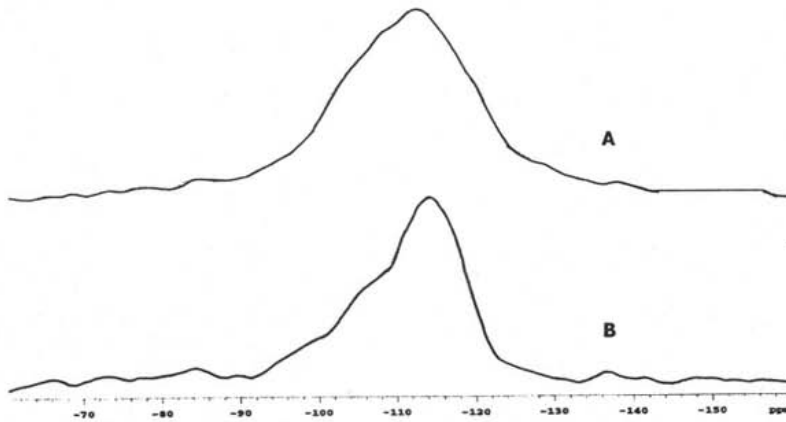


Fig. 5.23. Espectros de <sup>29</sup>Si MAS-RMN de los precursores Si-SBA-15: (A) Sin tratamiento hidrotérmico (B) Después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico.

Los espectros de <sup>29</sup>Si MAS-RMN de los precursores Si-SBA-15 se muestran en la Tabla 5.18 y en la Figura 5.23. La muestra Si-SBA-15 tratada por 24 horas en agua ebullendo muestra un incremento en la señal Q<sup>4</sup> y un aumento en la relación Q<sup>4</sup>/Q<sup>3</sup>. En consecuencia, la muestra posee menos grupos ≡Si-OH susceptibles de ser atacados por el agua del medio y esto le confiere mayor estabilidad hidrotérmica que la muestrta inicial.

## 5.8. Precursores Al-SBA-15

### 5.8.1. Propiedades texturales (Fisorción de Nitrógeno)

En este estudio se preparó una serie de materiales Al-SBA-15 con diferentes relaciones molares Si/Al para poder evaluar el efecto de las cantidad de aluminio incorporado en materiales SBA-15 sobre su estabilidad hidrotérmica.

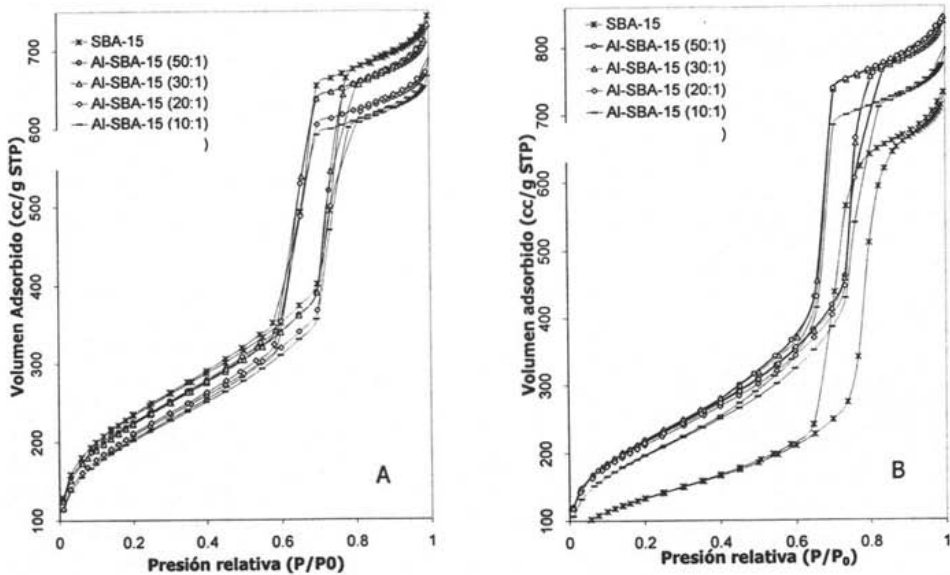
Las propiedades texturales de las muestras que contienen aluminio incorporado es menor que de la muestra que solo tiene silicio. Estas áreas se encuentran entre 727 y 806 m<sup>2</sup>/g, la muestra con una relación molar Si/Al=10 presenta la menor área superficial de todas las muestras. Esto se debe a que el contenido de aluminio en esta muestra es mayor y por lo tanto su densidad es mayor. Después de tratar las muestras por 24 horas en agua el área superficial, en todos los casos, disminuye pero de manera menos significativa (alrededor de 2 %) que la muestra que sólo contiene silicio que presentó un decremento del área específica del 45% (Tabla 5.16).

| Muestra        | Relación Si/Al | Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | Área específica                      | Volumen de poro       | Diámetro de poro    | Área microporo                     | Área externa                         |
|----------------|----------------|--|--------------------------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
|                |                |  | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | V <sub>P</sub> (cc/g) | D <sub>PA</sub> (Å) | S <sub>μ</sub> (m <sup>2</sup> /g) | S <sub>EXT</sub> (m <sup>2</sup> /g) |
| Al-SBA-15 (50) | 50             | 0                                      | 806                                  | 1.092                 | 74                  | 109                                | 698                                  |
|                |                | 24                                     | 786                                  | 1.278                 | 83                  | 73                                 | 713                                  |
| Al-SBA-15 (30) | 30             | 0                                      | 802                                  | 1.094                 | 74                  | 105                                | 697                                  |
|                |                | 24                                     | 790                                  | 1.275                 | 84                  | 65                                 | 725                                  |
| Al-SBA-15 (20) | 20             | 0                                      | 754                                  | 1.029                 | 75                  | 89                                 | 666                                  |
|                |                | 24                                     | 767                                  | 1.280                 | 83                  | 64                                 | 703                                  |
| Al-SBA-15 (10) | 10             | 0                                      | 728                                  | 1.005                 | 75                  | 78                                 | 650                                  |
|                |                | 24                                     | 713                                  | 1.187                 | 82                  | 46                                 | 668                                  |

**Tabla 5.19.** Propiedades texturales de los materiales Al-SBA-15 antes y después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico

También es posible observar que el área de microporos es menor en las muestras impregnadas con aluminio, debido a la obstrucción de los poros por iones Al<sup>3+</sup>. Al tratar las muestras Al-SBA-15 por 24 horas con agua hirviendo esta propiedad disminuye en un 28-40 % aproximadamente en todas las muestras.

El diámetro de poro en todos los casos crece un 10 %, un porcentaje significativamente menor que el observado en la muestra de silicio puro (30%). Esto nos puede llevar a pensar que la adición de iones  $Al^{3+}$  a la estructura mesoporosa de silicio aumenta su estabilidad y lleva a que el efecto del tratamiento hidrotérmico sobre las paredes del poro sea menos intenso. En todos los casos el volumen de poro de las muestras tratadas por 24 horas es ligeramente mayor al de la muestra sin tratamiento.

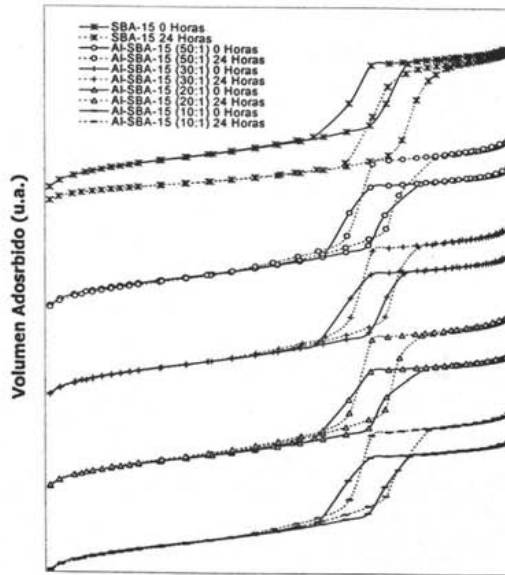


**Fig. 5.24.** Efecto de la impregnación de aluminio sobre las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los precursores Al-SBA-15: (A) Muestras sin tratamiento hidrotérmico; (B) Muestras tratadas hidrotérmicamente por 24 horas.

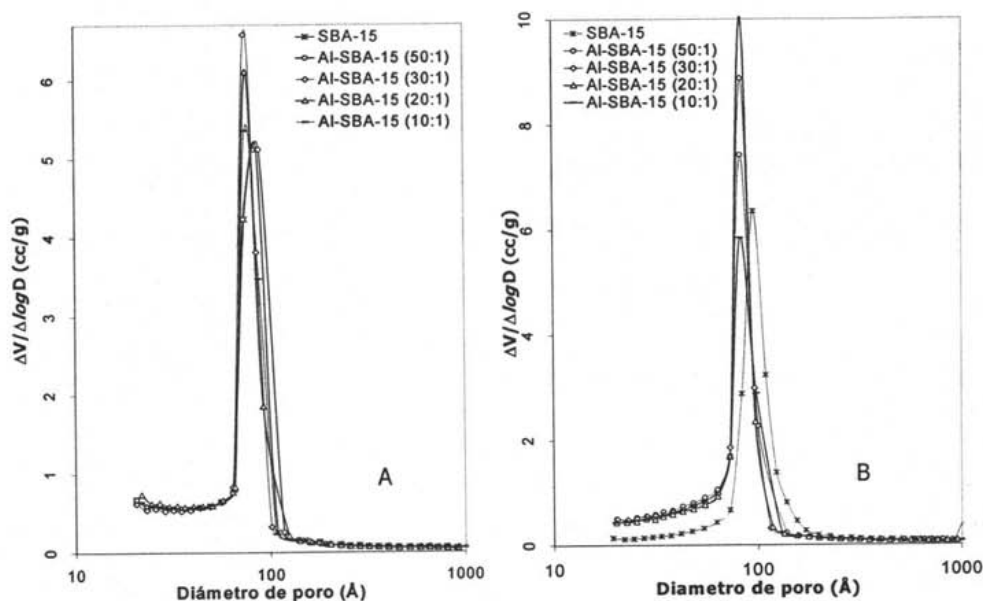
En la Figura 5.24 (A) se muestra el efecto de la impregnación de aluminio sobre las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los precursores Al-SBA-15. La forma de la isoterma en todos los casos se mantiene después de la incorporación de iones  $Al^{3+}$ , lo que indica que la estructura mesoporosa no se altera o modifica de alguna manera por la incorporación de aluminio. La isoterma con un mayor contenido de aluminio tiene un volumen de nitrógeno adsorbido menor.



El efecto del tratamiento hidrotérmico sobre las isothermas de adsorción de nitrógeno se muestra en las Figuras 5.24 (B) y 5.25. Se observa que todas las muestras tienen el mismo comportamiento: después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico la cantidad de nitrógeno adsorbido es ligeramente mayor. Este efecto puede deberse probablemente al aumento de espacios vacíos (porosidad) en las muestras tratadas con agua.



**Fig. 5.25.** Efecto del tratamiento hidrotérmico sobre las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los precursores Al-SBA-15.



**Fig. 5.26.** Efecto de la impregnación de aluminio sobre la distribución de volumen de poro para los precursores Al-SBA-15: (A) Precursores sin tratamiento hidrotérmico; (B) Precursores después del tratamiento hidrotérmico.

La distribución de volumen de poro para los materiales sin tratamiento, muestra una distribución muy homogénea con diámetros entre 74 y 75 Å (Figura 5.26). Después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico, se sigue observando esa homogeneidad en la distribución del volumen de poros, pero el diámetro de poro aumenta a 82-84 Å aproximadamente (Figura 5.27).

Así, se puede concluir que para todas las relaciones molares Si/Al estudiadas, el efecto de la incorporación de aluminio en la estructura mesoporosa es prácticamente el mismo antes y después del tratamiento hidrotérmico por 24 horas. Las muestras tratadas, presentan un pico más estrecho y con mayor intensidad que el de las muestras sin tratamiento hidrotérmico, aunado a un corrimiento a poros ligeramente más grandes.

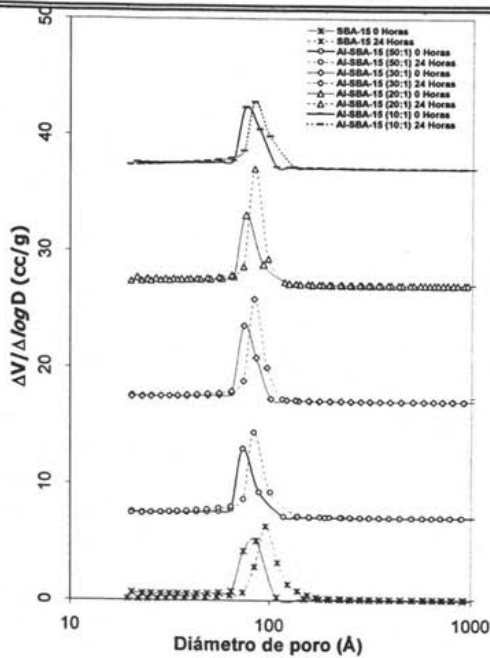
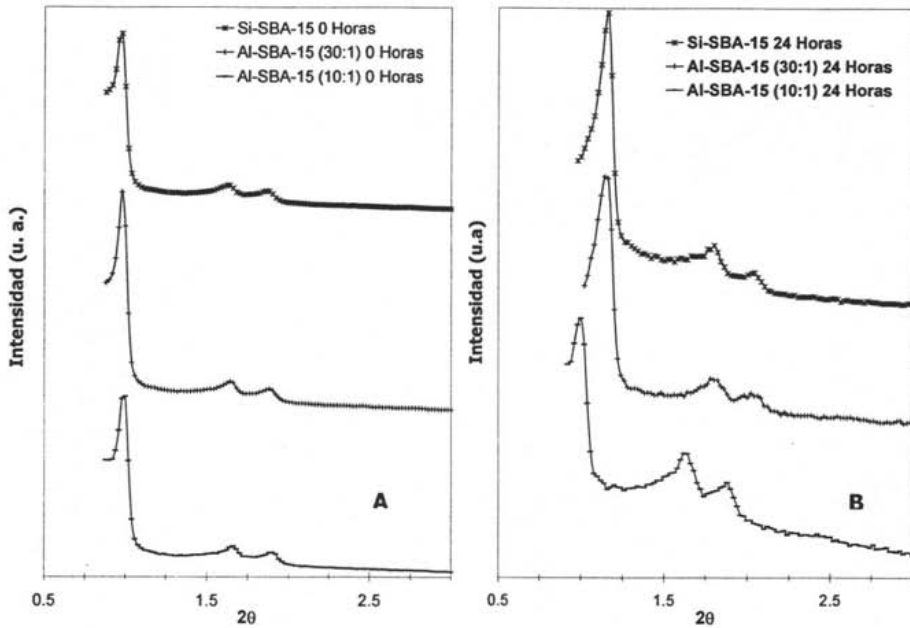


Fig. 5.27. Efecto del tratamiento hidrotérmico sobre la distribución de volumen de poro para los precursores Al-SBA-15

### 5.8.2. Difracción de Rayos X (DRX) de Ángulos Bajos

Las estructuras mesoporosas obtenidas, presentan tres picos característicos que corresponden a las reflexiones (100) entre  $1^\circ$  y  $1.5^\circ$  de la escala  $2\theta$ ; (110) y (200) entre  $1.5^\circ$  y  $2^\circ$  de la escala  $2\theta$ , asociados con una simetría hexagonal bidimensional  $p6mm$  (Figura 5.28). En este caso, el pico más intenso corresponde a la reflexión (100), por lo que el espacio interplanar  $a_0$  se puede calcular a partir de espacio interplanar  $d_{100}$  (Tabla 5.20).

Los materiales Al-SBA-15 son altamente ordenados, ya que presentan reflexiones correspondientes a los planos (110) y (200) que no se presentan con la misma intensidad en las muestras de MCM-41 y SBA-12. Estas reflexiones están bien definidas en todos los casos, lo que indica que se obtuvieron estructuras más ordenadas a tiempos de síntesis mayores; también es evidente que la incorporación de aluminio en la estructura no modifica de manera considerable el arreglo de la estructura mesoporosa.



**Fig. 5.28.** Efecto de la impregnación de aluminio sobre los patrones de Difracción de ángulos bajos para los precursores Al-SBA-15: (A) Muestras sin tratamiento hidrotérmico; (B) Muestras después del tratamiento hidrotérmico.

Después de tratar hidrotérmicamente las muestras por 24 horas, los patrones de difracción de todas las muestras siguen presentando los tres picos característicos (Figura 5.28), sin embargo, el pico característico presenta un ligero corrimiento hacia la derecha. Los picos asociados a las reflexiones (110) y (200) incrementan su intensidad. Se puede deducir una posible contracción de la estructura ordenada durante el tratamiento hidrotérmico.

El valor de los parámetros de celda de las muestras Al-SBA-15 sin tratamiento hidrotérmico se encuentran entre 88 y 90 Å. Los espesores de pared calculados para las muestras sin tratamiento hidrotérmico se encuentran entre los 27 y 30 Å (Tabla 5.20), lo que indica que al incorporar los iones  $Al^{3+}$  a la estructura mesopórsa el espesor de pared aumenta en un 1% aproximadamente. Las muestras tratadas hidrotérmicamente por 24 horas presentan espesores de pared entre los 2 y 20 Å.

En todos los casos es posible observar que el espesor de pared de las muestras con aluminio y tratadas hidrotérmicamente disminuye poco, lo que se acompaña con un ligero aumento del tamaño de los poros.

| Muestra        | Relación Si/Al | Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | Espacio interplanar (Å) | Parámetro de Celda (Å) | Diámetro de poro (Å) | Espesor de pared |
|----------------|----------------|--|-------------------------|------------------------|----------------------|------------------|
|                |                |  | $d_{100}$ (Å)           | $a_0$ (Å)              | $D_{PA}$ (Å)         | $\delta$ (Å)     |
| Si-SBA-15      | $\infty$       | 0                                      | 90.07                   | 104                    | 74                   | 30               |
|                |                | 24                                     | 76.09                   | 88                     | 96                   | 2                |
| Al-SBA-15 (30) | 30             | 0                                      | 90.07                   | 104                    | 74                   | 30               |
|                |                | 24                                     | 87.43                   | 101                    | 84                   | 17               |
| Al-SBA-15 (10) | 10             | 0                                      | 88.27                   | 102                    | 75                   | 27               |
|                |                | 24                                     | 88.27                   | 102                    | 82                   | 20               |

**Tabla 5.20.** Espesores de pared calculados para los precursores Al-SBA-15 antes y después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico.

### 5.8.3. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ( $^{29}\text{Si}$ MAS-RMN)

Los resultados de  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN de los precursores Al-SBA-15 se muestra en la Tabla 5.21 y en las Figuras 5.29 a 5.31.

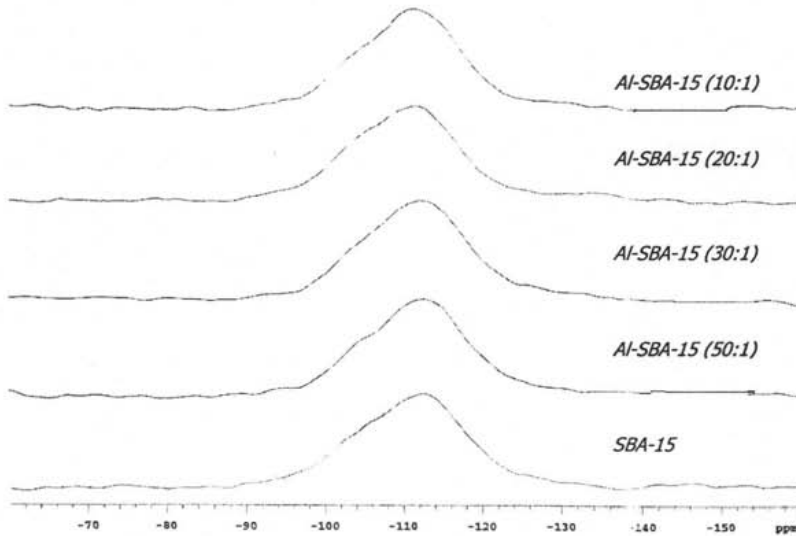
| Muestra        | Relación Si/Al | Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h) | $Q^3$ | $Q^4$ | $Q^3$ | $Q^4$ | $Q^4/Q^3$ |
|----------------|----------------|--|-------|-------|-------|-------|-----------|
|                |                |  | ppm   | ppm   | %     | %     |           |
| Si-SBA-15      | 0              | 0                                      | -104  | -113  | 39.5  | 60.5  | 1.5       |
|                |                | 24                                     | -105  | -114  | 31.3  | 68.7  | 2.2       |
| Al-SBA-15 (30) | 30             | 0                                      | -104  | -114  | 39.6  | 60.4  | 1.5       |
|                |                | 24                                     | -105  | -112  | 41.2  | 58.8  | 1.4       |
| Al-SBA-15 (10) | 10             | 0                                      | -104  | -112  | 37.6  | 62.4  | 1.7       |
|                |                | 24                                     | -104  | -113  | 34.5  | 65.5  | 1.9       |

**Tabla 5.21.** Resultados de  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN para los materiales Al-SBA-15.

La incorporación de  $\text{Al}^{3+}$  en la estructura del precursor Si-SBA-15 no presenta una variación significativa en los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN (Figura 5.30).

Las muestras tratadas por 24 horas en agua ebulviendo Si-SBA-15, Al-SBA-15 (30) y Al-SBA-15 (10) muestran un incremento en la señal  $Q^4$  y un aumento en la relación  $Q^4/Q^3$

(Tabla 5.21 y Figuras 5.30 y 5.31). Como consecuencia, hay una polimerización de las paredes de los poros formándose más especies  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  y por lo tanto, la muestra posee menos grupos  $\text{Si-OH}$  susceptibles para ser atacados por el agua del medio.



**Fig. 5.29.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN para los materiales SBA-15 con diferentes proporciones de Aluminio sin tratamiento hidrotérmico.

Al parecer en las muestras impregnadas con aluminio éste recubre las paredes de los poros provocando la aparición de una nueva señal de silico  $\text{Q}^3$  donde un átomo de silico esta rodeado por tres átomos de silico y un átomo de aluminio enlazados mediante puentes de oxígeno. Así se afirma que la adición de aluminio a la estructura mesoporosa mejora considerablemente la estabilidad hidrotérmica de este precursor , conservando en buena parte sus propiedades texturales.

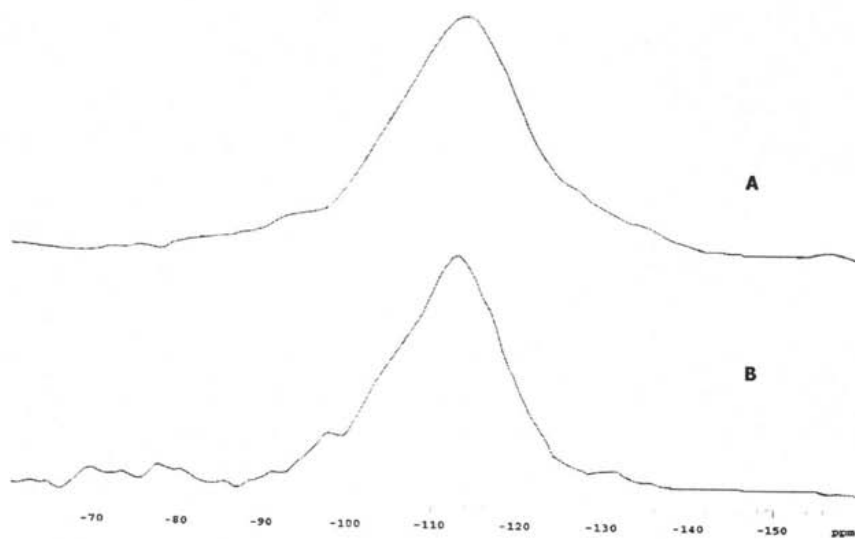


Fig. 5.30. Espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN de los precursores SBA-15 (30): (A) Sin tratamiento hidrotérmico (B) Después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico.

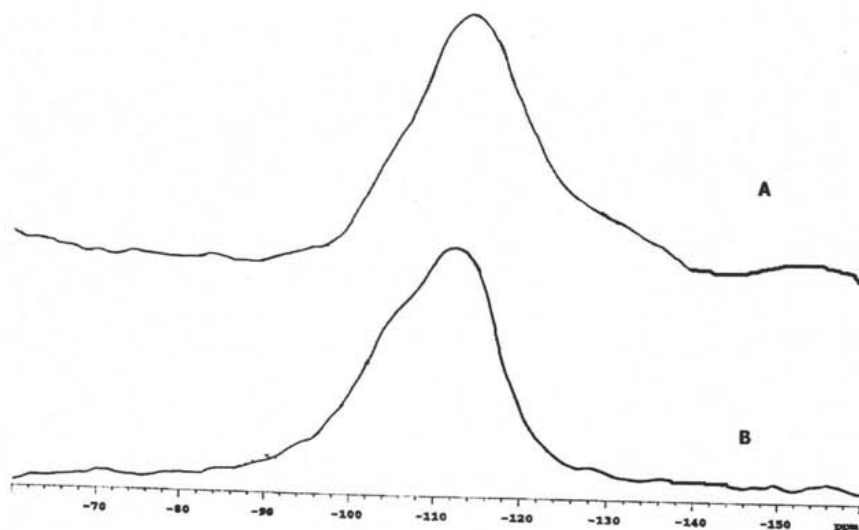


Fig. 5.31. Espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN de los precursores SBA-15 (10): (A) Sin tratamiento hidrotérmico (B) Después de 24 horas de tratamiento hidrotérmico.

---

**VI**

**CONCLUSIONES**

---



A partir de los resultados obtenidos mediante las técnicas de fisiorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos, microscopía electrónica de barrido, aunados a los de resonancia magnética nuclear se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- ♦ Se ha verificado que los materiales obtenidos en este trabajo corresponden a las estructuras de los materiales conocidos como Zeolita Y, MCM-41, SBA-11, SBA-12, SBA-15, SBA-16.
- ♦ Se realizó un estudio comparativo de la estabilidad hidrotérmica del soporte comercial Zeolita Y y los materiales mesoporosos ordenados MCM-41 y SBA. La Zeolita Y mostró una estabilidad hidrotérmica alta, ya que al incrementarse el tiempo del tratamiento hidrotérmico, la estructura cristalina y las propiedades texturales se conservaron prácticamente sin cambio. Los materiales mesoestructurados SBA y MCM-41 de sílice pura muestran poca estabilidad hidrotérmica en especial MCM-41 ya que su estructura se pierde después de tratarlas en agua a ebullición por 24 horas.
- ♦ Los resultados experimentales muestran que la alta estabilidad hidrotérmica de la Zeolita Y se puede relacionar con su estructura cristalina y composición química (aluminosilicato). Las sílicas mesoporosas ordenadas (MCM-41 y SBA) mostraron una estabilidad hidrotérmica significativamente menor que la Zeolita Y, lo que se puede deber a su estructura amorfa y a su composición química (sílice pura). La evaluación de la estabilidad hidrotérmica de diferentes sílicas mesoestructuradas permite relacionar la estabilidad hidrotérmica con el espesor de pared que tienen. Así, fue observado que el material menos estable MCM-41 tiene la pared de poro más delgada que otras muestras evaluadas. El tratamiento hidrotérmico con agua produce un incremento significativo del diámetro de poro de este material y lleva a la destrucción completa de la estructura. En el caso de materiales de la familia SBA, el espesor de pared de poro es más grueso que del MCM-41, por lo tanto estos materiales mantienen su ordenamiento de poros aún después del tratamiento hidrotérmico y el aumento correspondiente al diámetro de poro. Otro

factor importante que también influye en la estabilidad hidrotérmica de las sílicas mesoestructuradas, es la estructura de paredes de sílice, es decir, el grado de polimerización que se refleja en la proporción de Silicio del tipo Q<sup>4</sup>, los cuales no pueden ser atacados por el agua. Se observó que los materiales SBA preparados a mayor tiempo de síntesis resultan ser mejor estructurados y muestran mayor estabilidad hidrotérmica.

- ♦ La comparación de diferentes sílices mesoestructuradas mostró que los materiales que tienen mayor proporción de las especies de silicio del tipo Q<sup>3</sup> (silicio que tiene un grupo hidroxilo y se encuentra en la superficie) sufren mayores daños debido al tratamiento hidrotérmico. Este resultado está de acuerdo con la información bibliográfica donde se menciona que el efecto destructivo del agua esta relacionado con el ataque de las moléculas de agua sobre los grupos hidroxilo en la superficie de la sílice. Tomando en cuenta lo anterior, fueron preparados materiales SBA modificados con aluminio o titanio mediante el injertado químico. En este caso los protones de los grupos hidroxilo superficiales fueron sustituidos por los cationes de Al<sup>3+</sup> o Ti<sup>4+</sup>, lo que permitió mejorar significativamente la estabilidad hidrotérmica de los sólidos mesoestructurados con base en sílice.
- ♦ Los sólidos SBA-15 y SBA-16 modificados con aluminio presentaron una buena estabilidad hidrotérmica y estructural. La adición de pequeñas cantidades de aluminio en la superficie del material SBA (relaciones molares Si/Al entre 10 y 50) permitió obtener materiales mesoporosos con la estabilidad hidrotérmica similar a la observada en la muestra de referencia, Zeolita Y. El incremento en la cantidad de átomos de aluminio injertados en la superficie del material SBA-15 aumenta la estabilidad hidrotérmica y estructural del material. Por lo anterior, se puede concluir que los materiales SBA modificados con aluminio presentan el interés como soportes catalíticos promisorios para el uso a escala industrial.

---

---

# APÉNDICES

---

---

Apéndice A

**Cálculo de relaciones Si/Al y Ti/Al para realizar en injertado químico**

En este apartado se muestran los cálculos matemáticos para determinar la cantidad de  $AlCl_3$  y  $Ti(i-PrO)_4$  que se necesita para la preparación de los soportes con una relación Si/Al o Si/Ti = 10.

Cálculo de la relación molar Si/Al:

Para un gramo de sílice y una relación molar Si/Al = 10 tenemos:

$$1.0g \text{ Si-SBA}(\text{SiO}_2) \times \left( \frac{1\text{molSiO}_2}{60\text{gSiO}_2} \right) \times \left( \frac{1\text{molAl}}{10\text{molSiO}_2} \right) \times \left( \frac{1\text{molAlCl}_3}{1\text{molAl}} \right) \times \left( \frac{133.5\text{gAlCl}_3}{1\text{molAlCl}_3} \right) \times 0.4 = 0.089g$$

*0.089 g de  $AlCl_3$  en 100mL de etanol.*

Es decir, para preparar el soporte Al-SBA-16 (10:1) se necesitan 0.089g de  $AlCl_3$ , cantidad a la cual se le adicionará alcohol étlico absoluto hasta alcanzar el volumen de impregnación. La mezcla resultante se adiciona al precursor directamente y posteriormente se calcina.

Cálculo de la relación molar Si/Ti:

Para un gramo de sílice y una relación molar Si / Ti = 10 tenemos:

$$1.0g \text{ Si-SBA}(\text{SiO}_2) \times \left( \frac{1\text{molSiO}_2}{60\text{gSiO}_2} \right) \times \left( \frac{1\text{molTi}}{10\text{molesSiO}_2} \right) \times \left( \frac{1\text{molTi}(i-PrO)_4}{1\text{molTi}} \right) \times \left( \frac{284.26\text{gTi}(i-PrO)_4}{1\text{molTi}(i-PrO)_4} \right) \times \left( \frac{1\text{mL}}{0.955\text{gTi}(i-PrO)_4} \right) \times \left( \frac{100}{97} \right)$$

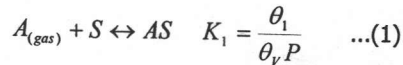
*= 0.5114 mL de  $Ti(i-PrO)_4$  \* 0.4 = 0.205 mL de  $Ti(i-PrO)_4$  en 100 mL de etanol.*

Para preparar el soporte Ti-SBA-16 (10:1) se necesitan 0.205 mL de  $Ti(i-PrO)_4$ , cantidad a la cual se le adicionará alcohol étlico absoluto hasta alcanzar el volumen de impregnación. La mezcla resultante se adiciona al precursor directamente y posteriormente se calcina.

Apéndice B

Desarrollo físico-matemático de la ecuación de BET

Se da por sentado que la primera etapa de la adsorción es:



**A:** Moléculas de A en fase gas.

**S :** Sitios libres en la superficie.

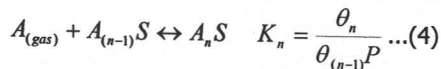
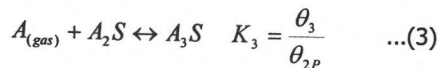
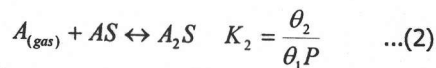
**K<sub>1</sub>:** Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

**θ<sub>1</sub>:** Fracción de superficie que tiene una molécula de A adsorbida.

**θ<sub>v</sub>:** Fracción de superficie que tiene sitios vacíos.

**P:** Presión del gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas.

Después, se considera que las moléculas adicionales se acomodaran una sobre otra para formar diversas capas múltiples. El proceso de adsorción en multicapas se interpreta como una secuencia de reacciones químicas, cada una con una constante de equilibrio apropiada:



**A<sub>n</sub>S:** Sitio S en la superficie que contiene "n" moléculas de A, una sobre otra.

**θ<sub>n</sub>:** Fracción de sitios en los que la pila de moléculas A tiene n capas.

**K<sub>n</sub>:** Constante de equilibrio de la formación de la capa n sobre la capa n-1 adsorbida.

## APÉNDICES

Cuando la segunda molécula de **A** se coloca sobre la primera, la interacción no puede ser muy diferente de la existente entre dos moléculas de **A** en el líquido. Esta suposición es válida para la segunda, tercera y las siguientes capas. Estos procesos de adsorción física, excepto el primero, se consideran equivalentes a la licuefacción, por lo que deben tener la misma constante de equilibrio, **K**, entonces tenemos que:

$$K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_n = K \quad \dots(5)$$

donde **K** es la constante de equilibrio del sistema  $A_{(gas)} \rightleftharpoons A_{(liquido)}$ , entonces:

$$K = \frac{1}{P_0} \quad \dots(6)$$

**P<sub>0</sub>**: Presión de saturación del gas adsorbato.

Al utilizar las condiciones de equilibrio, se pueden calcular los valores de las  $\theta_n$  con lo cual se tiene que:

$$\theta_1 = \theta_v KP \quad \dots(7)$$

$$\theta_2 = \theta_1 KP \quad \dots(8)$$

$$\theta_3 = \theta_2 KP \quad \dots(9)$$

$$\theta_n = \theta_{(n-1)} KP \quad \dots(10)$$

Combinando las ecuaciones (2) y (3), se puede ver que  $\theta_3 = \theta_1(KP)^2$ , repitiendo la operación hasta la "i"-ésima capa se obtiene que  $\theta_n = \theta_1(KP)^{n-1}$  y para cualquier capa tenemos que:

$$\theta_i = \theta_1(KP)^{i-1} \quad \dots(11)$$

Como la suma de todas las fracciones es igual a la unidad ( $1 = \theta_v + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots + \theta_n$ ), tenemos que:

$$1 = \theta_v + \theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n = \theta_v + \sum_{i=1}^n \theta_i = \theta_v + \theta_1 \sum_{i=1}^n (KP)^{i-1} \quad \dots(12)$$

$$1 = \theta_v + \theta_1(1 + (KP) + (KP)^2 + (KP)^3 + \dots) \quad \dots(13)$$

Si suponemos que el proceso prosigue indeterminadamente, se asume que  $i \rightarrow \infty$ , donde  $n$  es el número de capas, entonces tenemos una serie del tipo:

$$1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} x^{i-1} = \frac{1}{(1-x)} \quad \dots(14)$$

donde  $x = KP$ , por lo que la serie (13) se puede expresar como la forma simplificada de la suma (14):

$$1 = \theta_v + \frac{\theta_1}{1-KP} \quad \dots(15)$$

Considerando la condición de equilibrio dada por la ecuación (1), se puede ver que:

$$\theta_v = \frac{\theta_1}{K_1 P} \quad \dots(16)$$

y definiendo una nueva constante de equilibrio como:

$$C = \frac{K_1}{K} \quad \dots(17)$$

donde  $C$  es la constante de la ecuación de BET, cuyo sentido físico es la relación entre la interacción de la primera molécula de la superficie con las demás que se forman a continuación. Al introducir esta constante a la ecuación (15) obtenemos entonces la expresión:

$$1 = \theta_1 \left[ \frac{1}{CKP} + \frac{1}{1-KP} \right] \quad \dots(18)$$

A partir de la ecuación anterior podemos llegar a:

$$\theta_1 = \frac{CKP(1-KP)}{1+(C-1)KP} \quad \dots(19)$$

Introducimos ahora el número total de moléculas adsorbidas por unidad de masa del sólido ( $N$ ) y el número total de sitios en la superficie por unidad de masa del adsorbente ( $C_s$ ). Entonces,  $C_s\theta_1$  es el número de sitios por un gramo que contiene una molécula adsorbida,  $C_s\theta_2$  es el número de sitios que contienen dos moléculas, y así sucesivamente, tenemos que:

$$N = C_s(\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots) = C_s \sum_{i=1}^n i\theta_i \quad \dots(20)$$

De la ecuación (11), tenemos  $\theta_i = \theta_1(KP)^{i-1}$ , lo cual da a  $N$  la forma:

$$N = C_s\theta_1 \sum_{i=1}^n i(KP)^{i-1} = C_s\theta_1(1 + 2(KP) + 3(KP)^2 + 4(KP)^3 + \dots) \quad \dots(21)$$

De donde es evidente que la serie  $(1+2(KP)+3(KP)^2+4(KP)^3+\dots)$  es la primera derivada de la serie (14), esto es:

$$\frac{d}{dx}(1+x+x^2+x^3+\dots) = (1+2x+3x^2+\dots) \quad \dots(22)$$

o bien en forma reducida:

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{1}{(1-x)^2} \quad \dots(23)$$

Sustituyendo el resultado anterior en la ecuación (21), se obtiene:

$$N = \frac{C_s\theta_1}{(1-KP)^2} \quad \dots(24)$$

Si la superficie completa estuviera cubierta de una monocapa, entonces se adsorberían  $N_m$  moléculas;  $N_m = C_s$ ,



## APÉNDICES

---

$$N = \frac{N_m \theta_1}{(1 - KP)^2} \quad \dots(25)$$

Sustituyendo la ecuación (19) en la ecuación (25):

$$N = \frac{N_m CKP}{(1 - KP)(1 + (C - 1)KP)} \quad \dots(26)$$

La cantidad adsorbida generalmente se presenta como el volumen de gas adsorbido, medido a condiciones estándar de presión y temperatura (STP). El volumen es proporcional a  $N$ , de forma que:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{V_a}{V_m} \quad \dots(27)$$

o también:

$$V_a = \frac{V_m CKP}{(1 - KP)(1 + (C - 1)KP)} \quad \dots(28)$$

$V_a$  : Volumen adsorbido a condiciones STP.

$V_m$  : Volumen de nitrógeno que corresponde a la formación de una monocapa completa.

Finalmente sustituyendo la ecuación (6) en la expresión anterior, tenemos:

$$V_a = \frac{V_m CP}{(P_0 - P)(1 + (C - 1)(\frac{P}{P_0}))} \quad \dots(29)$$

La ecuación anterior es la expresión de la isoterma de BET.

Apéndice C

**Ecuaciones para calcular el parámetro de celda.**

Se ha definido el espacio Interplanar  $d_{hkl}$  como la distancia perpendicular entre un par de planos adyacentes en una sección del cristal, este espacio se evalúa a partir de la ley de Bragg.

Las ecuaciones (30) y (31) del capítulo 4 se pueden simplificar conociendo los índices de Miller correspondientes a un difractograma. Por ejemplo, para una celda unitaria cúbica con un espacio interplanar  $d_{200}$  los índices de Miller son  $h=2$ ,  $k=0$  y  $l=0$  y la ecuación (31) se reduce a:

$$\frac{1}{d_{200}^2} = \frac{2^2 + 0^2 + 0^2}{a^2} \Rightarrow \frac{1}{d_{200}} = \frac{4}{a^2} \Rightarrow a^2 = 4d_{200}^2 \Rightarrow a = 2d_{200} \quad \dots(33)$$

Entonces, a partir de la ecuación (33) es posible evaluar el parámetro de celda conociendo el espacio interplanar  $d_{200}$ .

En el caso un arreglo hexagonal con índices de Miller  $h=2$ ,  $k=0$  y  $l=0$  y al sustituirlos en la ecuación (30):

$$\frac{1}{d_{200}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{2^2 + 0^2 + 0^2}{a^2} \right) + \frac{1}{0^2} = \frac{16}{3a^2} \Rightarrow \frac{1}{d_{200}^2} = \frac{16}{3a^2} \Rightarrow a^2 = \frac{16}{3} d_{200}^2 \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} d_{200} \dots(42)$$

Los espesores de pared se calculan a partir de los parámetros de celda y diámetro de poro (adsorción BJH en el caso de los materiales SBA y desorción BJH para MCM-41) con las ecuaciones:

- Para los precursores SBA-12, SBA-15 y MCM-41:

$$\delta = a - D_{PA} \quad \dots(48)$$

- Para los precursores SBA-11 y SBA-16:

$$\delta = \frac{\sqrt{3}}{2} a - D_{PA} \quad \dots(49)$$

---

---

# BIBLIOGRAFÍA

---

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] M. Seoanez Calvo, Et. Al., Ingeniería del Medio Ambiente Aplicada al Medio Natural: La contaminación del Medio Ambiente Natural Continental: Aire, Aguas, Suelos, Vegetación y Fauna. Tecnologías de Identificación, Lucha y Corrección, Ediciones Mundi-Prensa coedición de Análisis y Trabajos Prospectivos. España 1998.
- [2] B. A. Jiménez Cisneros, La Contaminación Ambiental en México: Causas Efectos y Tecnología apropiada, 1ª Edición; Colegio de ingenieros Ambientales de México, Instituto de Ingeniería UNAM, Federación Mexicana de Ingenieros Sanitarios y Ciencia Ambiental A.C., Noriega-Limunsa Editores. México, 2001.
- [3] K. G. Knudsen, B. H. Cooper & H. Topsoe; Appl. Catal. A: General, 189 (1999) 205
- [4] G. Mestl, T. Srinivasan; Catal. Rev.- Sci. Eng., 40 (1998) 451-570
- [5] S. Yoshinaka, K. Segawa; Catal. Today, 45 (1998) 293
- [6] C. Phopal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa; Catal. Today, 39 (1997) 21-23
- [7] K. Segawa, K. Takahashi, S. Satoh; Catal. Today, 63 (2000) 123
- [8] R. Shafi, G. J. Hutchings; Catal. Today, 59 (2000) 423
- [9] M. Yumoto, K. Usui, K. Watanabe, K. Idei, H. Yamazaki; Catal. Today, 35 (1997) 45-50.
- [10] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon; J. Chem. Soc., 32 (1994) 1387-1388
- [11] H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hirashi, A. Nishijima; J. Catal., 110 (1988) 275-284.
- [12] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature, 359 (1992) 710
- [13] J. S. Beck, J. C. Vartuli, J. Curr. Op. Sol. St. Mat. Sci., 1 (1996) 76-87
- [14] J. Reyes Cabrera; Desarrollo de catalizadores de HDS: NiMo soportado en TiO<sub>2</sub>-MCM-41 incorporado en la matriz de alumina, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, 2002.
- [15] L. Y. Lizama Hoth, Síntesis y caracterización de nuevos materiales Al-SBA para catalizadores de hidrotreamiento, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, México D.F., 2003.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [16] J. C. Amezcua Kosterlitz, Desarrollo de nuevos materiales SBA modificados con Titanio para catalizadores de HDS, Tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Química, México D.F. 2003.
- [17] V. G. Cruz Cuervo, Estudio del Efecto de Contenido de Magnesio sobre la selectividad de catalizadores Mo y Ni-Mo soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  en la conversión de ciclohexeno, Tesis de Licenciatura, Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas; Poza Rica Veracruz 1998.
- [18] A. Vian Orduño, Introducción a la Química Industrial, 2ª Edición, Reverté S.A., Barcelona España, 1994.
- [19] C. Martin, V. Rives, S. Danyanova & Spojakina, *Reac. Kinet. Catal. Letter*, 54 #1 (1995) 203-208.
- [20] J. C. Vartulli, K. D. Schmitt, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 84 (1994) 53-59.
- [21] A. Carmona, M. Fornez, T. Navarro, *Journal of Catalysis*, (1994) 569-574
- [22] C. G. Bruce; *Catalytic Chemistry*, Wiley Series in Chemical Engineering. New York, 1992.
- [23] K. Othmer, *Enciclopedia temática de química*, México: Ciencia y Técnica 1998.
- [24] R. K. Iler, *The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1979
- [25] J. Weitkamp, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 175-188
- [26] J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, VCH Publishers Inc., New York USA, 1996.
- [27] O. Franke, J. Rathousky, Et. Al., *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 91 (1995) 309-318.
- [28] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky; *J. Am. Chem. Soc*, 120 (1998) 6024-6036.
- [29] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, B. Chmelka, G. Stucky, *Science*, 279 (1998) 542-552.
- [30] P. S. Bermudez, Desarrollo de soportes para catalizadores de HDT, MCM-41 modificado con  $\text{TiO}_2$  vía post-sintética, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química; 2002.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [31] N. A. Oropeza García, Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, 1998.
- [32] I. Montes Rodríguez, Estudio del efecto de contenido de titanía en el comportamiento de catalizadores de hidrosulfuración NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, México D.F., 2002.
- [33] H. S. Fogler, Elementos de ingeniería de las reacciones químicas, 3ª Edición, Pearson Education. México, 2001.
- [34] J.M. Smith; Ingeniería de la Cinética Química, 1ª Edición en español, Compañía Editorial Continental S.A. de C.V., México 1993.
- [35] D. A. Solís Casados, Síntesis y caracterización de catalizadores Ni-Mo-HNaY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tesis de Doctorado (Ingeniería Química), U.N.A.M., Facultad de Química, México D.F. 2003.
- [36] M. A. Calderón de Anda, Desarrollo de catalizadores de HDS soportados sobre materiales Mesoporosos tipo MCM-41, Tesis de Maestría (Procesos), U.N.A.M., Facultad de Química, México D.F. 2001.
- [37] G. Leofanti, M. Padoran, B. Tozzola, B. Venturelli, *Cat. Today*, 41 (1998) 207-219.
- [38] Definitions, terminology and symbols in colloid and surface science, parte 2.
- [39] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, surface Area and Porosity*, Academic Press, London & New York, 1967.
- [40] S. Brunauer, P. H. Emmett, & E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, (1938). 309-319.
- [41] Operator's Manual, ASAP 2000; Micromeritics, 1993.
- [42] E. P. Barrett, L. G. Joyner & P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [43] L. G. Joyner, E. P. Barrett & R. Skold; *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 3155-3158.
- [44] Series Científicas, Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores Vol. 2, editado por el IMP; México DF, 1986.
- [45] L. V. Azaroff, R. Kaplov, N. Kato, A. J. Wilson, R. Young, "X-ray Diffraction", Mc Graw Hill Book Co., New York, E.U.A., 1974.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [46] B. E. Barren, X-ray diffraction , Addison Wesley Pub. Co., Reading Mass, E.U.A., 1969.
- [47] A. R. West, Basic solid state Chemistry, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons Ltd.; New York 2001.
- [48] H. H. Willard, L. L. Merrit, J. A. Dean, F. A. Settle, Métodos instrumentales de análisis; CECSA, México D.F., 1996.
- [49] D. A. Skoog, F. James, A. Nieman, Principios de análisis instrumental, 5<sup>a</sup> Ed., Mc Graw Hill, España, 2001.
- [50] R. Á. Barrio Paredes, Formación de imágenes en el microscopio electrónico, UNAM, 1982.
- [51] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samonson, G. Engelhardt & A. R. Grimmer, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 4889-4893.