



FACULTAD DE CIENCIAS  
Departamento de Química Física Aplicada



Grupo de Tamices Moleculares (GTM)  
INSTITUTO DE CATÁLISIS Y PETROLEOQUÍMICA  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**“Una aproximación vibracional al estudio *in situ* de los procesos de síntesis de tamices moleculares: obtención de sílice mesoporosa y de aluminosilicatos mesoporosos a partir de precursores de zeolitas”**

Director  
Dr. Carlos Márquez Álvarez

Memoria para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas

Maria Teresa Sánchez Muñoz  
Madrid 2008



|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. INTRODUCCIÓN</b>  |           |
| <b>1.1 Zeolitas</b>   | <b>7</b>  |
| 1.1.1. <i>Estructura</i>  | 8         |
| 1.1.2. <i>Síntesis</i>  | 12        |
| 1.1.2.1. Síntesis en medio básico (OH <sup>-</sup> )  | 16        |
| 1.1.2.2. Síntesis en medio fluoruro (F <sup>-</sup> )   | 16        |
| 1.1.3. <i>Aplicaciones de las zeolitas</i>  | 17        |
| <br>  |           |
| <b>1.2 Silicatos y aluminosilicatos mesoporosos ordenados</b>   | <b>21</b> |
| 1.2.1. <i>Surfactantes</i>  | 22        |
| 1.2.2. <i>Síntesis</i>  | 25        |
| 1.2.3. <i>Estructura</i>  | 27        |
| 1.2.4. <i>Aplicaciones</i>  | 29        |
| <br>  |           |
| <b>1.3 Mecanismos de síntesis de tamices moleculares</b>  |           |
| 1.3.1. <i>Procesos sol-gel de síntesis de silicatos</i>   | 34        |
| 1.3.1.1. Mecanismos de reacción en medio básico   | 34        |
| 1.3.1.2. Mecanismos de reacción en medio ácido  | 36        |
| 1.3.2. <i>Técnicas in situ para el estudio de mecanismos de síntesis de zeolitas y aluminosilicatos mesoestructurados</i> | 39        |
| 1.3.2.1. Difracción, dispersión y adsorción de rayos X  | 40        |
| 1.3.2.2. Resonancia magnética nuclear   | 41        |
| 1.3.2.3. Calorimetría   | 42        |
| 1.3.2.4. Espectroscopía FTIR-ATR  | 42        |
| <br>  |           |
| <b>2. OBJETIVOS</b>   | <b>53</b> |
| <br>  |           |
| <b>3. EXPERIMENTAL</b>  | <b>59</b> |
| 3.1. <b>Reactivos empleados</b>   | <b>59</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>3.2. Estudios <i>in situ</i> por espectroscopía FTIR</b>                                       | <b>60</b> |
| 3.2.1. <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i>                        | 60        |
| 3.2.2. <i>Técnica de reflexión total atenuada (ATR)</i>   | 62        |
| 3.2.2.1. Principio de la técnica ATR  | 63        |
| 3.2.2.2. Accesorio ATR  | 64        |
| 3.2.2.3. Materiales utilizados como IRE   | 65        |
| 3.2.3. <i>Celda FTIR-ATR</i>  | 66        |
| 3.2.4. <i>Hidrólisis y condensación de tetraetilortosilicato en disolución acuosa</i>             | 68        |
| 3.2.4.1. Reacción en medio básico   | 68        |
| 3.2.4.2. Reacción en medio ácido  | 69        |
| a) <i>Hidrólisis y condensación del tetraetilortosilicato catalizado por HCl</i>                  | 69        |
| b) <i>Hidrólisis y condensación del tetraetilortosilicato catalizado por HNO<sub>3</sub></i>      | 69        |
| 3.2.5. <i>Síntesis de sílice MCM-41</i> .....   | 70        |
| 3.2.5.1. Sistema tetraetilortosilicato-bromuro de cetiltrimetilamonio                             | 70        |
| 3.2.5.2. Sistema sílice coloidal-bromuro de cetiltrimetilamonio                                   | 70        |
| 3.2.6. <i>Síntesis de sílice SBA-15</i>   | 71        |
| 3.2.6.1. Caracterización de Pluronic PE10400 en disolución acuosa                                 | 71        |
| 3.2.6.2. Sistema tetraetilortosilicato-Pluronic PE10400   | 72        |
| 3.2.7. <i>Síntesis de precursores de zeolita ZSM-5 coloidal</i>                                   | 73        |
| <br>  |           |
| <b>3.3. Síntesis de aluminosilicatos mesoporosos ordenados a partir de precursores de zeolita</b> | <b>73</b> |
| 3.3.1. <i>Síntesis en medio básico</i>  | 74        |
| 3.3.2. <i>Síntesis en medio ácido</i>   | 75        |
| 3.3.2.1. Síntesis de aluminosilicatos mesoestructurados a partir de geles de zeolita Beta         | 76        |
| 3.3.2.2. Síntesis de aluminosilicatos a partir de geles de zeolita ZSM-5                          | 76        |
| 3.3.3. <i>Calcinación</i>   | 77        |

|             |  |            |
|-------------|--|------------|
| <b>3.4.</b> | <b>Técnicas de caracterización</b>   | <b>78</b>  |
| 3.4.1.      | <i>Análisis elemental (ICP-OES)</i>  | 78         |
| 3.4.2.      | <i>Difracción de rayos X</i>   | 79         |
| 3.4.3.      | <i>Adsorción de nitrógeno</i>  | 81         |
| 3.4.4.      | <i>Análisis termogravimétrico</i>  | 83         |
| 3.4.5.      | <i>Análisis estructural por espectroscopía FTIR</i>                            | 84         |
| 3.4.6.      | <i>Determinación de la acidez por espectroscopía FTIR</i>                      | 85         |
| 3.4.6.1.    | Adsorción de piridina  | 86         |
| 3.4.6.2.    | Adsorción de propeno, CO y NH <sub>3</sub>                                     | 86         |
|             | a) <i>Adsorción de propeno</i>   | 87         |
|             | b) <i>Adsorción de NH<sub>3</sub></i>  | 88         |
|             | c) <i>Adsorción de CO</i>  | 89         |
| 3.4.7.      | <i>Dispersión dinámica de luz (DLS)</i>  | 89         |
| 3.4.8.      | <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>                                | 91         |
| <b>3.5.</b> | <b>Preparación de catalizadores de Pt-soportados</b>                           |            |
| <b>3.6.</b> | <b>Ensayos de actividad catalítica</b>   | <b>92</b>  |
| 3.6.1.      | <i>Isomerización de m-xileno</i>   | 93         |
| 3.6.2.      | <i>Hidroisomerización de n-hexano</i>  | 95         |
| <b>4.</b>   | <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>  | <b>103</b> |
| <b>4.1.</b> | <b>Sílice mesoporosa</b>   | <b>103</b> |
| 4.1.1.      | <i>Hidrólisis y condensación de tetraetilortosilicato en disolución acuosa</i> | 104        |
|             | 4.1.1.1. <i>Reacción en medio básico</i>                                       | 105        |
|             | 4.1.1.2. <i>Reacción en medio ácido</i>  | 109        |
| 4.1.2.      | <i>Síntesis de sílice MCM-41</i>   | 112        |
|             | 4.1.2.1. <i>Sistema tetraetilortosilicato-bromuro de cetiltrimetilamonio</i>   | 112        |
|             | 4.1.2.2. <i>Sistema sílice coloidal-bromuro de cetiltrimetilamonio</i>         | 119        |
| 4.1.3.      | <i>Síntesis de sílice SBA-15</i>   | 125        |
|             | 4.1.3.1. <i>Caracterización de pluronic PE10400 en disolución acuosa</i>       | 126        |

|   |     |
|---|-----|
| 4.1.3.2. Sistema tetraetilortosilicato- pluronic<br>PE10400 | 131 |
|---|-----|

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.2. Aluminosilicatos mesoporosos</b> | <b>137</b> |
|--|------------|

|  |     |
|--|-----|
| 4.2.1. <i>Uso de precursores de zeolita ZSM-5 en medio básico</i>        | 138 |
| 4.2.1.1. Síntesis  | 138 |
| 4.2.1.2. Caracterización estructural y textural de los aluminosilicatos  | 140 |
| 4.2.1.3. Determinación de las propiedades ácidas                         |     |
| a) <i>Adsorción de piridina</i>  | 147 |
| b) <i>Caracterización de grupos hidroxilo</i>                            | 150 |
| c) <i>Adsorción de propeno</i>   | 151 |
| d) <i>Adsorción de CO</i>  | 154 |
| e) <i>Adsorción de NH<sub>3</sub></i>                                    | 156 |
| 4.2.1.4. Caracterización de las disoluciones precursoras                 | 167 |
| a) <i>FTIR-ATR</i>   | 167 |
| b) <i>DLS</i>  | 172 |
| 4.2.1.5. Actividad catalítica  | 174 |
| a) <i>Isomerización de m-xileno</i>                                      | 174 |
| b) <i>Hidroisomerización de n-hexano</i>                                 | 176 |
| 4.2.2. <i>Uso de precursores de zeolita en medio fluoruro</i>            |     |
| 4.2.2.1. Uso de precursores de zeolita Beta                              | 179 |
| a) <i>Síntesis</i>   | 179 |
| b) <i>Caracterización estructural y textural de los aluminosilicatos</i> | 182 |
| 4.2.2.2. Uso de precursores de zeolita ZSM-5                             | 186 |
| a) <i>Síntesis</i>   | 186 |
| b) <i>Caracterización estructural y textural de los aluminosilicatos</i> | 189 |

|                        |            |
|------------------------|------------|
| <b>5. CONCLUSIONES</b> | <b>201</b> |
|------------------------|------------|



# INTRODUCCIÓN

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Zeolitas

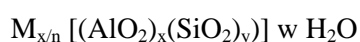
La historia de las zeolitas comienza en 1756 cuando el mineralogista Suizo Alex Fredrick Cronsted descubrió la primera zeolita mineral: la Estilbita<sup>1</sup>. Cronstedt describió a las zeolitas como una nueva clase de minerales que consistían en aluminosilicatos hidratados. El término zeolita deriva de las dos palabras griegas Zeo (hervir) y Lithos (piedra), ya que estos minerales presentaban la particular propiedad de “hervir” cuando eran calentados a la llama. En 1925, Weigel y Steinhoff comprobaron que las zeolitas poseían propiedades de adsorción selectiva de sustancias, pero fue McBain, en 1932, quien introdujo el término de tamiz molecular para definir a estos materiales sólidos porosos que actúan como tamices en una escala molecular<sup>2</sup>. Sin embargo, habría que esperar hasta 1948 para que Barrer publicara la primera síntesis completa de una zeolita, con una estructura análoga a la que presenta la zeolita natural Mordenita. Un principal avance en la síntesis de zeolitas tuvo lugar en la década de los 60. Barrer y Denny, describieron el efecto que provocaba en la síntesis de estos materiales la introducción de moléculas orgánicas como cationes de amonio cuaternario<sup>3</sup>. Desde la aparición de la primera zeolita sintética, los trabajos de investigación han crecido exponencialmente y 176 estructuras sintéticas son conocidas en la actualidad, incluyendo tanto zeolitas propiamente dichas (aluminosilicatos) como diversos zeotipos, materiales en los que el Al y/o Si están reemplazados total o parcialmente por otros elementos<sup>4</sup>. Las aplicaciones de las zeolitas, tanto naturales como sintéticas, hacen uso de una o más propiedades químicas, que son función de la estructura del cristal y la composición catiónica. Estas aplicaciones



incluyen el intercambio de iones, adsorción o deshidratación y rehidratación. La razón por la que son utilizadas con tanto éxito en catálisis, reside en algunas características que presentan las zeolitas, como altas áreas superficiales, capacidad de adsorción y centros activos que se encuentran en la red del material, que dan lugar a que promuevan numerosas reacciones orgánicas, entre las que pueden destacar por su importancia industrial los procesos de refinado del petróleo y petroquímica, así como procesos de síntesis de productos de alto valor añadido<sup>5,6</sup>. Una propiedad no menos importante de las zeolitas por lo que se emplean en el mundo de la catálisis heterogénea se debe al tamaño de sus poros y cavidades y a la morfología que estos canales presentan, lo cual controla el acceso de reactivos y productos, ejerciendo así, una influencia estérica en la reacción.

### **1.1.1. Estructura**

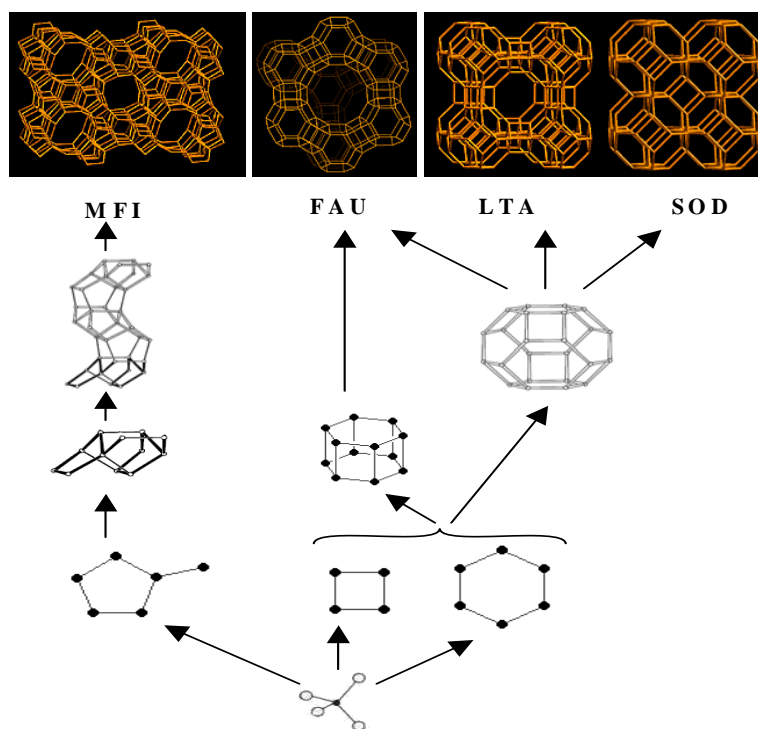
Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con una estructura tridimensional formada por unidades tetraédricas  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ), que están unidas entre sí compartiendo los 4 átomos de oxígeno de los vértices del tetraedro, dando lugar a poros y cavidades uniformes de dimensiones moleculares<sup>7</sup>. La fórmula estructural de una zeolita, basada en la celda unidad – la menor unidad estructural- se puede representar como<sup>8</sup>:



donde  $n$  es la valencia de los cationes  $M$ , que suelen pertenecer al grupo I o II. Estos cationes se encuentran contenidos dentro de los canales y cavidades de las zeolitas para compensar la carga negativa que se genera cuando los átomos de  $Al$  (trivalente) sustituyen a los átomos de  $Si$

(tetraivalente) en la unidad tetraédrica  $TO_4$ . Los subíndices  $x$  e  $y$  representan el número total de tetraedros por celda unidad y  $w$  es el número de moléculas de agua por celda unidad.

Las unidades básicas para construir la estructura zeolítica son siempre tetraedros  $TO_4$ , que constituyen las unidades primarias. La unión de un pequeño número de tetraedros genera las unidades secundarias de construcción (SBU, de su acrónimo en inglés), que pueden ser, entre otras, anillos formados por entre 3 y 14 tetraedros, dobles anillos, o incluso, estructuras poliédricas. La estructura final viene determinada por el modo en el que se enlazan las SBU entre sí (Figura 1. 1).

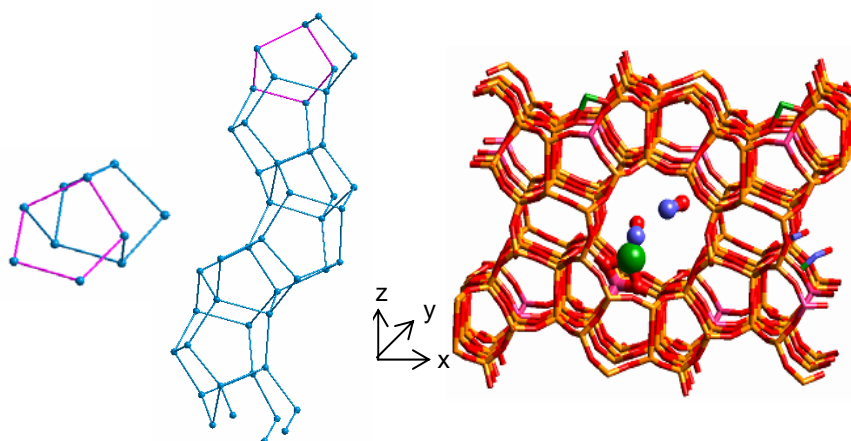


**Figura 1. 1. Procesos de construcción de materiales zeolíticos a partir de las unidades primarias y secundarias de construcción**

Las zeolitas contienen poros de tamaño uniforme que están comprendidos en un intervalo de 0.3 a 1.2 nm (3-12 Å). Se pueden clasificar en función del número de tetraedros que componen el anillo de mayor tamaño que da acceso a los poros de la zeolita, como zeolitas de poro pequeño, con anillos de hasta 8 miembros (unidades  $TO_4$ ) con diámetros libres máximos comprendidos entre 0.30 y 0.45 nm, zeolitas de poro medio, que contienen anillos de 10 miembros, con diámetros en el rango de 0.45-0.60 nm, zeolitas de poro grande, con anillos de 12 miembros y diámetros que se encuentran en el intervalo comprendido entre 0.6 y 0.8 nm, y zeolitas de poro ultragrande, con anillos de más de 12 miembros y diámetros comprendidos entre 0.7 y 1 nm, como es el caso de la UTD-1, que contiene anillos de 14 miembros<sup>9</sup>. Las zeolitas están comprendidas dentro de los tamices moleculares microporosos, que de acuerdo con la definición de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), son materiales que poseen poros de tamaño menores a 2 nm.

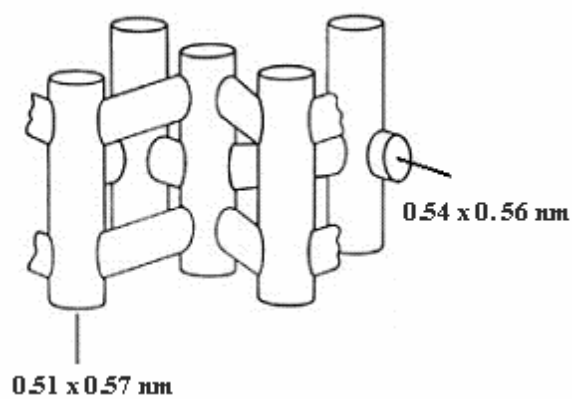
Un ejemplo de zeolita de tamaño de poro medio lo constituye la zeolita ZSM-5. Fue sintetizada por la compañía americana Mobil Oil en 1972<sup>10</sup>. La red de zeolita ZSM-5 está constituida por la unión de SBU pentasil (Figura 1. 2, izquierda). Estas unidades pentasil forman cadenas, cuya representación se puede ver en la Figura 1. 2 (centro).

Las cadenas que forman imágenes especulares se conectan a través de puentes de oxígeno para formar láminas onduladas con anillos de 10 miembros. Las láminas se unen por puentes de oxígeno para generar la estructura tridimensional (Figura 1. 2, derecha). Las láminas adyacentes están relacionadas unas con otras por un centro de inversión, lo cual provoca canales constituidos por anillos de 10 miembros paralelos a las ondulaciones (eje y) y canales sinusoidales constituidos por anillos de 10 miembros perpendiculares a las laminas (eje x). Por tanto, su estructura



**Figura 1. 2. Estructura de la zeolita sintética ZSM-5 en la dirección [010], a lo largo de los canales rectos.**

(Figura 1. 3) presenta un sistema de canales con abertura elíptica de  $0.51 \times 0.57$  nm interconectados en zig-zag por canales de sección transversal circular de aproximadamente  $0.54$  nm de diámetro, por lo que se engloba en las zeolitas de poro medio<sup>11</sup>.

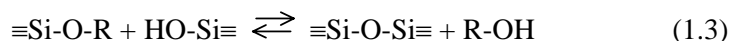
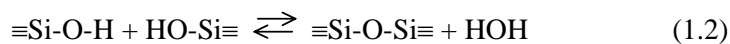
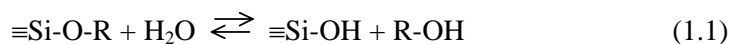


**Figura 1. 3. Sistema de canales de la zeolita ZSM-5.**

La zeolita ZSM-5 es utilizada como catalizador en la industria del petróleo para la conversión de hidrocarburos. Un ejemplo lo constituye la reacción de isomerización de meta-xileno a para-xileno, que catalizan los centros ácidos de la zeolita. La selectividad de forma juega un papel importante para la producción del isómero para de forma selectiva frente al orto. El para-xileno tiene una forma que le permite difundir rápidamente a través de los canales de la zeolita ZSM-5, mientras que los otros isómeros emplean más tiempo en pasar a través de la estructura de la zeolita, por lo que aumenta la probabilidad de convertirse en su isómero para-xileno.

### **1.1.2. Síntesis**

La síntesis convencional de zeolitas se desarrolla mediante el método sol-gel. El proceso sol-gel incluye la transición de un sistema desde el estado sol, que es una suspensión de partículas coloidales – de tamaño comprendido entre 1-1000 nm- en un líquido hacia una fase sólida gel. Los precursores utilizados en los procesos sol-gel pueden ser alcóxidos metálicos entre otros<sup>12</sup>. Las ecuaciones 1.1-1.3 indican la secuencia de reacciones sol-gel que tienen lugar cuando se utiliza un alcoxisilano como precursor, las cuales consisten en una hidrólisis (1.1) y en una condensación (ambas reversibles), que puede producir agua (1.2) o alcohol (1.3)<sup>13</sup>:



En la síntesis de zeolitas, la mezcla del gel suele contener la fuente de silicio y aluminio, un agente mineralizante, que pueden ser los iones

hidróxido (OH<sup>-</sup>), por lo que la síntesis se desarrolla a pH básico, generalmente mayor de 12, ya que la solubilidad de las especies de Si y Al es mayor, o los iones fluoruro (F<sup>-</sup>), por lo que la síntesis tendría lugar a pH más moderado, entre 7 y 9 aproximadamente<sup>14</sup>. También pueden estar presentes en la mezcla de reacción cationes orgánicos, normalmente sales de amonio cuaternario que actúan como agentes directores de estructura (ADE). Todos estos reactivos se mezclan en una disolución acuosa, que se introduce en autoclaves y es sometida a tratamientos térmicos (etapa hidrotermal) a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C, a la presión generada por el propio sistema (presión autógena). La cristalización de la zeolita tiene lugar después de un *periodo de inducción*, en el cual ocurre la etapa de nucleación. Durante el periodo de inducción, el gel y las especies en disolución sufren cambios constantes entre monómeros y *clusters*, por lo que se produce una constante aparición y desaparición de núcleos a través de los procesos de hidrólisis y condensación citados anteriormente (ecuaciones 1.1-1.3). En ese momento, tienen lugar reacciones de equilibrio entre especies silicato y aluminosilicato, conduciendo así a una redistribución de especies y a un reparto de los componentes de reacción entre las fases sólida y líquida, alcanzando un equilibrio entre ambas (Figura 1. 4). Los cationes orgánicos incorporados en la mezcla de gel actúan como ADE, es decir, juegan un papel de plantilla, acomodándose alrededor de ellos las especies oligoméricas silicato y aluminosilicato, que darán lugar a la estructura zeolítica deseada. En este momento, la composición química es la misma que la de la zeolita que se produzca posteriormente, pero existe una carencia de organización periódica que daría lugar a un patrón amorfo en el difractograma de rayos X. Sin embargo, los elementos tienen un orden local que presenta propiedades físicas y químicas asociadas con el producto cristalino final. Este proceso continúa hasta que el tamaño y número de dichos *clusters* es lo suficientemente grande como para ser estables en la disolución y por tanto, empiezan a crecer. Entonces, se

## Introducción

forman núcleos de diferentes dimensiones (dependiendo de la estructura de la zeolita final), dando lugar a la etapa de cristalización. La aparición de un núcleo viable que pueda crecer dando lugar a los cristales de zeolita depende del tamaño que pueda alcanzar un pequeño agregado de las especies precursoras, denominado radio crítico. A partir de este valor el

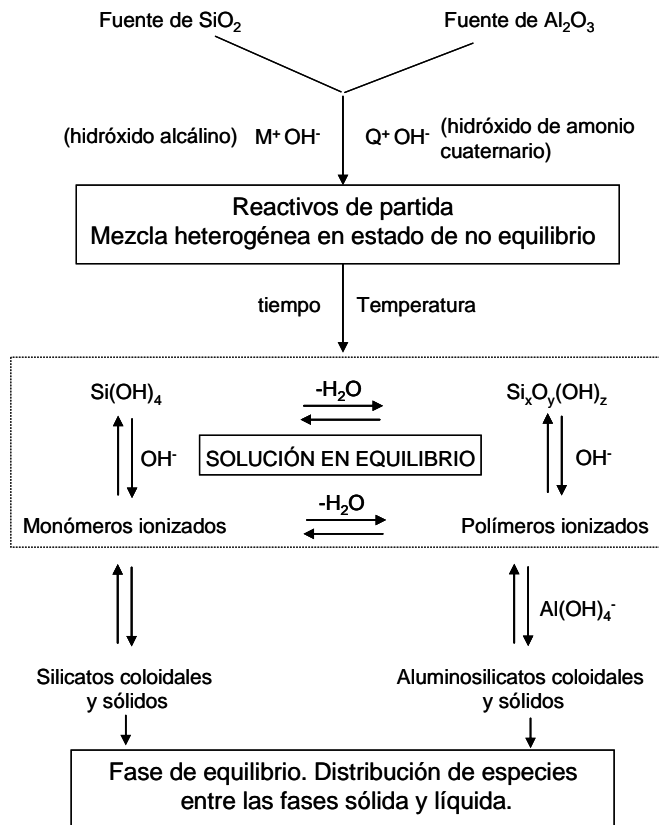
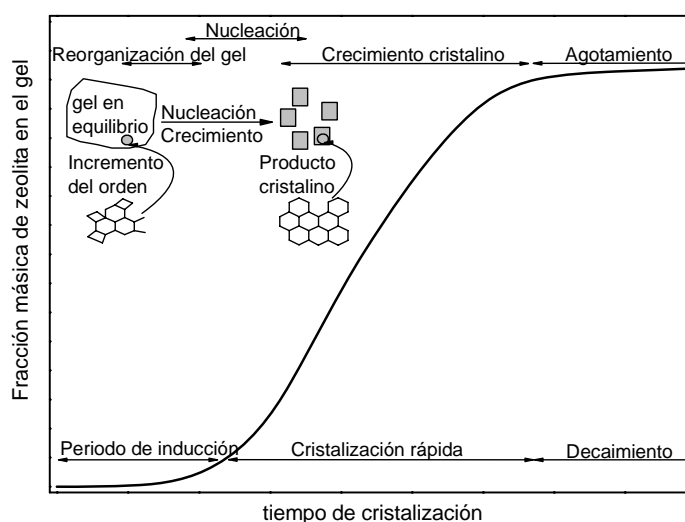


Figura 1. 4. Esquema representativo de la distribución de especies entre la fase líquida y sólida, durante el periodo de inducción en la síntesis de zeolitas en medio básico

núcleo es estable y comienza a crecer, dando paso a la *etapa de crecimiento cristalino*. La curva típica de crecimiento de una zeolita se

muestra en la Figura 1. 5. Esta curva se obtiene al representar la evolución del rendimiento a zeolita en función del tiempo. El proceso de crecimiento cristalino se solapa con el de nucleación, por lo que es difícil hacer un estudio detallado de cada uno de ellos. Se han desarrollado numerosos estudios acerca de cómo se produce el crecimiento de cristales de zeolita. De los primeros trabajos relacionados con este concepto, se pueden destacar los realizados por Zhdanov y Samulevich, que estudiaron el crecimiento de cristales para las zeolitas Na-X y Na-A<sup>15,16</sup>. Nastro y Sand estudiaron el crecimiento de la zeolita ZSM-5 que utilizaba los cationes tetrapropilamonio ( $\text{TPA}^+$ ) como ADE<sup>17</sup>. Más recientemente, Cundy realizó medidas directas de la velocidad de crecimiento del cristal y el comportamiento de la nucleación para la silicalita<sup>18</sup>.



**Figura 1. 5. Curva de cristalización durante el proceso de síntesis hidrotérmica de materiales zeolíticos. La curva de cristalización se divide en diferentes etapas**

A pesar de los numerosos estudios realizados, la cristalización de zeolitas sigue representando uno de los problemas químicos más atractivos



en lo que se refiere a la investigación de los fenómenos de cristalización<sup>19,20</sup>. Las reacciones que tienen lugar en la cristalización de zeolitas incluyen fenómenos de polimerización-despolimerización, solución-precipitación, nucleación-cristalización y fenómenos complejos que tienen lugar en la dispersión acuosa. La formación bajo condiciones de alta metaestabilidad implica que la formación de una fase zeolítica específica, está estrechamente asociada a una composición del gel determinada, además de unas variables como la temperatura, pH y presión muy controladas.

### **1.1.2.1. Síntesis en medio básico (OH<sup>-</sup>)**

La síntesis clásica de zeolitas se desarrolla a pH elevado, proporcionado por la introducción de hidróxidos alcalinos en el gel de síntesis. Los iones hidróxido actúan como agentes mineralizantes, esto es, como catalizadores en la formación y rotura de enlaces Si-O-T. La relación OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> ejerce una fuerte influencia en las especies poliméricas presentes en la composición de la mezcla de reacción y en la velocidad a la cual las especies se interconvierten, por hidrólisis y condensación, para formar la red ordenada tridimensional final.

### **1.1.2.2. Síntesis en medio fluoruro (F<sup>-</sup>)**

Un segundo agente mineralizante es el ion fluoruro (F<sup>-</sup>). La sustitución de los iones OH<sup>-</sup> por iones F<sup>-</sup> implica que la síntesis de zeolitas se pueda desarrollar a valores de pH neutros e incluso ligeramente ácidos<sup>21</sup>. Aunque, en general, las zeolitas pueden ser sintetizadas en ambos

medios, existen estructuras que solo se pueden obtener utilizando la ruta del fluoruro<sup>22</sup>. Existen claras diferencias en las características físico-químicas de los materiales sintetizados en ambos medios, por lo que el papel de los dos agentes mineralizantes ( $\text{OH}^-$  y  $\text{F}^-$ ) debe ser distinto durante el periodo de cristalización. Los ataques nucleófilos de cada anión pueden ocurrir por diferentes sitios, haciendo que el ion  $\text{F}^-$ , pero no el  $\text{OH}^-$ , quede ocluido en pequeñas cavidades del material sintetizado para compensar así la carga positiva del ADE. Las zeolitas sintetizadas en medios fluoruros dan lugar, en general, a zeolitas con cristales de mayor tamaño que los obtenidos en medio básico, lo que sugiere que el poder mineralizante del ion  $\text{F}^-$  es menor que el que presenta el ion  $\text{OH}^-$ . Esto es debido a que la solubilidad y la supersaturación son menores, lo que es indicado por las más altas temperaturas y mayores tiempos necesarios para desarrollar la síntesis en medio fluoruro. Otra diferencia importante entre las zeolitas obtenidas en los diferentes medios es que aquellas que son sintetizadas en medio alcalino presentan en general, una mayor cantidad de defectos estructurales, debidos a la falta de conectividad de los grupos  $\text{Si-O}^{-14,23}$ .

### **1.1.3. Aplicaciones de las zeolitas**

Las aplicaciones más importantes de las zeolitas son su uso como catalizadores en la industria petroquímica, en el intercambio iónico y en la separación y eliminación de gases y disolventes<sup>6</sup>. La razón por la que son tan ampliamente utilizadas deriva de una serie de características específicas que presentan estos materiales:

- i) Elevada superficie específica y capacidad de adsorción y separación:

Estas propiedades vienen determinadas por la estructura de canales y cavidades de tamaño uniforme que hacen que las zeolitas presenten propiedades de selectividad de forma. Así, adquieren la habilidad de adsorber ciertas moléculas de un modo preferente y excluir a otras, actuando como verdaderos tamices moleculares. Algunas veces la discriminación se produce por el tamaño y forma de los poros, controlando el acceso de determinadas moléculas. Otras veces, diferentes tipos de moléculas pueden acceder al interior de los poros, sin embargo, unas pueden difundir a través de ellos mucho más rápidamente que otras, dejando a estas últimas ocluidas, como sucede en el proceso de purificación de para-xileno a través de la zeolita silicalita (Figura 1. 6).



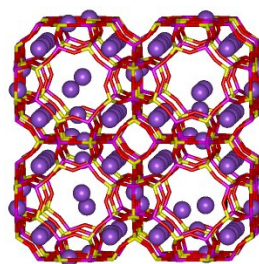
**Figura 1. 6. Esquema de los canales de silicalita a través de los cuales puede difundir la molécula p-xileno**

La presencia de Al en las zeolitas, da lugar a un exceso de carga negativa en la red que tiene que ser compensada con cationes que se denominan cationes compensadores de carga. Estas zeolitas son hidrófilas y se emplean extensamente como desecantes. También se aplican en la separación de gases, donde las moléculas son diferenciadas en base a sus interacciones electrostáticas con la red aniónica y los cationes metálicos (cationes compensadores de carga). De un modo opuesto, aquellas zeolitas que son puramente silíceas son hidrofóbicas, por lo que son utilizadas para

adsorber moléculas orgánicas. Por lo tanto, las zeolitas pueden separar moléculas en base a las diferencia de tamaño, forma y polaridad de estas últimas.

ii) Gran capacidad de intercambio iónico.

Los cationes compensadores de carga poseen una gran movilidad dentro del sistema de canales y cavidades de la zeolita, por lo que a menudo son fácilmente intercambiados por otros cationes en disolución acuosa. Esta característica de las zeolitas es aprovechada para el ablandamiento de aguas, donde los cationes como potasio y sodio son liberados por la zeolita, y los cationes implicados en la dureza del agua, como el magnesio y calcio, quedan atrapados dentro de la red porosa. Por esto, muchos detergentes comerciales contienen pequeñas cantidades de zeolita sódica A (NaA, Figura 1. 7), reemplazando a los fosfatos que se venían utilizando habitualmente, mucho más nocivos para el medioambiente. También se han empleado materiales zeolíticos para eliminar residuos contenidos en las aguas, como pueden ser metales pesados o radiactivos<sup>24</sup>.



**Figura 1. 7. Zeolita Sódica A (NaA) utilizada como aditivo en detergentes para la captación de cationes duros como  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$**

iii) Propiedades ácidas.

La actividad de las zeolitas como catalizadores viene determinada por el número de cargas existentes en la estructura. Cada átomo de aluminio en la red da lugar a un centro ácido potencial. Éstos pueden ser de dos tipos: Lewis, que es un centro aceptor de electrones, como por ejemplo, un átomo de aluminio tricoordinado, y Brønsted. Estos últimos comprenden un grupo hidroxilo que forma un puente entre un átomo de Si y otro de Al, confiriendo al material la capacidad de donar un protón ( $H^+$ ) (Figura 1. 8).

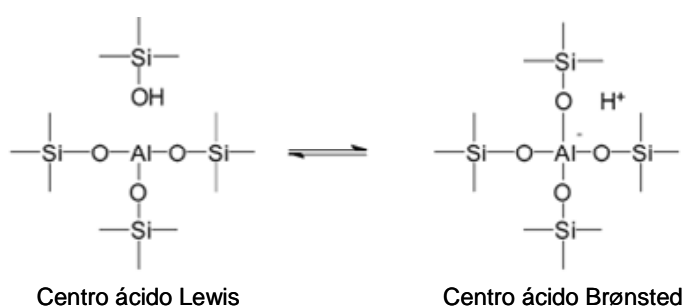


Figura 1. 8. Centros ácidos en tamices moleculares.

Por sus propiedades catalíticas, las zeolitas son muy utilizadas en el área del refinado del petróleo. Pero no menos importante es la capacidad de adsorción selectiva, que hace posible orientar la reacción hacia unos productos u otros. La suma de ambas hace posible utilizar estos aluminosilicatos microporosos en diversos procesos como el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), el hidrocrqueo, la alquilación de aromáticos polinucleares o la isomerización de parafinas<sup>25</sup>.

## 1.2. Silicatos y aluminosilicatos mesoporosos ordenados

Los silicatos y aluminosilicatos mesoporosos son tamices moleculares que presentan poros con tamaño dentro del intervalo del mesoporo, lo que según la IUPAC está comprendido entre 2 y 50 nm. Como se ha comentado en el apartado anterior, las principales aplicaciones de las zeolitas son la adsorción, la catálisis y el intercambio iónico. Sin embargo, un factor limitante de las zeolitas para desarrollar estas aplicaciones radica en la baja difusividad intracristalina y el pequeño tamaño de poro. Esto impide la difusión de moléculas voluminosas de tamaño superior a 1.2 nm que están involucradas en procesos de interés industrial, como puede ser el craqueo o hidrocraqueo de gasoil de vacío, o procesos de química fina, en la industria cosmética o farmacéutica. En estos procesos, se requiere necesariamente la presencia de porosidad dentro del rango del mesoporo<sup>26</sup>.

Los sólidos mesoporosos disponibles hasta hace relativamente poco tiempo se limitaban a ciertos materiales amorfos, como por ejemplo, las arcillas pilareadas, muy investigadas desde los años 80. Sin embargo, estos materiales presentan distribuciones de poro generalmente anchas, con pocas posibilidades de aportar selectividades muy altas, y poros rectangulares no conectados, que impiden la difusión de reactivos y productos<sup>27</sup>. Así, el interés en el campo de los tamices moleculares mesoporosos se ha expandido enormemente desde que, en 1992, un grupo de investigadores de la compañía Mobil publicara la síntesis de varios silicatos y aluminosilicatos con estructuras mesoporosas ordenadas<sup>28</sup>. Esta familia de materiales mesoporosos, denominada M41S, se caracteriza por tener un sistema ordenado de mesoporos con una distribución de diámetro de poro estrecha y elevadas áreas superficiales (superiores a 700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

Para la formación de estos materiales, los investigadores de la Mobil utilizaron surfactantes catiónicos como ADE en medio alcalino.

### **1.2.1. Surfactantes**

Los surfactantes o tensioactivos son especies químicas con una naturaleza o estructura polar-no polar<sup>29</sup>. Por lo tanto, las propiedades generales y comportamiento de los agentes tensioactivos se deben al carácter dual de sus moléculas que, por un lado presentan un grupo hidrófilo o cabeza y por otro, un grupo hidrófobo o cola. Es así como el antagonismo entre estas dos secciones de la molécula y el equilibrio entre ellas es la que da al compuesto sus propiedades tensioactivas. En un medio acuoso, grupo hidrófilo ejerce un efecto solubilizante y tiende a llevar a la molécula a la disolución completa. El grupo hidrófobo en cambio, debido a su insolubilidad, tiende a contrarrestar la preferencia del otro. Por lo tanto, el surfactante se caracteriza por su tendencia a absorberse en superficies e interfases (límite entre dos fases inmiscibles)<sup>30</sup>. Cuando la interfase es cubierta por moléculas de surfactante, la tensión superficial se reduce y en la fase acuosa se observa la presencia de moléculas individuales (monómeros o unímeros). A partir de una cierta concentración de estos monómeros en la fase acuosa, las interacciones hidrófobas entre las moléculas de surfactante se tornan suficientemente importantes con respecto a las interacciones hidrófilas surfactante/agua para que se forme espontáneamente una asociación, o lo que es lo mismo, un proceso de micelación, siempre que la temperatura del sistema se encuentre por encima de la temperatura de Kraft<sup>31</sup>. La concentración a la cual las micelas empiezan a formarse se denomina concentración micelar crítica (CMC) y la temperatura a la cual se produce esta transición de unímeros a micelas, además de temperatura de Kraft, adopta el nombre de temperatura micelar

crítica (CMT, de su acrónimo en inglés). Estas propiedades son características para cada surfactante<sup>32</sup>.

Los surfactantes se pueden clasificar atendiendo a la carga del grupo polar, en<sup>33</sup>:

- Aniónicos: Aquellos en los que la cabeza presenta carga negativa y la cola es un hidrocarburo de cadena alquílica larga, normalmente constituida en el intervalo de C12 a C18. Carboxilatos, sulfatos, sulfonatos y fosfatos son las especies que comúnmente constituyen los grupos polares en los surfactantes aniónicos.

- Catiónicos: El grupo polar presenta una carga positiva y la cola es un grupo alquílico de cadena larga. La mayoría de los surfactantes catiónicos están basados en el átomo de nitrógeno como portador de la carga positiva. Las aminas y sales de amonio cuaternario son las sustancias comúnmente utilizadas como surfactantes catiónicos.

- Zwitteriónicos o dipolares: Contienen dos grupos cargados de diferente signo. Mientras que la carga positiva es casi invariablemente un grupo amonio, la carga negativa puede variar, aunque el carboxilato suele ser el grupo aniónico comúnmente utilizado.

- No iónicos: En la mayoría de los surfactantes no iónicos el grupo polar es un poliéter que consiste en un número variable de unidades de óxido de etileno y la cola puede ser una cadena de hidrocarburo, alquilaromática o un polióxido de propileno. Las alquilaminas de cadena larga también actúan como surfactantes neutros a pH suficientemente elevado como para que no estén protonadas.



Los primeros trabajos de síntesis de sílices mesoestructuradas han dado lugar a una intensa labor de investigación que ha permitido obtener diferentes óxidos y metales con estructuras mesoporosas ordenadas, utilizando como ADE distintos surfactantes catiónicos, aniónicos, no iónicos y neutros<sup>34</sup>.

En esta tesis, se utilizarán principalmente el surfactante catiónico Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio o Cetiltrimetilamonio (CTABr, Figura 1. 9) y algunos surfactantes no iónicos. Entre los surfactantes no iónicos se utilizarán polímeros anfifílicos, los cuales pueden actuar como ADE en la síntesis de materiales mesoporosos en medio ácido<sup>35</sup>. Concretamente se trabajará con los surfactantes denominados Pluronic® (BASF), que son copolímeros en “tri-bloque”. Están compuestos por una cadena hidrofóbica, donde el monómero que se repite es el óxido de propileno (PO), que está rodeado por dos bloques hidrofílicos (o menos hidrofóbicos), donde la unidad que se repite es el óxido de etileno (EO). Esquemáticamente, los Pluronic se representan como (EO)<sub>x</sub>-(PO)<sub>y</sub>-(EO)<sub>x</sub> (Figura 1. 9)

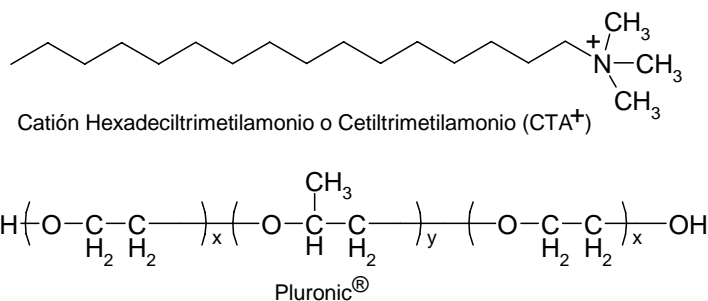


Figura 1. 9. Estructura molecular del catión CTA<sup>+</sup> (arriba) y de los bloques EO y PO que constituyen los polímeros Pluronic® (abajo).

### **1.2.2. Síntesis**

Los tamices moleculares mesoporosos son obtenidos a través del ensamblaje orgánico-inorgánico que se produce entre las moléculas de surfactante que se utiliza como ADE y las especies poliméricas inorgánicas<sup>36</sup> El método común de síntesis consiste en preparar primero una disolución micelar del surfactante (típicamente un pequeño porcentaje en peso). Si se preparan materiales puramente silíceos, entonces, el precursor de silicio se añade sobre esta disolución y el medio de reacción desencadena la polimerización de las especies inorgánicas de silicio. Las interacciones entre la sílice que está polimerizando y el surfactante producen la precipitación de oligómeros de sílice y un producto final mesoestructurado, que contiene micelas del surfactante ocluidas en la red de silicato.

La síntesis clásica de materiales mesoporosos bajo condiciones hidrotermales, emplea surfactantes catiónicos en medio básico que actúan como ADE. Por ejemplo, cationes de la forma  $R-N^+-Me_3$ , donde R es una cadena hidrocarbonada  $C_nH_{2n+1}$  y n está comprendido entre 8 y 16, son utilizados en la síntesis de MCM-41, MCM-48 y MCM-50, miembros de la familia de materiales M41S mencionada anteriormente. El mecanismo de formación del material mesoporoso MCM-41 implica la transferencia de la estructura hexagonal de cristal líquido del tensioactivo, generalmente CTABr (Figura 1. 9), a una capa de sílice, dando lugar a un sólido que denominamos mesofásico, en el cual, los poros se encuentran ocupados por moléculas de surfactantes ocluidas y que al ser eliminadas, por extracción con disolventes o por calor, dota al material final de una estructura mesoporosa ordenada y con alta superficie específica. El mecanismo mediante el cual tiene lugar la transferencia de estructura de cristal líquido al sólido mesofásico ha sido ampliamente discutido en la bibliografía. Los investigadores de la Mobil, propusieron un mecanismo a

través del cual las especies de silicato se organizaban sobre la superficie de un cristal líquido de CTABr preformado (Figura 1. 10), que actuaría como un verdadero ADE.



Figura 1. 10. Representación esquemática de la síntesis de MCM-41. Mecanismo propuesto por el grupo de la Mobil

Sin embargo, Davis y *col.* pusieron de manifiesto que en las condiciones de concentración y temperaturas utilizadas en la síntesis de MCM-41, el surfactante no forma un cristal líquido y propusieron que la interacción entre las especies silicato y el surfactante se produce en la fase micelar de este último<sup>37</sup>, y es precisamente esta interacción lo que promueve el ordenamiento del sistema en una de las fases de cristal líquido del CTA, dando lugar a la formación de los materiales mesofásicos del tipo MCM-41. Stucky y *col.* refinaron este modelo, donde, en un primer paso, se produce una interacción entre las especies de silicato y el tensioactivo catiónico en su fase micelar, a continuación, se establece una polimerización preferencial de la capa silícica en la región interfacial

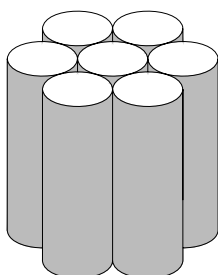
sílice-surfactante y por último, se alcanza un equilibrio entre la carga superficial del cristal líquido y el silicato que le rodea<sup>38</sup>. Este último paso, se convierte en un factor determinante en la estructura final del material mesoestructurado, de tal forma, que pueden obtenerse distintos ordenamientos del cristal líquido variando ligeramente algunas condiciones de síntesis, como pH, temperatura, fuerza iónica, etc., que pueden influir en el grado de polimerización de la capa de silicato. Oligómeros de sílice muy despolimerizados (alta densidad de carga negativa), tenderán a formar estructuras laminares (MCM-50) o cúbicas (MCM-48), mientras que especies silicatos muy polimerizadas (baja densidad de carga), tenderán a formar estructuras hexagonales del tipo MCM-41.

### **1.2.3. Estructura**

Las diferentes estructuras mesoporosas que se pueden obtener están fuertemente influidas por la concentración del surfactante que se utilizada como ADE y la temperatura. Por ejemplo, en la preparación de materiales mesoporosos en medio básico, se forma la estructura bidimensional (2D) hexagonal MCM-41, cuando la relación molar CTABr/Tetraetil ortosilicato (TEOS) está comprendida entre 0.11 y 0.5. Sin embargo, se obtiene la estructura tridimensional (3D) cúbica después de un tratamiento hidrotermal a 100 °C, si la relación molar CTABr/TEOS está comprendida entre 0.5 y 0.8. El aumento de la relación molar por encima de 0.8, conduce a estructuras laminares poco estables. Del mismo modo, en la síntesis de sólidos mesoporosos en medio ácido, la longitud de los bloques en las cadenas de los Pluronic es un instrumento para determinar el material mesoestructurado final, así como el tamaño de poro y el espesor de las paredes. De forma general, los Pluronic constituidos

con cadenas  $(EO)_x$  de corta longitud ( $x = 4$ ) conducen a estructuras laminares. Si  $x$  está comprendido entre 17 y 37, se obtiene el material denominado SBA-15, con estructura hexagonal. Si aumenta el número de unidades que constituyen la cadena, es decir,  $x$ , la estructura final es cúbica, que corresponde al material SBA-16. La longitud de la cadena de los bloques EO también influye sobre el espesor de la pared, mientras que la longitud de la cadena de los bloques PO, tiene un gran efecto sobre el diámetro de poro. Pero estos no son los únicos parámetros que influyen sobre las propiedades finales, ya que éstas se ven fuertemente afectadas por la temperatura de síntesis.

En esta tesis se han preparado materiales con estructura tipo MCM-41 y SBA-15. Estos materiales poseen una simetría hexagonal, que se caracteriza por presentar un sistema de canales cilíndricos unidireccionales de tamaño uniforme. Este tipo de simetría corresponde con el grupo espacial  $p6mm$  (Figura 1. 11).



**Figura 1. 11. Modelo de poros correspondiente a la mesoestructura hexagonal con simetría  $p6mm$ .**

Sin embargo, existen algunas diferencias entre los dos sólidos mesoporosos. El material SBA-15, el cual utiliza surfactantes no iónicos tipo Pluronic como ADE para su síntesis en medio ácido, presenta mayores tamaños de poro comparado con la MCM-41, sintetizado con surfactantes

cati6nicos en medio b6sico. Adem6s, el espesor de la pared es mucho mayor para la SBA-15 (entre 3.1 y 4.8 nm) que para la MCM-41 (alrededor de 1 nm), lo cual repercute en una mayor estabilidad hidrotermal. Otra diferencia importante de la SBA-15 con respecto a la MCM-41, es que el primer material presenta microporos desordenados en las paredes, no detectados en la MCM-41, los cuales permiten la conexi3n entre los canales de mesoporos<sup>39,40,41</sup>.

### **1.2.4. Aplicaciones**

En el presente, las consideraciones econ3micas y ambientales juegan un papel significativo en el redise1o de procesos comercialmente importantes que normalmente, utilizan sustancias da1inas para el medioambiente. Al respecto, no hay duda de que la cat6lisis heterog6nea posee un papel clave en el desarrollo de procesos benignos con el medioambiente en diferentes 6reas de la qu6mica, reemplazando a catalizadores tradicionales como los 6cidos minerales, que son nocivos para el medioambiente.

Existe una demanda creciente de aplicaciones implican el procesado de mol6culas voluminosas, como por ejemplo, en el campo de la biolog6a o de la industria del petr3leo, que necesitan de la capacidad estructural a la escala de unos pocos nan3metros. Las zeolitas o materiales microporosos, con tama1os de poro inferiores a 1.2 nm, est6n muy lejos de suplir esta demanda. De ah6, que exista un creciente inter6s en el uso de materiales mesoporosos, los cuales se pueden generar con estructuras espec6ficas y tama1os de poro controlados. Estas propiedades hacen que los materiales mesoporosos cobren importancia en 6reas como la cat6lisis, la electr3nica, la biolog6a, la separaci3n, etc. Por ejemplo, materiales

mesoporosos puramente silíceos, como SBA-16 o FDU-12, los cuales presentan una estructura cúbica 3D, se pueden utilizar en procesos de difusión selectiva, como puede ser la inmovilización de moléculas de gran tamaño, como por ejemplo enzimas<sup>42,43</sup>. Los materiales con estructura hexagonal 2D, como el material puramente silíceo SBA-15 o MCM-41 son idóneos para ser utilizados como sistemas en procesos de adsorción y difusión de moléculas a través de los poros cilíndricos. Un ejemplo de procesos de adsorción lo constituye el de adsorción de nitrobenzeno sobre MCM-41<sup>44</sup>. El nitrobenzeno es una molécula ampliamente utilizada en la industria de tintes, plásticos, pesticidas, explosivos, compuestos farmacéuticos y como intermedio de reacción en procesos de síntesis orgánica. Después de su uso, las disoluciones de nitrobenzeno se descargan al agua residual de las plantas industriales, donde una gran concentración no puede ser eliminada y por tanto, acaba formando parte del agua ambiental. Así, el nitrobenzeno persiste en el ambiente como una amenaza tóxica. La capacidad del material mesoporoso puramente silíceo MCM-41 de adsorber nitrobenzeno es un método respetuoso con el medio ambiente, de los más baratos y eficientes que existen para eliminar este compuesto contenido en el agua. Además de nitrobenzeno, los materiales mesoporosos pueden adsorber otras moléculas nocivas con el medioambiente, como son el cloroetileno, la atracina, lindano o la diazinona.

Desde el punto de vista de su posible aplicación en catálisis, los silicatos mesoporosos ordenados son interesantes como soportes de fases activas por su elevada área superficial. Además, por sustitución parcial de Si por otros elementos, también es posible generar centros redox y ácido-base. La incorporación de aluminio dentro de la red de los silicatos mesoporosos les confiere propiedades ácidas. Del mismo modo que para las zeolitas, los centros ácidos generados en los materiales mesoporosos, pueden ser de tipo Brønsted o Lewis (Figura 1.8), por lo que podrían ser

utilizados como catalizadores ácidos o soportes para una gran variedad de reacciones. Las ventajas de utilizar sólidos mesoporosos ordenados en catálisis están relacionadas con el tamaño de poro, lo cual facilita la transferencia de masa, y con la elevada área superficial que presentan estos materiales, lo cual permite obtener una alta concentración de centros activos por unidad de masa de material. Esta última propiedad se puede explotar aplicando estos materiales como soportes de partículas de metales u óxidos metálicos.

Sin embargo, comparados con las zeolitas, los tamices moleculares mesoporosos poseen una baja estabilidad hidrotérmica y una baja acidez superficial, que puede ser atribuida a la naturaleza amorfa de las paredes del material. En este sentido, los materiales mesoporosos ordenados presentan una importante diferencia con las zeolitas. La falta de orden a larga distancia de las conectividades T-O-T (T = Si, Al) se argumenta como el factor principal de la pobre acidez de los materiales mesoporosos<sup>45</sup>. Un aumento de la estabilidad hidrotérmica y la acidez se lograría si las paredes de estos materiales presentaran el orden cristalino que poseen las zeolitas. Por lo tanto, uno de los propósitos más interesantes implicaría la *zeolitización* de las paredes de los aluminosilicatos mesoporosos. De forma general, se han propuesto tres métodos para llevar a cabo este propósito:

- a) Cooperación entre el surfactante y las moléculas orgánicas que actúan como ADE en la síntesis de zeolitas.

Esta metodología se basa en utilizar simultáneamente surfactantes como ADEs para generar mesoporos y pequeñas moléculas orgánicas para originar el orden zeolítico<sup>46-49</sup>. Sin embargo, el producto final obtenido utilizando esta metodología es una mezcla de materiales mesoestructurado y zeolítico, en vez de un material homogéneo,



debido a que las moléculas “plantilla” actúan competitivamente y no cooperativamente.

b) Recristalización de materiales mesoporosos.

Esta aproximación consiste en tratar de convertir en unidades zeolíticas las especies oligoméricas de silicio y aluminio que forman las paredes de materiales mesoporosos ordenados, mediante el tratamiento hidrotérmico post-síntesis de estos materiales, en presencia de una ADE promotor de la síntesis de estructuras zeolíticas. Kloestra y *col.* siguieron esta vía e intentaron recristalizar el aluminosilicato mesoporoso amorfo en una estructura zeolítica tipo ZSM-5<sup>50,51,52</sup>. Sin embargo por esta vía, de igual modo que por la anterior, también se obtienen mezcla de fases zeolíticas y mesoporosas.

c) Utilización de entidades zeolíticas como precursores.

Los aluminosilicatos mesoporosos podrían ser sintetizados a partir de disoluciones precursoras de zeolita, las cuales presentarían elementos estructurales zeolíticos. Esta parece ser la vía más eficaz para lograr la zeolitización de las paredes de los materiales mesoporosos. En un primer paso, se prepara el gel de síntesis de zeolita y se envejece bajo condiciones para las cuales no se llegan a formar cristales de zeolita, pero se espera que existan núcleos u oligómeros de naturaleza zeolítica. En un segundo paso, para generar la mesoestructura, se añade el surfactante sobre estas disoluciones precursoras de zeolita<sup>53,54</sup>.

Se han publicado varios artículos sobre la formación de aluminosilicatos mesoporosos que presentan entidades zeolíticas en sus paredes, los cuales han sido sintetizados siguiendo esta última

metodología<sup>55-58</sup>. En los primeros trabajos se utilizaron semillas de zeolita Faujasita (FAU) para construir las paredes de la estructura hexagonal tipo MCM41. También se han utilizado disoluciones precursoras de zeolitas con estructuras MFI y BEA para constituir las paredes de los aluminosilicatos mesoestructurados<sup>59-63</sup>. Así, estos materiales presentarían una buena perspectiva para ser aplicados industrialmente, ya que combinarían las propiedades ácidas de las zeolitas con el mayor tamaño de poro. El aluminosilicato mesoestructurado (MSU-S<sub>BEA</sub>) sintetizado a partir de disoluciones precursoras de zeolita Beta (BEA) presentó una estabilidad hidrotérmica relativamente alta y demostró ser más activo en el craqueo de gasoil comparado con el material Al-MCM41<sup>64</sup>. Este mismo material (MSU-S<sub>BEA</sub>), es un catalizador estable y activo en la reacción de alquilación de hidroquinona<sup>65</sup>. El compuesto 2-tert-butilhidroquinona, ampliamente utilizado en la industria de la alimentación, por ser altamente antioxidante y presentar muy baja toxicidad, se prepara de forma convencional, por la reacción de alquilación de hidroquinona. En esta reacción, se utilizan como catalizadores ácidos minerales, como pueden ser el ácido fosfórico o sulfúrico, altamente perjudiciales para el medioambiente. Sin embargo, la utilización del catalizador ácido MSU-S<sub>BEA</sub> puede permitir reemplazar el método convencional de catálisis homogénea, por un nuevo proceso de catálisis heterogénea, que evita el uso de estos ácidos minerales.

## **1.3. Mecanismos de síntesis de tamices moleculares**

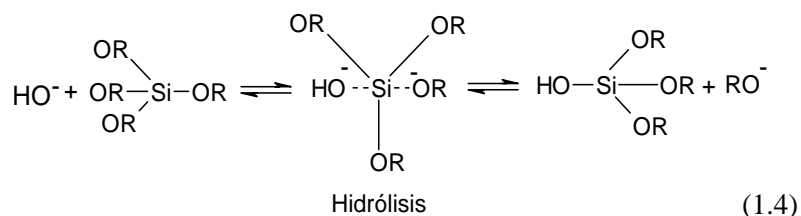
### **1.3.1 Procesos sol-gel de síntesis de silicatos**

En los procesos sol-gel, los precursores utilizados habitualmente para originar un sol son los alcóxidos metálicos, los cuales presentan grupos orgánicos unidos a un átomo metálico o metaloide. Dentro de estos alcóxidos metálicos, el tetraetil ortosilicato (TEOS) es un precursor muy popular en la síntesis de tamices moleculares. Por su relevancia en los estudios que se describen posteriormente en esta memoria, a continuación, se describen los principios mecanísticos de las etapas por las cuales tienen lugar los procesos sol-gel cuando se utiliza TEOS como precursor de silicio. Para aumentar la velocidad de la reacción, se requiere el uso de un catalizador, que puede ser tanto un ácido como una base. Se utilizan numerosos ácidos o bases, aunque los más empleados para estudiar estos procesos son ácidos minerales o amoníaco<sup>66</sup>.

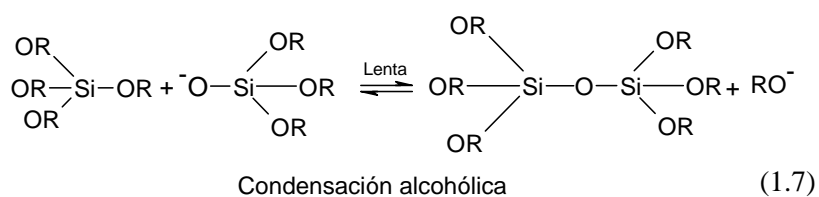
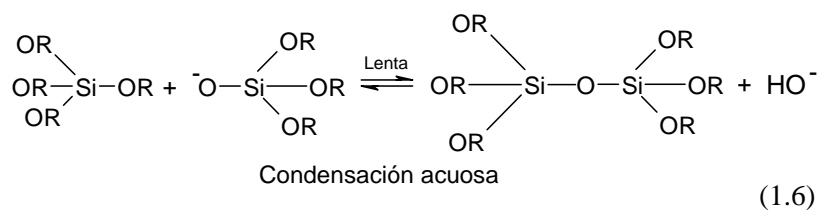
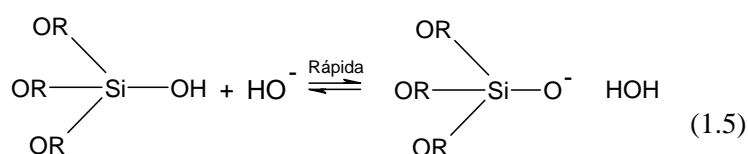
#### **1.3.1.1. Mecanismos de reacción en medio básico**

Bajo condiciones básicas el agua se disocia rápidamente con la producción de especies hidroxilo ( $\text{OH}^-$ )<sup>67</sup>. Según Iler y Keefer éstas especies nucleófilas atacan rápidamente al átomo de silicio mediante un mecanismo de sustitución nucleófila de segundo orden ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ), a través de una secuencia de adición-eliminación<sup>68,69</sup>. El grupo  $\text{OH}^-$  desplaza al grupo

OR<sup>-</sup> (R = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) con inversión de la configuración. El mecanismo de la ecuación (1.4) en medio básico se representa de la siguiente forma:

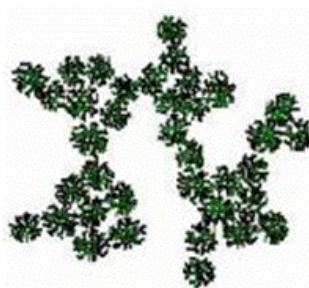


A pH por encima del punto isoelectrico de la sílice, la velocidad de condensación es proporcional a la concentración de OH<sup>-70</sup>. Las reacciones de condensación (1.6 y 1.7), siguen un mecanismo nucleofílico, en el que la especie nucleófila es un anión siloxano, que se forma en una etapa rápida (1.5):



Las bases aumentan tanto la velocidad de la reacción de hidrólisis como la de condensación. Esto es debido a la presencia de especies  $\text{OH}^-$  y  $\text{Si-O}^-$  que son mejores nucleófilos que el agua y los grupos silanoles, facilitando el ataque rápido al átomo de silicio. Si la relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  es bastante elevada, la hidrólisis y la condensación se dan de manera simultánea<sup>71</sup>.

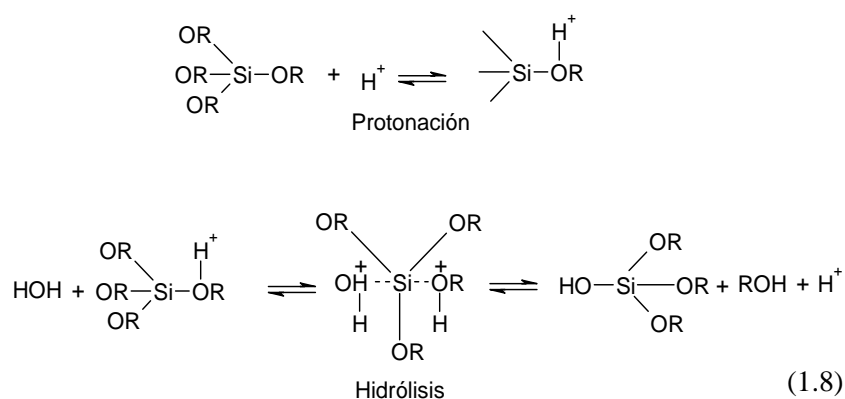
A pH básico, es más probable que las especies condensadas se encuentren ionizadas, por lo que se repelen mutuamente. De este modo, el crecimiento ocurre por la adición de monómeros a partículas altamente condensadas, más que por agregación de partículas<sup>72</sup>. Por tanto, los procesos sol-gel catalizados por una base con una alta relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  conduce a soles “particulados” altamente condensados<sup>73</sup> (Figura 1. 12).



**Figura 1. 12 . Estructura obtenida en el proceso sol-gel catalizado por una base.**

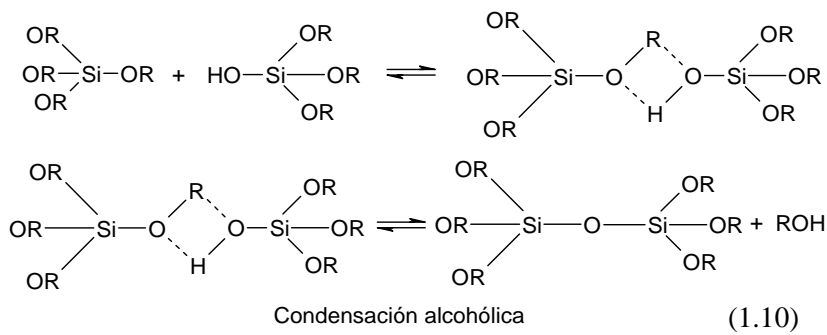
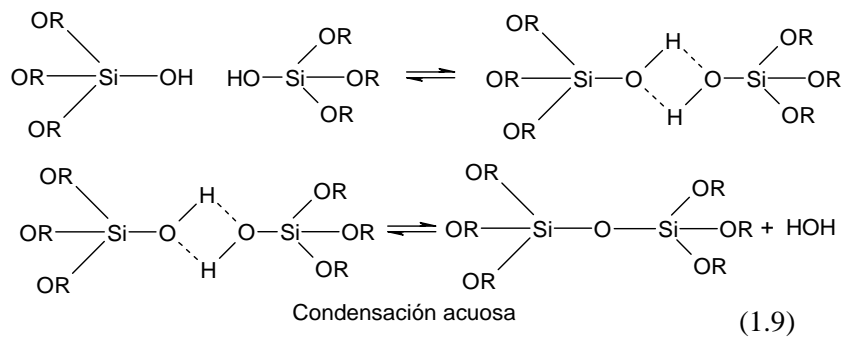
### 1.3.1.2. Mecanismos de reacción en medio ácido

El TEOS se hidroliza en medio ácido para formar ácido silícico protonado a un pH menor de 2, que es el punto isoeléctrico de la sílice. El mecanismo de la ecuación (1.8) en medio ácido se representa como sigue:



El grupo alcóxido se protona rápidamente y el átomo de silicio, entonces, se hace más electrófilo, siendo más susceptible de ser atacado por el agua. Así, en medio ácido aumenta la velocidad de hidrólisis, mientras que el efecto en la reacción de condensación es casi nulo<sup>74</sup>. El mecanismo de la reacción se considera de sustitución nucleófila de segundo orden (S<sub>N</sub>2) con inversión de la configuración<sup>75</sup>.

El intervalo de tiempo entre la hidrólisis y la condensación depende de la cantidad de agua del sistema. Si la relación H<sub>2</sub>O/TEOS es mayor de 10, la velocidad de hidrólisis aumenta y hace que esta etapa prácticamente sea completa antes de que la reacción de condensación tenga lugar. Para estos sistemas la reacción de condensación acuosa (1.9) se ve favorecida con respecto a la condensación alcohólica<sup>76</sup> (1.10). La condensación en condiciones ácidas es una reacción de sustitución nucleófila, por lo que se espera una influencia importante de los efectos inductivos y estéricos.



El resultado final de las reacciones catalizadas con ácidos son especies menos entrecruzadas, comparado con los procesos catalizados en medio básico, como se observa en la Figura 1. 13.

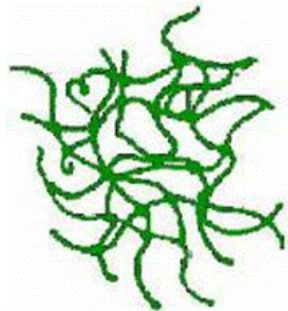


Figura 1. 13. Estructura obtenida en el proceso sol-gel en medio ácido

### **1.3.2. Técnicas *in situ* para el estudio de mecanismos de síntesis de zeolitas y aluminosilicatos mesoestructurados**

El mecanismo de síntesis es uno de los aspectos menos conocidos de la química de zeolitas y los tamices moleculares mesoporosos. Por ello, la determinación de las condiciones precisas de síntesis de una nueva estructura zeolítica se lleva a cabo mediante un laborioso procedimiento empírico, modificando los parámetros de la síntesis, y analizando los productos obtenidos a diferentes tiempos de reacción. Sin embargo, el conocimiento de los mecanismos de síntesis tiene una gran importancia para el diseño, ingeniería y producción de estos materiales a escala industrial.

Tradicionalmente, la metodología para el estudio de los mecanismos de síntesis de zeolitas y zeotipos ha consistido en la extracción de alícuotas de la mezcla de síntesis, de forma periódica, para analizar tanto la fracción de disolución del gel como la fracción sólida, empleando principalmente resonancia magnética nuclear<sup>77,78</sup>. Esta metodología tiene el inconveniente de que es posible introducir errores debido a alteraciones del gel de síntesis por su manejo, como cambios en la temperatura o presión, evaporación de disolvente, etc.

Para establecer sistemáticamente las condiciones óptimas para la preparación de una estructura dada y evaluar de forma continua el grado de avance de la reacción de síntesis, es de gran interés poder identificar *in situ* las especies oligoméricas intermedias que se forman en el medio de síntesis. Por ello, en la última década han adquirido gran relevancia los estudios *in situ* para la investigación de los mecanismos de síntesis de tamices moleculares. Por otra parte, desarrollar una metodología para



monitorizar en tiempo real el proceso de cristalización permitiría actuar sobre el medio y modificar eventualmente el material durante la etapa de síntesis. Cada técnica aporta una información diferente, por lo que es importante utilizar métodos o técnicas complementarias para hacer un seguimiento completo de los mecanismos de reacción<sup>79</sup>. Se utilizan técnicas basadas en la difracción y dispersión de rayos X, en la dispersión de luz visible, aquellas que determinan propiedades termodinámicas de la reacción o las basadas en diferentes métodos espectroscópicos.

### **1.3.2.1 Difracción, dispersión y adsorción de rayos X**

Las técnicas *in situ* más utilizadas son, en general, las que usan la radiación electromagnética de rayos X. Se utilizan técnicas basadas en difracción, como XRDP (X-Ray Powder Diffraction), en la dispersión como SAXS (Small Angle X-Ray Absorption Fine Structure) o en la absorción, como EXAFS (Extended X-Ray Scattering). Estas técnicas aportan información sobre la cinética de cristalización, las transformaciones sólido-sólido que tienen lugar en estos procesos, así como de la evolución del crecimiento cristalino de los productos<sup>79,80</sup>. Es decir, la información que se puede obtener está relacionada con la aparición y consumo de partículas precursoras a escala nanométrica<sup>80,81</sup>.

Aunque algunos de los estudios de difracción de rayos X se han realizado con equipos convencionales a escala de laboratorio, la mayoría se realizan, en la actualidad, con radiación sincrotrón<sup>82</sup>. Con estas fuentes de radiación es posible hacer un seguimiento muy rápido de los procesos dinámicos, ya que el tiempo de adquisición de datos es muy corto, en la escala de segundos<sup>83</sup>. Con esta metodología se observan *in situ* las etapas de nucleación y crecimiento cristalino en zeolitas, así como las

interacciones entre surfactante y especies poliméricas inorgánicas que conllevan a la formación de los sólidos mesofásicos<sup>80,81,84-88</sup>.

### 1.3.2. 2. Resonancia magnética nuclear

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) proporciona información sobre el entorno químico del núcleo.  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{29}\text{Si}$ -RMN son métodos no destructivos que se emplean extensamente para elucidar la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación en el proceso de gelación<sup>89</sup>.  $^{29}\text{Si}$ -RMN permite identificar las especies oligoméricas de silicio involucradas en los estados iniciales de polimerización<sup>90</sup>. Sin embargo, es difícil obtener información de los procesos de síntesis cuando las fuentes de silicio de estos sistemas micro o mesoporosos son alcoxisilanos. Esto es debido a que los procesos de hidrólisis, generalmente catalizados por ácidos ó bases, son más rápidos que el tiempo de relajación del Si, por lo que esta etapa es difícil de seguir con  $^{29}\text{Si}$  RMN. Para seguir estos procesos de hidrólisis se puede emplear la espectroscopía  $^{17}\text{O}$ -RMN, ya que las especies  $^{17}\text{O}$  son fácil y rápidamente detectables en disolución<sup>91</sup>. La espectroscopía  $^{29}\text{Si}$  RMN proporciona información complementaria a otras técnicas *in situ*, como SAXS<sup>84,91,92</sup>. Con estas técnicas se obtiene información cinética de los primeros estadios de reacción y con  $^{29}\text{Si}$  RMN se identifican los oligómeros de silicato durante el proceso de condensación de la sílice. Para los sistemas mesoporosos, la espectroscopía  $^{29}\text{Si}$  RMN se utiliza para determinar el tipo de especies silicato presentes en el sistema y como éstos se ven afectados por la presencia de surfactantes.

### **1.3.2.3 Calorimetría**

La calorimetría es una técnica sensible y exacta para medir la velocidad relativa de cristalización y es especialmente útil para seguir los primeros estadios de la etapa de cristalización de las zeolitas. La velocidad de reacción se determina a partir de la medida de la velocidad de evolución del calor de reacción<sup>93,94</sup>. A través de medidas directas sobre las propiedades termodinámicas de los procesos de síntesis, la calorimetría se convierte en una herramienta poderosa para hacer un seguimiento de la cinética de reacción<sup>95</sup>. Para seguir los mecanismos de reacción de partículas de zeolitas coloidales, que se preparan a partir de disoluciones transparentes, como por ejemplo el sistema TPAOH-Silicalita-1, se puede utilizar una combinación de técnicas, y obtener así información de cada una de las etapas. Con SAXS se caracterizan las primeras partículas que se encuentran en la disolución transparente, mientras que la calorimetría *in situ* permite seguir el crecimiento cristalino en términos termodinámicos, obteniendo una descripción cinética del sistema<sup>96</sup>.

### **1.3.2.4. Espectroscopía FTIR-ATR**

La espectroscopía infrarroja (FTIR) puede proporcionar información estructural sobre los oligómeros inorgánicos y las moléculas orgánicas que actúan como plantilla. Dadas las características habituales del medio de síntesis de tamices moleculares, con presencia de sólidos en suspensión, disolventes fuertemente absorbentes de la radiación infrarroja, valores extremos de pH y alta presión, estos estudios sólo pueden abordarse mediante el empleo de la espectroscopía infrarroja por reflexión total atenuada (FTIR-ATR). En el modo de reflexión total atenuada, la radiación infrarroja se refleja en el interior de un cristal situado en contacto con la disolución, lo que hace que el camino óptico sea muy pequeño, del

orden de unas micras, y altamente reproducible. Además, estos cristales están disponibles en diferentes materiales, algunos resistentes a medios corrosivos.

Se han publicado algunos trabajos en los que se estudia mediante FTIR-ATR *in situ* la síntesis de tamices moleculares microporosos, como la zeolita ZSM-5 y aluminofosfatos, así como de silicatos mesoporosos, que demuestran la capacidad de esta herramienta de análisis para seguir la evolución del gel de síntesis en el tiempo y en función de los cambios que se introduzcan en las condiciones de síntesis<sup>97-99</sup>. Esta metodología *in situ*, permite determinar cambios en el grado de condensación de las especies de silicio en el medio de síntesis<sup>100,101</sup>. Es una metodología rápida para seguir los cambios que se producen durante la formación de la red inorgánica, proporcionando un punto de vista cinético de la formación de materiales mesoporosos tipo MCM-41<sup>100,102,103</sup>. Al mismo tiempo, el análisis de los modos de vibración de los surfactantes puede proporcionar información sobre su empaquetamiento y las interacciones con la red inorgánica. Numerosos estudios han sido desarrollados por FTIR sobre el comportamiento de surfactantes en disolución acuosa, a diferentes concentraciones. Esta técnica permite, de un modo sencillo, estudiar los cambios conformacionales que tienen lugar durante el proceso de micelación de surfactantes y calcular la temperatura micelar crítica (CMT)<sup>104-110</sup>.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> A.F. Cronstedt; *Akad. Handl. Stockholm*, **1756**, 18, 120-130.
- <sup>2</sup> E. M. Flanigen; en *Introduction to Zeolite Science and Practice* (H. van Bekkum; E.M., Flanigen; P.A. Jacobs; J.C. Jansen, Eds); **2001**; Elsevier; Amsterdam, pág 15.
- <sup>3</sup> R.M. Barrer; P.J. Denny; *Journal of the Chemical Society*; **1961**, 971.
- <sup>4</sup> *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th; Ch. Baerlocher; L.B. McCusker, D.H. Olson (Eds), **2007**, Elsevier.
- <sup>5</sup> E. M. Flanigen; en *Introduction to Zeolite Science and Practice* (H. van Bekkum; E.M., Flanigen; P.A. Jacobs; J.C. Jansen, Eds); **2001**; Elsevier, Amsterdam, pág 27.
- <sup>6</sup> A. Corma; *Chemical Reviews*. **1997**, 97, 2373-2419.
- <sup>7</sup> J. Pérez-Pariente; en *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones* (J. García Martínez; J. Pérez-Pariente, Eds) **2002**; Publicaciones Universidad de Alicante; pág 13.
- <sup>8</sup> E. M. Flanigen; en *Introduction to Zeolite Science and Practice* (H. van Bekkum; E.M., Flanigen; P.A. Jacobs; J.C. Jansen, Eds); 2001; Elsevier; Amsterdam, pág 12.
- <sup>9</sup> E. M. Flanigen; en *Introduction to Zeolite Science and Practice* (H. van Bekkum; E.M., Flanigen; P.A. Jacobs; J.C. Jansen, Eds); 2001; Elsevier; pág 13.
- <sup>10</sup> R.J Argauer; G.R. Landolt; **1972**, U.S. Pat 3.702.886.
- <sup>11</sup> L.B. McCusker; C. Baerlucker; en *Introduction to Zeolite Science and Practice* (H. van Bekkum; E.M., Flanigen; P.A. Jacobs; J.C. Jansen, Eds); 2001; Elsevier; Amsterdam, pág 47.
- <sup>12</sup> C.J. Brinker; J. W. Scherer; en *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*; (C.J. Brinker; J.W. Scherer, Eds), **1990**, Academic Press, London, pág 2.
- <sup>13</sup> B. Tan; S.E. Ranas; *Journal of Physical Chemistry B*; **2006**, 110, 22353-22364.
- <sup>14</sup> L.A. Villaescusa; M.A. Camblor; *Recent. Res. Devel. Chem.*; **2003**, 1, 93-141.
- <sup>15</sup> S.P. Zhdanov; N.N. Samulevich; en L.V.C. Ress (Ed) *Proc. 5th. Intern. Conf. on Zeolites*; Heyden, **1980**, London, pág 75.
- <sup>16</sup> S.P. Zhdanov; en: E.M. Flanigen, L.B. Sand (Eds), *Molecular Sieves Zeolites-I*; A.C.S. Adv.. Chem. Ser., **1971**, 101, pág 20.
- <sup>17</sup> A. Nastro; L.B. Sand; *Zeolites*; **1983**, 3, 57-
- <sup>18</sup> C.S. Cundy; *Journal of Crystal Growth*; **1990**, 100, 189-202.
- <sup>19</sup> L. Gora; k. Steletzky; R.W. Thompson; G.D.J. Pilléis; *Zeolites*; **1997**; 18, 119-
- <sup>20</sup> G.S. Wersema; R.W. Thompson; *Journal of Material Chemistry*; **1996**, 6, 1693-
- <sup>21</sup> H. Kessler; J. Patarin; C. Schott-Daric; en *Advances Zeolite Science and Applications* (J.C. Cansen; M. Stöcker; H.G. Karge; J. Weitkamp; Eds) *Studies in Surface Science and Catalysis*; **1994**, 85, pág 75.
- <sup>22</sup> C.S. Cundy; P.A. Cox; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2005**, 82,-1-78.

- <sup>23</sup> J. P. Wilson en *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity* (E.G. Derouane; F. Lemos; C. Naccache; F.R. Ribeiro, Eds), Kluwer Academic Publisher, **1992**, Dordrecht, pág 26.
- <sup>24</sup> E.M. Flanigen; en *Zeolites: Science and Technology* (F.R. Ribeiro; A.E. Rodrigues; L.D. Rollman; C. Naccache, Eds) NATO ASI Series E, **1984**, 80, 3.
- <sup>25</sup> Jesús Lázaro Muñoz; en *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones* (J. García Martínez; J. Pérez-Pariente, Eds) **2002**; Publicaciones Universidad de Alicante; pág 127-144.
- <sup>26</sup> F. Rey; J. L. Jordá; en *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones* (J. García Martínez; J. Pérez-Pariente, Eds) **2002**; Publicaciones Universidad de Alicante, pág 42.
- <sup>27</sup> Y. Wang; D. Zhao; *Chemical Reviews*; **2007**, 107, 2821-2860.
- <sup>28</sup> J.S. Beck; J.C. Vartulli; W.H. Roth; M.E. Leonowicz; C.T. Kresge; K.D. Schimdt; C.T. Chu; D.H. Olson; E.W. Sherppad; S.B. McBullen; J.B. Higgins; J.C. Schlenker; *Journal of the American Chemical Society*; **1992**; 114, 10834-10843.
- <sup>29</sup> R.H. Ottewill; en *Surfactants*; (Th.F. Tadros; Ed); **1983**, Academic Press, London, pág 1.
- <sup>30</sup> K. Holmberg; B. Jonson; B. Kronberg; B. Lindman; en *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*; (K. Holmberg; B. Jonson; B. Kronberg; B. Lindman; Eds) **2002**; John Wiley & Sons, Göterborg; Lund, Stockholm, pág 3.
- <sup>31</sup> D. Myers; *Surfactant Science and Technology*; (D. Myers, Ed) **1992**; VCH Publisher; New Jersey, pág 82.
- <sup>32</sup> K. Holmberg; B. Jonson; B. Kronberg; B. Lindman; en *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*; (K. Holmberg; B. Jonson; B. Kronberg; B. Lindman; Eds) **2002**; John Wiley & Sons, Göterborg; Lund, Stockholm, pág 3.
- <sup>33</sup> K. Holmberg; B. Jonson; B. Kronberg; B. Lindman; en *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*; (K. Holmberg; B. Jonson; B. Kronberg; B. Lindman; Eds) **2002**; John Wiley & Sons, Göterborg; Lund, Stockholm, pág 10.
- <sup>34</sup> G.J. de A.A. Soler-Illia, C. Sanchez; B. Lebeau, J.Patarin, *Chemical Reviews*; **2002**,102, 4093-4138.
- <sup>35</sup> K. Flodström; V. Alfredsson; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, 59, 167-176.
- <sup>36</sup> T. Klimova; A. Esquivel; J. Reyes; M.Rubio; X. Bokhim; J. Aracil; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2006**; 93, 331-343.
- <sup>37</sup> C-Y. Chen; S. L. Burkett; H-X. Li; M.E. Davis; *Microporous Materials*; **1993**, 2, (1) 27-34.
- <sup>38</sup> A. Firouzi; D. Kuma; L. M. Bull; T. Besie; P. Sieger; Q. Huo; S. A. Walke; J. A. Zasadzinski; C. Clinka; J. Nicol; D. Margolese; G. Stucky; B.F. Chemlka; *Science*, **1995**, 267, 1138.
- <sup>39</sup> Y-C. Hsu; Y-T. Hsu; M-Y. Hsu; C-M. Yang; *Chemistry of Materials*; **2007**, 19, 1120-1126.

- <sup>40</sup> M. Impéroc-Clerc; P. Davidson; A. Davidson; *Journal of the American Chemical Society*; **2000**, *122*, 11925-11933.
- <sup>41</sup> R. Ryoo; C.H. Ko; M. Kruk; V. Antochshuk; M. Jaroniec; *Journal of Physical Chemistry B*; **2000**, *104*, 11465-11471.
- <sup>42</sup> F. Kleitz; D. Liu; G.M. Anilkumar; I. Park; L.A. Sotovyoy; A.N. Shmakov; R. Ryoo; *Journal of Physical Chemistry B*; **2003**, *107*, 14296-14300.
- <sup>43</sup> J. Fan; C-Z. Yu; T. Gao; J. Lei; B. Z. Tian; L. M. Wang; Q. Luo; B. Tu; W. Z. Zhou; D. Y. Zhao; *Angewandte Chemical International Edition*; **2003**, *42*, 3146-3150
- <sup>44</sup> Q. Qin; J. Ma; K. Liu; *Journal of Colloid and Interface Science*; **2007**; *315*, 80-86.
- <sup>45</sup> A. Corma; V. Fónes; T. Navarro; J. Pérez-Pariente; *Journal of Catalysis*; **1994**; *148*, 569-574.
- <sup>46</sup> S. P. Naik; A. Chiang; R. Thompson; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2003**; *60*, 213-224.
- <sup>47</sup> A. Karlsson; M. Stöcker; R.S. Schmidt; *Microporous and Mesoporous Materials*; **1999**, *27*, 181-192.
- <sup>48</sup> A. Karlsson; M. Stöcker; K. Schäfer; *Studies in Surface Science and Catalysis*; **1999**, *125*, 61.
- <sup>49</sup> A. Karlsson; M. Stöcker; K.Schäfer; *Studies in Surface Science and Catalysis*; **2000**, *129*, 99.
- <sup>50</sup> K. R. Kloestra; H. van Bekkum; J.C. Cansen; *Chemical Communications*; **1997**; 2281-2282.
- <sup>51</sup> M.J. Verhoef; P.J. Kooyman; J.C. van de Waal; M.S. Rigutto; J.A. Peters; H. van Bekkum. *Chemistry of Materials*; **2001**, *13*, 683-687.
- <sup>52</sup> D.T. On; S. Kaliaguine; *Angewandte Chemie International Edition*; **2001**, *40*, 3248-3251.
- <sup>53</sup> J. Pérez-Pariente; I. Díaz; J. Agúndez; *CR Chimie*; **2005**, *8*, 569-578.
- <sup>54</sup> A. Taguchi; F. Schüth; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2005**, *77*, 1-45.
- <sup>55</sup> X. Meng; D. Li; X. Yang; Y. Yu; S. Wu; Y. Han; Q. Yang; D. Jiang; F-S. Xiao; *Journal of Physical Chemistry B*; **2003**; *107*; 5014-5021.
- <sup>56</sup> Z. Zhang; Y. Han; F-S. Xiao; S.Qiu; L.Zhu; R. Wang; *Journal of the American Chemical Society*; **2001**; *123*; 5014-5021.
- <sup>57</sup> S.P.B. Kremer; C.E.A. Kirchock; A. Aerts; K. Villani; J.A. Martens; O.I. Lebedau; G. van Tendeloo; *Advanced Materials*; **2003**; *15*, 1705.
- <sup>58</sup> Y. Liu; W. Zhang; T.J. Pinnavaia; *Journal of the American Chemical Society*; **2000**, *122*, 8791-8792.
- <sup>59</sup> J. Agúndez; I. Díaz; C. Márquez-Álvarez; E. Sastre; J. Pérez-Pariente; *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2004**, *154 C*, 2907-2914.
- <sup>60</sup> W. Guo; L. Hunag; P.Deng; Z.Xue; Q. Li; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2001**, *44-45*, 427-434.

- <sup>61</sup> Z. Zhang; Y. Han; L. Zhu; R. Wang; Y. Yu; S. Qiu; D. Zhao; F-S. Xiao; *Angewandte Chemie International Edition*; **2001**, *40*, 1258-1262.
- <sup>62</sup> Y. Liu; W. Zhang; T.J. Pinnavaia; *Angewandte Chemie International Edition*; **2001**, *40*, 1255-1258.
- <sup>63</sup> Y. Liu; T.J. Pinnavaia; *Journal of Materials Chemistry*; **2004**, *14*, 1099-1103
- <sup>64</sup> K.S. Triantafyllidis; A.A. Lappas; I.A. Vasalos; Y. Liu; H. Wang; T.J. Pinnavaia; *Catalysis Today*; **2006**, *112*, 33-36.
- <sup>65</sup> B. Xu; H. Li; W. Hua; Y. Yue; Z. Gao; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2006**; *88*, 191-196.
- <sup>66</sup> C. J. Brinker; J. W. Scherer; en *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*; (C. J. Brinker; J. W. Scherer; Eds); **1990**, Academic Press; London; pág 116.
- <sup>67</sup> C. J. Brinker; J. W. Scherer; en *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*; (C. J. Brinker; J. W. Scherer; Eds); **1990**, Academic Press; London; pág 135.
- <sup>68</sup> R. K Iler; en *The Chemistry of Silica* (R. K Iler, Ed), 1979, Wiley, New York.
- <sup>69</sup> K. D. Keefer; en *Better ceramics through chemistry* (C.J. Brinker; D. E. Clark; D. R. Ulrich; Eds); 1984; North-Holland, New York, pág 15.
- <sup>70</sup> C. J. Brinker; J. W. Scherer; en *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*; (C. J. Brinker; J. W. Scherer; Eds); **1990**, Academic Press; London; pág 103.
- <sup>71</sup> Y. Xu; X. Sun; D. Wu; Y. Sun; Y. Yang; H. Yuan; F. Deng; Z. Wu; *Journal of Solution Chemistry*; **2007**; *36*, 327-344.
- <sup>72</sup> C. J. Brinker; J. W. Scherer; en *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*; (C. J. Brinker; J. W. Scherer; Eds); **1990**, Academic Press; London; pág 105.
- <sup>73</sup> C. J. Brinker; J. W. Scherer; en *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*; (C. J. Brinker; J. W. Scherer; Eds); **1990**, Academic Press; London; pág 112.
- <sup>74</sup> J-H. Xiao; Z. Zhang; *Journal of Materials Science*; **2007**; *42*, 4461-4469.
- <sup>75</sup> C. J. Brinker; J. W. Scherer; en *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*; (C. J. Brinker; J. W. Scherer; Eds); **1990**, Academic Press; London; pág 25.
- <sup>76</sup> C. J. Brinker; J. W. Scherer; en *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*; (C. J. Brinker; J. W. Scherer; Eds); **1990**, Academic Press; London; pág 126.
- <sup>77</sup> J. M. Thomas; J. Klinowski; *Advances in Catalysis*; **1985**, *33*, 199.
- <sup>78</sup> A. T. Bell; *Colloids and Surfaces A*, **1999**, 221.
- <sup>79</sup> A.K. Cheetham; C.F. Mellot; *Chemistry of Materials*; **1997**; *9*, 2269-2279.
- <sup>80</sup> P. Norby; *Current Opinión in Colloid & Interface Science*; **2006**, *11*, 118-125.
- <sup>81</sup> P-P. E. A. de Moor; T.P.M. Beelen; R.A. van Santen; *Journal of Physical Chemistry B*; **1999**, *103*, 1639-1650.



- <sup>82</sup> R.J. Francis; D. O'Hare *Journal of chemical Society; Dalton Transactions*; **1998**; 3133-3148.
- <sup>83</sup> M.C. Morón; *Journal of Materials Chemistry*; **2000**; *10*, 2617-2626.
- <sup>84</sup> C. J. Y. Houssin; C.E.A. Kirschhoch; P.C.M.M. Magussin; B.L. Mojet; P. J. Grobet; P.A. Jacobs; J.A. Martens; R.A. van Santen; *Physical Chemistry Chemical Physics*; **2003**, *5*, 3518-3524.
- <sup>85</sup> S. O'Brien; R.J. Francis; A. FOBS; D. O'Hare; O.N. Kazako; K.Kuroda; *Chemistry of Materials*, **1999**, *11*, 1822-1832.
- <sup>86</sup> K. Flodström; H. Wennerstrom; C.V. Texeira; H. Amenitsch; M. Lindén; V. Alfredsson; *Langmuir*; **2004**, *20* (23), 10311-10316.
- <sup>87</sup> K. Flodström; H. Wennerstrom; C.V. Texeira; H. Amenitsch; V. Alfredsson; M. Lindén; *Langmuir*; **2004**, *20* (12), 4885-4891.
- <sup>88</sup> M. Lindén; S.A. Schunk; F. Schüth; *Angewandte Chemie (International Ed.)* **1998**, *37*, 821-823.
- <sup>89</sup> K. Flodström; H. Wennerström; V. Alfredsson; *Langmuir*; **2004**, *20*, 680-688.
- <sup>90</sup> C.J. Brinker; en *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of sol-gel processing* (C.J. Brinker; G.W. Scherer, Eds) **1990**, *Academic Press*, pág 100.
- <sup>91</sup> C.C. Egger; M.W. Anderson; G. J. T. Tiddy; J.L. Casci; *Physical Chemistry and Chemical Physics*; **2005**, *7*, 1845-1855.
- <sup>92</sup> J. Frasch; B. Lebeau; M. Souldard; L. Patarin; R. Zana; *Langmuir*; **2000**, *16*, 9049-9057.
- <sup>93</sup> S. Yang; A. Navrotsky; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2002**, *52*, 93-103.
- <sup>94</sup> S. Yang; A. Navrotsky; *Chemistry of Materials*; **2002**, *14*, 2803-2811.
- <sup>95</sup> S. Yang; A. Navrotsky; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2001**, *46*, 137-151.
- <sup>96</sup> S. Yang; A. Navrotsky; *Chemistry of Materials*; **2004**, *16*, 210-219.
- <sup>97</sup> G. Boxhoorn; O. Sudmeijer; P. H. G. van Kasteren; *Journal of the Chemical Society; Chemical Communication*; **1983**, 1416.
- <sup>98</sup> W. R. Moser; *Adv. Chem. Ser.*; **1992**, *230*, 2.
- <sup>99</sup> D.C. Calabro; E. W. Valyocsik; F. X. Ryan; *Microporous Materials*; **1996**, *7*, 243.
- <sup>100</sup> V.L. Zholobenko; S.M. Holmes; C. S. Cundy; J. Dwyer; *Microporous and Mesoporous Materials*; **1997**, *11*, 83-86.
- <sup>101</sup> W.R. Moser; J.E. Cnossen; A.W. Wang; S.A. Krouse; *Journal of Catalysis*, **1985**, *95*, 21-32.
- <sup>102</sup> D.C. Calabro; E.W. Valyocsik; F.X. Ryan; *Microporous and Mesoporous Materials*; **1996**, *7*, 243-259.
- <sup>103</sup> S.H. Homes; V.L. Zholobenko; A. Thursfield; R.J. Plaisted; C.S. Cundy; J. Dwyer; *Journal of Chemical Society; Faraday Transactions*; **1998**, *94* (14), 2025-2031.
- <sup>104</sup> M.A.k.L. Dissanayake; R. Frech; *Macromolecules*; **1995**, *28*, 5312-5319.
- <sup>105</sup> Y. L. Su; J. Wang; H-Z. Liu; *Macromolecules*; **2002**, *35*, 6426-6431.

<sup>106</sup> C. Guo; J. Wang; H-Z-Liu; Y-Y. Chen; *Langmuir*; **1999**, *15*, 2703-2708.

<sup>107</sup> P. T. T. Wang; H. H. Mantsch; *Journal of Colloid and Interface Science*; **1989**; *129*, 258-269.

<sup>108</sup> D.R. Scheuing; J.G. Weers; *Langmuir*; **1990**, *6*, 665-671.

<sup>109</sup> J. Umemura; D.G. Cameron; H.H. Mantsch; *Journal of Physical Chemistry*; **1980**, *84*, 2272-2277.

<sup>110</sup> T. Hawaii; J. Umemura; T. Takenaka; M. Kodama; S. Seki; *Journal of Colloid and Interface Science*; **1985**, *103*, 56-61.



## **OBJETIVOS**

## 2. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es la preparación de aluminosilicatos mesoestructurados con propiedades catalíticas mejoradas. Si a los materiales mesoporosos ordenados se les dota de la acidez apropiada, podrían ser utilizados como catalizadores ácidos para una gran variedad de reacciones. Se utilizarán disoluciones que contienen semillas de zeolita previamente formadas, las cuales interaccionarán con un surfactante para originar el material mesoporoso. Así, el aluminosilicato mesoestructurado resultante presentaría *clusters* zeolíticos a modo de bloques de construcción en sus paredes.

Se hará un estudio detallado de las propiedades ácidas que presentan los materiales obtenidos, basado en el conocimiento de la concentración y fuerza de los centros ácidos que presentan en su superficie, tanto centros tipo Brønsted como tipo Lewis. Este objetivo se podrá desarrollar mediante una metodología basada en la adsorción de diversas moléculas sonda y el análisis de sólidos y las especies adsorbidas mediante espectroscopía FTIR. La adsorción de moléculas de carácter básico permite identificar diferentes centros ácidos Lewis y diferenciar grupos hidroxilo que no son distinguibles (o lo son muy difícilmente) cuando se analizan directamente los espectros FTIR de los sólidos ácidos.

La carencia de un conocimiento detallado de los mecanismos por los que tiene lugar la formación de los tamices moleculares quiere decir que el descubrimiento de nuevos materiales puede considerarse, hasta la fecha, un ejercicio heurístico que implica la exploración sistemática de muchas variables de reacción y requiere un alto grado de serendipia tener éxito en la síntesis de un nuevo material. Un completo entendimiento de los procesos que tienen lugar durante las diferentes etapas de formación conducirá a unos planteamientos de síntesis más racionales de obtención

de nuevas estructuras o a la mejora de las propiedades de los materiales ya existentes.

Los estudios *in situ* de reacciones hidrotermales están muy lejos de ser un proceso rutinario, debido a la complicada naturaleza de las reacciones de formación de estos materiales. La principal dificultad radica en la construcción de celdas de reacción capaces de resistir las relativamente altas temperaturas y presiones requeridas para la síntesis de tamices moleculares. Por lo tanto, otro de los objetivos de este trabajo será el diseño y puesta a punto de una celda de reacción donde se desarrolle la síntesis de tamices moleculares, que permita la obtención de espectros FTIR-ATR a tiempo real y medidas simultáneas de pH. Se pretende así, obtener información acerca de la cinética de formación de diferentes materiales mesoporosos ordenados. Los estudios espectroscópicos, en la síntesis de estos materiales, se centrarán en el análisis de las vibraciones de la red inorgánica y de los surfactantes. Se hará un análisis del comportamiento de los surfactantes en disolución acuosa, así como del proceso de síntesis de materiales mesoporosos en medio básico y ácido, donde se utilizarán diferentes tipos de surfactantes como agentes directores de estructura.

Finalmente, estos estudios sobre las propiedades ácidas de los materiales mesoestructurados y de los mecanismos de formación de materiales mesoporosos ordenados, servirán como base para continuar con el desarrollo de aluminosilicatos mesoporosos de acidez aumentada.



### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reactivos empleados

Los reactivos utilizados para sintetizar los materiales descritos en este trabajo fueron los siguientes:

- Tetraetilortosilicato (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , 99% Merck)
- Silicato sódico ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 25.5-28.5%, Merck)
- Sílice coloidal (disolución acuosa al 40% en peso, Aldrich)
- Aluminio metálico (Fine chemicals)
- Aluminato sódico ( $\text{NaAlO}_2$ , Analyticals)
- Sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ , 98%, Aldrich)
- Ácido clorhídrico (HCl, 37 %, Panreac)
- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 65%, Panreac)
- Ácido fluorhídrico (HF, 48%, Panreac)
- Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, disolución acuosa al 40% en peso, Alfa Aesar)
- Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH, disolución acuosa al 25% en peso, Aldrich)
- Hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, disolución acuosa al 35% en peso, Alfa Aesar)
- Amoníaco ( $\text{NH}_3$ , 25%, Panreac)
- Hidróxido Sódico (NaOH, 98 %, Aldrich)
- Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr, 95%, Aldrich)
- Pluronic PE10400 (BASF Company Europa)
- Pluronic F127 (BASF)
- Pluronic P123 (Aldrich)

- Bromuro de tetrapropilamonio (TPABr, 98%, Alfa Aesar)
- Fluoruro amónico (NH<sub>4</sub>F, 98%, Aldrich)
- Nitrato de tetraamin platino (II) (Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Aldrich)
- Agua desionizada milli Q.

## **3.2. Estudios in situ por espectroscopía FTIR**

### **3.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la radiación infrarroja y la materia. Se suele considerar que la radiación infrarroja comprende un intervalo de longitudes de onda de 0.75 a 1000  $\mu\text{m}$  (número de onda,  $\tilde{\nu}$ , de 13000 a 10  $\text{cm}^{-1}$ ). Este intervalo se divide a su vez en varias regiones, que son el IR cercano (NIR, de sus siglas en inglés) con una longitud de onda que está comprendida entre 0.7 y 2.5  $\mu\text{m}$  ( $\tilde{\nu}$  entre 14300 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), IR medio (MIR) cuya longitud de onda está comprendida entre 2.5 y 25  $\mu\text{m}$  ( $\tilde{\nu}$  entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ ) y es la región más comúnmente utilizada. Por último el IR lejano (FIR) con longitudes de onda comprendidas entre 25 y 1000  $\mu\text{m}$  (número de onda entre 400 y 10  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>1</sup>.

Es una de las técnicas más versátiles, económicas y rápidas de identificación molecular. Analiza las absorciones debidas a cambios en el estado vibracional de las moléculas de una muestra. Por lo tanto, es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, pudiendo así, esta técnica, identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (o número de ondas) a la que los distintos grupos



funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR<sup>2</sup>. Es una técnica que permite analizar todo tipo de muestras, sólidas, líquidas o gaseosas y además, es sencilla, rápida y de alta sensibilidad y reproducibilidad.

En la actualidad, la mayoría de los espectrómetros utilizan la espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), para seleccionar la longitud de onda adecuada<sup>3</sup>. Los componentes más destacados de un equipo FTIR son la fuente, el detector y el interferómetro de Michelson. En la Figura 3. 1 se muestra una representación esquemática de un interferómetro de Michelson. El interferómetro de Michelson es un instrumento que emplea la interferencia de dos ondas de luz para medir con gran precisión longitudes de onda. Consiste en dos espejos planos perpendiculares entre sí, uno de los cuales puede moverse en dirección perpendicular a su superficie, a una velocidad constante. Entre los dos espejos, se encuentra situado un separador o *Beamsplitter*, donde parte de la radiación se refleja hacia un espejo y parte se transmite hacia el otro. Después de que los haces vuelven al separador, interfieren y de nuevo, una parte se transmite y la otra se refleja. Así, los dos haces, con una diferencia de fase, que depende del camino óptico entre ambos, se dirigen al detector. El patrón de interferencia generado, que se denomina interferograma, contiene la información espectral y depende de la posición del carro que contiene el espejo móvil. La señal que mide el detector para obtener el interferograma debe ser muestreada en intervalos iguales de diferencia de camino de una manera precisa, lo que se consigue mediante la utilización de un laser He-Ne.

El equipo que se ha empleado para llevar a cabo los estudios *in situ* es un espectrómetro FTIR Thermo Nicolet Nexus, provisto de un detector MCT (de las siglas en inglés Telururo de Mercurio y Cadmio). Se registraron espectros en el modo ATR, en el intervalo comprendido entre

## Experimental

4000 y 650  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Se trabajó con un número de barridos de 10 o de 100, dependiendo del experimento, usando una función de apodización Happ-Genzel.

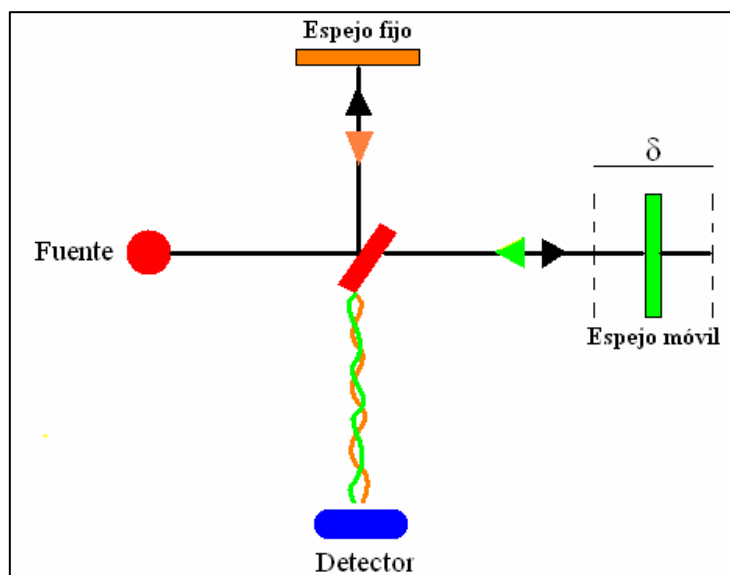


Figura 3. 1. Esquema de un interferómetro de Michelson

### 3.2.2. Técnica de reflexión total atenuada (ATR)

Desde la introducción de la instrumentación FTIR, la espectroscopía de reflexión interna evoluciona y llega a ser una técnica manejable para muchos tipos de muestras. La Reflexión Total Atenuada (ATR), permite analizar muestras tales como películas, sólidos, material en polvo e incluso líquidos muy absorbentes, como pueden ser las pinturas o disoluciones acuosas, las cuales no pueden ser estudiadas en el modo transmisión<sup>4</sup>.

### 3.2.2.1. Principios de la técnica ATR

Esta técnica se basa en la reflexión total de la radiación IR a través de un Elemento de Reflexión Interna (IRE) que está en contacto con la muestra (Figura 3. 2)<sup>5</sup>.

Cuando tiene lugar la reflexión en la interfase muestra/IRE, la radiación penetra una corta distancia en la muestra, que se denomina distancia de penetración ( $dp$ ) (ecuación 3.1) que depende de una serie de parámetros:

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\text{sen}^2\theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (3.1)$$

$\lambda$ : la longitud de onda.

$n_1$ : índice de refracción del cristal (IRE).

$n_2$ : índice de refracción de la muestra.

$\theta$ : ángulo con el que incide la radiación IR en el interior del cristal



Figura 3. 2. Diagrama esquemático de un sistema ATR, con geometría horizontal de plato hondo, donde se ve reflejada la radiación IR incidente a través del IRE.

## Experimental

La distancia de penetración ( $dp$ ) es una consecuencia de la onda evanescente que se produce con la reflexión interna del haz de IR a través del IRE si la muestra absorbe radiación (Figura 3. 3). En la ley de Lambert-Beer (ecuación 3.2), el espesor ( $b$ ) está relacionado con la  $dp$ , siendo el primero equivalente en ATR a la  $dp$  multiplicada por el número de reflexiones del haz de IR que se producen a través del cristal IRE ( $N$ ), es decir,  $b = N \times dp$ .

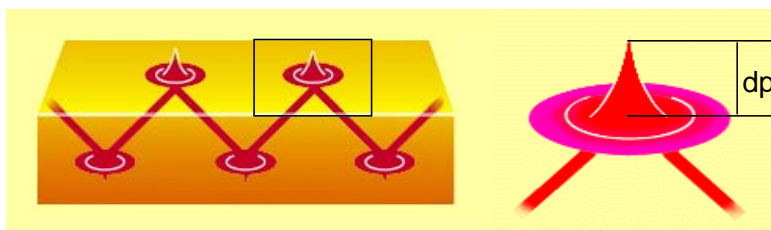
$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (3.2)$$

donde:

$\varepsilon$  : absorptividad molar

$b$ : espesor de la muestra

$c$ : concentración de la muestra



**Figura 3. 3. Izquierda: Reflexión de la radiación IR a través del IRE. Derecha: Onda evanescente.**

Como se ha comentado anteriormente, con esta técnica es posible estudiar muestras muy absorbentes, debido a que la distancia de penetración de la radiación IR es reducida, entre unas décimas y varias micras y altamente reproducible. Estas características permiten evitar los inconvenientes de la fuerte absorción de radiación infrarroja de algunos disolventes, como por ejemplo el agua<sup>6</sup>. De este modo, la técnica ATR tiene un gran potencial para el estudio de las reacciones sol-gel, donde en

la fase líquida, el ambiente de las especies en disolución juega un papel determinante en el control de la estructura y morfología del material final.

### **3.2.2.2. Accesorios ATR**

La geometría de la celda ATR es una importante consideración para realizar estudios interfaciales, por lo que en un principio se desarrollaron diferentes diseños de celdas ATR, como cilíndricas (CIR), de cámara (tanto verticales como horizontales) u horizontales. Pero poco a poco, los ATR horizontales han ido reemplazando a los otros diseños, debido a que presentan una principal ventaja, que es precisamente que la superficie del IRE es horizontal, permitiendo así una fácil distribución y un óptimo contacto interfacial muestra/IRE. La geometría de los ATR horizontales puede ser de plato hondo (Figura 3. 2) o de plato llano, donde la única diferencia entre ambos es que en la geometría de plato hondo el IRE se encuentra a un nivel más bajo. Otros factores que han contribuido al uso tan extenso de los ATR horizontales son su precio, debido a que su diseño es relativamente simple y la alta disponibilidad.

### **3.2.2.3. Materiales utilizados como IRE**

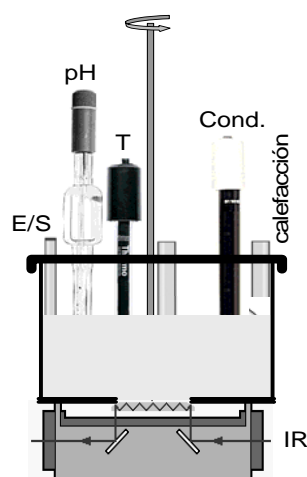
Una amplia variedad de materiales están disponibles para ser utilizados como IREs en el mercado. Elegir un material u otro depende de varios factores como puede ser el intervalo de espectro de interés del sistema adsorbente/adsorbato que se está estudiando, la naturaleza del disolvente, el pH del sistema, las propiedades físicas y químicas del material o el costo entre otros. El seleniuro de zinc (ZnSe) y el germanio

(Ge) son los materiales utilizados de un modo más común<sup>7</sup>. El ZnSe es un cristal de bajo costo con un rango de transparencia comprendido entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , que presenta una buena realización óptica y es insoluble en agua. Es ideal para analizar líquidos o geles no abrasivos, es decir, para trabajar a valores de pH intermedios, pero no extremos, ya que en medios muy ácidos o básicos es químicamente reactivo y puede resultar oxidado. Además, el ZnSe se agrieta fácilmente, por lo que hay que poner un especial cuidado al limpiarlo. Existen otros materiales que pueden ser utilizados como IRE, como el sulfuro de zinc, el telururo de cadmio, un material llamado AMTIR (compuesto por germanio, arsénico y selenio) silicio, zirconio o diamante, que fue el material elegido para desarrollar los experimentos desarrollados en este trabajo. El diamante se ha elegido por su dureza y porque no es reactivo químicamente a valores de pH extremos, que son precisamente donde se producen los procesos sol-gel, siendo atacado únicamente por el ácido sulfúrico. Ofrece transparencia en el intervalo comprendido entre 4000 y 650  $\text{cm}^{-1}$ , pero tiene el inconveniente de absorber radiación alrededor de 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Otros inconvenientes son su alto precio y disponibilidad.

### **3.2.3. Celda FTIR-ATR**

En este apartado se describe el diseño y puesta a punto de la celda adaptada a un accesorio ATR horizontal comercial, donde se han desarrollado y estudiado, por espectroscopía FTIR a tiempo real, procesos de hidrólisis y condensación de precursores de silicio, analizado transiciones de fase de surfactantes y se han llevado a cabo síntesis de tamices moleculares. En la Figura 3. 4 se puede observar el diseño del autoclave de reacción. La pared de la celda es un cilindro de Teflón<sup>®</sup>, recubierto externamente con una camisa de acero. La base de este cilindro

se acopla al disco de acero del accesorio ATR comercial (DurSAMPLIR® de SensIR Technologies) con un cristal de diamante de 9 reflexiones. En la parte superior del autoclave, se adapta una tapa de acero que posee varios puertos, en los cuales se pueden ajustar perfectamente electrodos de pH y de conductividad, además del agitador, una sonda de temperatura y un sistema de calefacción/refrigeración por circulación de una mezcla de agua/etilenglicol al 50 % en peso, bombeada desde un baño termostático. Existe un último puerto, que se denominó E/S (Entrada/Salida), por donde se produce la adición de los reactivos y la toma de muestra del gel de síntesis. El volumen de gel que se puede preparar en esta celda de reacción está comprendido entre 50 y 250 mL y se puede calentar hasta una temperatura cercana a 100 °C.



**Figura 3. 4. Representación esquemática de la celda FTIR-ATR.**

Las medidas de pH *in situ* fueron tomadas con un electrodo de pH Thermo Orion en conjunción con un pH-metro modelo 250A Plus de Orion. Se diseñó un programa informático para registrar los valores de pH a diferentes intervalos de tiempo. El electrodo se limpiaba con una

disolución básica al 10 % en peso de NaOH y seguidamente con otra disolución ácida al 10 % en peso de HCl. Antes de cada medida, se calibraba utilizando dos disoluciones patrón (pH = 7 y pH = 4).

### **3.2.4. Hidrólisis y condensación de tetraetilortosilicato en disolución acuosa**

Antes de estudiar cualquier síntesis en la celda FTIR-ATR, se realizaron ensayos sobre los procesos de hidrólisis y condensación del TEOS, que es la fuente de silicio utilizada prácticamente en todas las síntesis descritas en esta tesis. Los ensayos se elaboraron tanto en medio ácido como en medio básico, generalmente, con las mismas condiciones (concentración de TEOS, volumen de disolvente, temperatura o pH) que fueron utilizadas posteriormente para sintetizar los diferentes materiales.

#### **3.2.4.1. Reacción en medio básico**

El catalizador empleado en este experimento fue amoníaco. La composición molar del sistema fue: 1 SiO<sub>2</sub>: 33 NH<sub>4</sub>OH: 257 H<sub>2</sub>O. Primero, se prepararon 76.01g de una disolución acuosa de amoníaco, pesando 32.91 g de una disolución al 25 % en peso de NH<sub>3</sub> y añadiendo sobre esta cantidad 43.10 g de agua. Esta disolución se trasvasó a la celda FTIR-ATR. A continuación, bajo constante agitación, se añadieron 3.13 g de TEOS. A partir de ese momento se registraron, a temperatura ambiente, espectros FTIR cada 2 min durante 120 min y se obtuvieron medidas de pH cada minuto.



### 3.2.4.2. Reacción en medio ácido

En este estudio se emplean como catalizadores los ácidos HCl y HNO<sub>3</sub> a diferentes temperaturas, a un pH próximo a 0. La composición molar de la mezcla fue: 1 SiO<sub>2</sub>: 1.7 HCl ó HNO<sub>3</sub>: 53.2H<sub>2</sub>O.

#### *a) Hidrólisis y condensación del TEOS catalizado por HCl.*

Primero, se preparó una disolución acuosa de HCl 1.6 M. 123.18 g de esta disolución se trasvasaron a la celda FTIR-ATR. Se elevó la temperatura hasta 30 °C. A continuación, se añadieron 23.65 g de TEOS. Esta adición se tomó como tiempo cero para el registro de los espectros FTIR, que fueron tomados en intervalos de 2 min por un tiempo total de 120 min.

#### *b) Hidrólisis y condensación del TEOS catalizado por HNO<sub>3</sub>.*

El experimento se realizó del mismo modo que en el apartado anterior. Se preparó una disolución acuosa de HNO<sub>3</sub> 1.6 M, de donde se tomaron 164.25 g que se trasvasaron a la celda FTIR-ATR. A continuación, se elevó la temperatura a 30 ó 55 °C. Cuando la mezcla alcanzó la temperatura deseada, se añadieron 31.53 g de TEOS, donde de nuevo esta adición fue tomada como el punto cero de tiempo para el registro de los espectros FTIR, que se grabaron cada 2 min. La cinética del proceso se estudió por un tiempo total de 120 min.

### **3.2.5. Síntesis de sílice MCM-41**

#### **3.2.5.1. Sistema tetraetilortosilicato-bromuro de cetiltrimetilamonio**

La síntesis se desarrolló a temperatura ambiente, utilizando el surfactante catiónico CTABr en medio básico, por un proceso adaptado de la bibliografía<sup>8</sup>. La composición molar del gel de mezcla fue: 1 SiO<sub>2</sub>: 0.12 CTABr: 33 NH<sub>4</sub>OH: 257 H<sub>2</sub>O. El proceso de síntesis fue el siguiente: Se preparó una disolución con 0.66 g de CTABr que se añadieron lentamente y bajo agitación sobre 76.01 g de una disolución acuosa al 10.9 % de amoníaco. Esta disolución se agitó a una temperatura de 35 °C hasta que se tornó transparente. Entonces, se trasvasó a la celda de reacción. A continuación, se añadieron 3.13 g de TEOS y se agitó el gel durante 2 h. La adición del TEOS se tomó como tiempo cero para el registro de espectros.

#### **3.2.5.2. Sistema sílice coloidal-bromuro de cetiltrimetilamonio**

Esta síntesis fue llevada a cabo a 75 °C, en presencia del surfactante catiónico CTABr y en medio básico. La composición del gel de síntesis fue la siguiente: 1 SiO<sub>2</sub>: 0.12 CTABr: 0.28 TMAOH: 26.20 H<sub>2</sub>O. La síntesis se desarrolló como sigue: en un vaso de precipitados se disolvieron 7.28 g de CTABr en 50.73 g de agua desionizada a 35 °C. Cuando la disolución se tornó transparente, se añadieron 25.00 g de sílice

coloidal bajo agitación continua, hasta que la disolución fue homogénea. Se transfirió a la celda FTIR-ATR y se calentó a 75 °C. Entonces, se añadieron sobre ella, 17.00 g de una solución acuosa al 25 % de TMAOH. La mezcla se agitó durante 24 h, donde la adición de la disolución de TMAOH se consideró el inicio de la síntesis.

### **3.2.6. Síntesis de sílice SBA-15**

Antes de realizar la síntesis de sílice SBA-15, se llevó a cabo un estudio detallado de caracterización del surfactante no iónico Pluronic PE10400 en la celda FTIR-ATR. Este surfactante fue utilizado posteriormente en la síntesis de sílice SBA-15.

#### **3.2.6.1. Caracterización de Pluronic PE10400 en disolución acuosa**

Primero, se preparó la disolución del Pluronic PE10400 a 55 °C en un recipiente de polietileno. Para ello, se pesaron 4.20 g del surfactante PE10400, que se añadieron sobre 195,80 g de una disolución acuosa de HNO<sub>3</sub> 1.3 M. Una vez disuelto todo el Pluronic, la disolución se trasvasó a la celda FTIR-ATR y con la ayuda de un baño termostático, donde se añadió hielo, se fue enfriando la disolución hasta alcanzar los 4 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se programó el baño para calentar a una velocidad media de calentamiento de 1°C min<sup>-1</sup>. Los espectros fueron registrados en un intervalo de temperatura comprendido entre 4 y 55 °C a intervalos de 5 min. El Pluronic PE10400 fue un obsequio de la compañía BASF Europa, que se utilizó tal y como se recibió. El polímero PE10400

tiene un peso molecular nominal de 5900 y un contenido de PEO del 40 % en peso. Basándose en los datos de peso molecular y composición química, el PE10400 se puede representar por la fórmula  $(EO)_{27}(PO)_{61}(EO)_{27}$ .

### **3.2.6.2. Sistema tetraetilortosilicato-Pluronic PE10400**

La síntesis de SBA-15 puramente silícea, utilizando TEOS como fuente de silicio y el surfactante no iónico Pluronic PE10400 se realizó en la celda FTIR-ATR mediante un proceso adaptado de la referencia<sup>9</sup>. Primero, se preparó una disolución acuosa del surfactante PE10400 que contenía 4.74 g del surfactante, 79.05 g de una disolución de HNO<sub>3</sub> 4 M y 111.13 g de agua desionizada. Esta disolución se agitó a 55 °C durante 1 h aproximadamente. Una vez disuelto el Pluronic, la disolución se trasvasó a la celda y a continuación, se añadieron 10.30 g de TEOS. En este momento, comenzó el registro de espectros FTIR y se elevó la temperatura hasta alcanzar los 55 °C. El gel, de composición 1 SiO<sub>2</sub>: 0.017 PE10400: 26.06 HNO<sub>3</sub>: 128.25 H<sub>2</sub>O, se agitó durante 24 h a 55 °C. Durante este tiempo, se fueron registrando espectros en intervalos de 1 h, excepto para los 180 primeros minutos de reacción donde los espectros se registraron cada 2 min. Una vez transcurrido este tiempo, y siempre con agitación, se elevó la temperatura a 80°C durante 4 h. El material final se filtró y lavó con agua destilada y finalmente se secó.

### **3.2.7. Síntesis de precursores de zeolita ZSM-5 coloidal**

La composición molar de la disolución precursora de zeolita ZSM-5 coloidal fue: 1 SiO<sub>2</sub>: 0.032 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.004 Na<sub>2</sub>O: 0.12 TPA<sub>2</sub>O: 21.2 H<sub>2</sub>O. La preparación de la disolución precursora de zeolita se realizó por la adaptación de un proceso descrito en la bibliografía<sup>10</sup>. El modo de preparación fue el siguiente: Como fuente de aluminio se utilizó el hidróxido, que se obtuvo por precipitación de una disolución de sulfato de aluminio (Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 18 H<sub>2</sub>O) con una disolución acuosa al 25 % de NH<sub>3</sub>. Este precipitado se disolvió a temperatura ambiente con una disolución acuosa al 40 % de TPAOH. A continuación, se añadió una disolución acuosa de NaOH (3.75 % en peso). Se agitó la mezcla durante 5 min a temperatura ambiente y se trasvasó a la celda FTIR-ATR. Se elevó la temperatura hasta 30 °C. Entonces, se añadió el TEOS y se inició el registro de espectros FTIR y medidas de pH. La disolución se agitó durante 19 h. Una vez transcurridas éstas, se sometió la mezcla a un proceso hidrotermal. Se elevó la temperatura hasta 80 °C durante 42 h con agitación.

### **3.3. Síntesis de aluminosilicatos mesoporosos ordenados a partir de precursores de zeolitas**

En este apartado se describe la síntesis de materiales mesoestructurados sintetizados a partir de disoluciones precursoras de zeolita. Estas disoluciones precursoras se han sintetizado tanto en medio básico (pH próximo a 14), como en medio Fluoruro, a un pH en torno al neutro.

### **3.3.1. Síntesis en medio básico**

La composición molar de las disoluciones precursoras de zeolita ZSM-5 coloidal fue: 1 SiO<sub>2</sub>: x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.004 Na<sub>2</sub>O: 0.12 TPA<sub>2</sub>O: 21.2 H<sub>2</sub>O, donde x adoptó los valores de 0.02 ó 0.032. El catión tetrapropilamonio (TPA<sup>+</sup>) se introdujo en forma de hidróxido o de bromuro, con una relación molar TPAOH/TPA comprendida entre 0.63 y 1, donde TPA = TPAOH + TPABr. La preparación de todas las disoluciones precursoras de zeolita se desarrolló por la adaptación de un proceso descrito en la bibliografía, que se realizó de la siguiente forma: Como fuente de aluminio se utilizó el hidróxido, que se obtuvo por precipitación de una solución de sulfato de aluminio (Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ·18 H<sub>2</sub>O) con una disolución acuosa al 25 % de amoníaco. Este precipitado se disolvió a temperatura ambiente con una disolución acuosa al 40 % de TPAOH. Seguidamente, una parte de los iones TPA<sup>+</sup> se añadió en forma de bromuro en los experimentos donde fue necesario. A continuación, se añadió una disolución de NaOH (3.75 % en peso) y la fuente de silicio, TEOS. Las disoluciones resultantes se agitaron a temperatura ambiente entre 15 y 20 h. Por último, se sometió a un proceso hidrotermal, en autoclaves y sin agitación, por tiempos y temperaturas variables.

La formación de la mesofase se realizó a temperatura ambiente, añadiendo lentamente y con agitación vigorosa al sol precursor de zeolita una disolución acuosa al 20 % de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr). Después de un envejecimiento de 3 h sin agitación y a temperatura ambiente, el sólido obtenido se filtró, lavó y secó.

Como referencia, se han utilizado aluminosilicatos amorfos del tipo Al-MCM41 sintetizados por métodos convencionales, con relaciones Si/Al de 11 y 18<sup>11</sup>.

### **3.3.2. Síntesis en medio ácido**

Los aluminosilicatos mesoestructurados se prepararon a partir de geles precursores de zeolita Beta y ZSM-5 a pH ácido. Sin embargo, las disoluciones precursoras de estos dos tipos de zeolita se prepararon en medio fluoruro a pH en torno al neutro o incluso ligeramente básico.

#### **3.3.2.1. Síntesis de aluminosilicatos mesoestructurados a partir de geles de zeolita Beta.**

La composición molar final del gel precursor de zeolita Beta fue: 0.98 SiO<sub>2</sub>: 0.01 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.44 TEAOH: 0.42 HF: 4.72 H<sub>2</sub>O. La composición molar se seleccionó en base a la bibliografía sobre procesos para la obtención de zeolita Beta en medio fluoruro<sup>12</sup>. Con respecto a la receta original, se varió la cantidad de SiO<sub>2</sub> por la incorporación de aluminio al gel y el agente director de estructura, que en este caso fue el compuesto comercial TEAOH. Para la obtención de 100 g de gel final, se prepararon dos disoluciones: La primera de ellas contenía 0.25 g de Aluminio metálico, que se disolvieron en 28.12 g de una disolución acuosa al 35 % en peso de TEAOH. La segunda disolución estaba compuesta de 93.72 g de TEOS y 56.70 g de TEAOH (35 % en peso). Sobre esta segunda disolución se adicionó la primera. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente hasta la completa evaporación de etanol (producto de hidrólisis y condensación del TEOS), proceso que fue controlando por diferencia de pesada. Una vez evaporado todo el etanol, se añadieron gota a gota sobre el gel, 8.03 g de HF (48 % en peso). Se observó una precipitación inmediata del gel. El sólido blanco se molió para homogeneizarlo y seguidamente se introdujo en autoclaves de teflón recubiertos de acero. Los autoclaves se mantuvieron a 150 °C durante

diferentes periodos de tiempo. Para llevar a cabo la formación de la mesoestructura, se utilizaron tres tipos de surfactantes: el surfactante catiónico CTABr y los no iónicos Pluronic F127 y P123. El procedimiento con CTA se desarrolló como sigue: Una disolución acuosa al 20 % de CTA se puso en contacto con los geles precursores de zeolita Beta. Se agitó esta mezcla durante 15 minutos y a continuación se envejeció en estático a temperatura ambiente durante tiempos diferentes. La formación de la mesoestructura con los surfactantes no iónicos Pluronic F127 y P123 varió con respecto a la anterior: Una disolución ácida (HF 1.2 M) al 6.2 % y 6.0 % en peso de F127 y P123 respectivamente, se adicionó a los geles precursores de zeolita Beta. La mezcla resultante se envejeció con agitación durante 24 h a 45 °C antes de ser sometida a un proceso hidrotermal a temperaturas de 80 y 100 °C durante tiempos diferentes.

### **3.3.2.2. Síntesis de aluminosilicatos mesoestructurados a partir de geles de zeolita ZSM-5.**

La composición molar del gel fue: 1TEOS: 0.07 TPABr: 0.012 NaAlO<sub>2</sub>: 0.9 NH<sub>4</sub>F: 80 H<sub>2</sub>O. La preparación de la disolución se realizó por la adaptación de un proceso descrito en la bibliografía<sup>13</sup>: Los geles de zeolita ZSM-5 se prepararon en medio F añadiendo 137.20 g de agua sobre 0.06 g de NaAlO<sub>2</sub>, 1.10 g de TPABr y 1.99 g de NH<sub>4</sub>F. La mezcla se agitó durante unos minutos y a continuación, se añadieron bajo constante agitación 12.46 g de TEOS. Para algunos ensayos, se añadió la cantidad necesaria (entre 0.4 y 2 mL) de HF al 48 % en peso para ajustar el pH a 7. La mezcla se homogeneizó a temperatura ambiente durante 3 h bajo constante agitación. Una vez transcurrido este tiempo, el precipitado blanco lechoso se introdujo en autoclaves. El gel fue sometido a un proceso hidrotermal durante tiempos diferentes a 150 °C. Una vez



preparado el gel precursor de zeolita ZSM-5, la formación de la mesoestructura se desarrolló de dos formas diferentes:

a) En aquellos experimentos en los cuales el gel precursor fue ajustado a un  $\text{pH} = 7$  por la adición de HF antes del tratamiento hidrotermal, la preparación de los materiales mesoestructurados se desarrolló adicionando sobre el gel precursor una disolución acuosa al 6.2 % en peso de Pluronic F127. La mezcla se agitó durante unos minutos. El gel resultante se introdujo en autoclaves que fueron sometidos a un envejecimiento durante tiempos diferentes a 80 °C.

b) En los experimentos en los que el pH del gel precursor de zeolita no fue ajustado a  $\text{pH} = 7$ , se añadió una disolución ácida (diferentes concentraciones de HF) al 6.2 % en peso de Pluronic F127 sobre los geles de zeolita ZSM-5 previamente envejecidos. A continuación, se ajustó el pH a 5.5 añadiendo sobre la mezcla la cantidad necesaria de una disolución de HF 1M (entre 4 y 12.5 mL). La mezcla final se agitó durante 24 h a 45 °C antes de introducirla en autoclaves y someterla a un envejecimiento a 100 °C por tiempos diferentes.

### **3.3.3. Calcinación**

Los mesofases sólidas obtenidas contienen el surfactante o compuestos orgánicos ocluidos dentro de los poros. Su eliminación, en este trabajo, se realizó por calcinación a temperatura elevada. La elección de la rampa de temperatura y la atmósfera en la que tiene lugar el tratamiento térmico es importante para preservar las propiedades texturales de estos materiales.

## Experimental

Se programó una rampa de temperatura de  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  bajo un flujo de  $\text{N}_2$  ( $0.1\text{ L min}^{-1}$ ) hasta alcanzar la temperatura de  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las muestras se mantuvieron a esta temperatura durante 7 h, la primera de ellas bajo el flujo de  $\text{N}_2$  y las 6 h restantes bajo un flujo de aire ( $0.1\text{ L min}^{-1}$ ). El programa de temperatura empleado se representa en la Figura 3. 5:

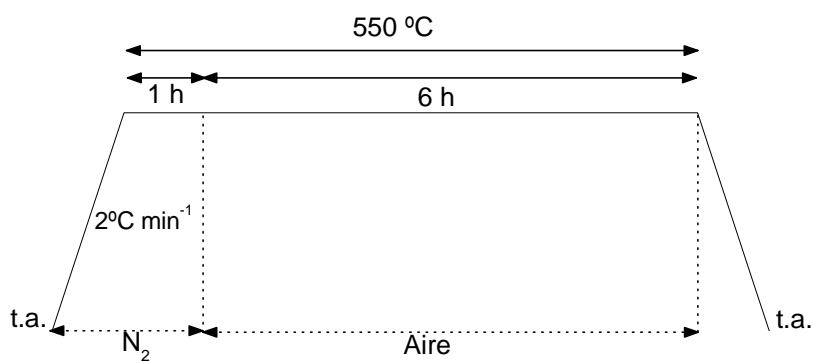


Figura 3. 5. Esquema del programa de temperatura empleado en la calcinación de muestras.

### 3.4. Técnicas de caracterización

A continuación, se describen de una forma breve las técnicas físico-químicas utilizadas para caracterizar los materiales sintetizados:

#### 3.4.1. Análisis elemental (ICP-OES)

La espectroscopía de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES) es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones que van desde % hasta ppm ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ). En este trabajo

se ha utilizado el análisis elemental para establecer relaciones entre la cantidad de Si, Al y Na presente en los materiales sintetizados y calcinados. Los análisis se llevaron a cabo en un espectrómetro ICP Perkin Elmer Winlab Optima 3300 DV. La digestión de las muestras se desarrolló previamente al análisis en un equipo automático de fusión Claisse Fluxy-30, donde se utilizó una mezcla fundente de metaborato y tetraborato de litio, con una relación 1:1 en peso. El fundido se recogió sobre una disolución acuosa de ácido nítrico al 10 % en peso.

### **3.4.2. Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X (DRX) o cristalografía de rayos X es una técnica que consiste en hacer incidir sobre una muestra un haz de rayos X. En una muestra con una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes, los cuales están ordenados siguiendo una secuencia de planos separados por una distancia característica ( $d$ , Figura 3.6), el haz incidente experimenta fenómenos de difracción. La radiación incidente se refleja en la secuencia de planos espaciados por la distancia  $d$ , con ángulo de incidencia igual al ángulo de difracción ( $\theta$ , Figura 3.6) y se producen fenómenos de interferencia entre los distintos haces reflejados. Sólo si el ángulo de incidencia satisface la ley de Bragg (3.3), la interferencia será constructiva. Para los demás ángulos las interferencias son destructivas<sup>14</sup>:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.3)$$

donde,

$n$ : número entero

$\lambda$ : longitud de onda de los rayos X

d: distancia entre planos de la red cristalina

$\theta$ : ángulo entre haces incidentes y los haces difractados.

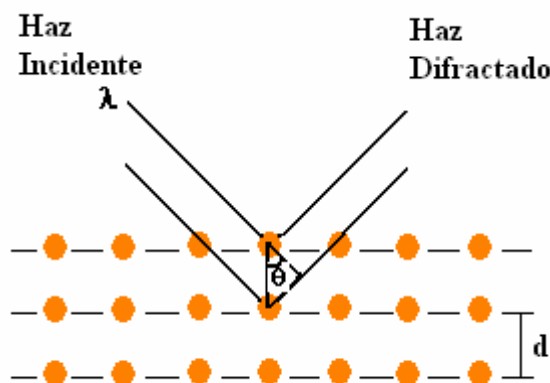


Figura 3. 6. Difracción de rayos X en sucesivos planos cristalinos.

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la determinación de la identidad, el grado de pureza y cristalinidad de la sustancia sujeta a estudio, como por ejemplo, los materiales zeolíticos. Pero con esta técnica también es posible obtener información acerca de la estructura de un tamiz molecular concreto que no sea cristalino, pero cuyos poros presentan un cierto grado de orden a largo alcance, como los materiales mesoporosos. Los patrones de DRX de las muestras analizadas en esta tesis fueron registrados empleando la radiación  $K_{\alpha}$  del cobre ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Los intervalos de  $2\theta$  a los que se registraron los difractogramas se comprendían entre  $0$  y  $10^{\circ}$  para identificar fases mesoestructuradas y entre  $4$  y  $40^{\circ}$  para identificar fases zeolíticas o para descartar la ausencia de éstas cuando era necesario. El tiempo de acumulación fue  $2 \text{ s}$  por paso, con rendija variable. Cuando se empleó el difractómetro Seifert XRD 3000P, se usó un tamaño de paso de  $0.02^{\circ} \text{ min}^{-1}$ , mientras que con el

difractorómetro Spinner PW3064 el tamaño de paso empleado fue de  $0.017^\circ \text{ min}^{-1}$ .

### **3.4.3. Adsorción de Nitrógeno**

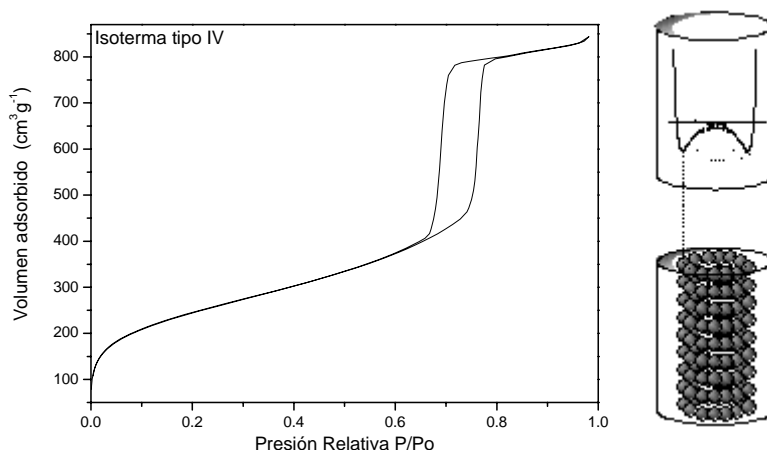
Las medidas de adsorción de gases se utilizan ampliamente para la caracterización de una amplia variedad de sólidos porosos, como óxidos, carbones, tamices moleculares o polímeros orgánicos. La superficie de los materiales porosos es una región singular que es responsable -o al menos condiciona- muchas de las propiedades de los materiales porosos. El análisis textural comprende la determinación de diferentes variables, entre las que pueden destacarse:

- Superficie específica BET (de las iniciales Brunauer, Emmet y Teller): Superficie por unidad de masa del sólido, con dimensiones  $\text{L}^2 \text{M}^{-1}$ , donde L es longitud y M masa.

- Volumen específico de poro: Volumen de la totalidad de los poros por unidad de masa del sólido, cuyas dimensiones vienen dadas por  $\text{L}^3 \text{M}^{-1}$ .

- Diámetro de poro: Diámetro de la sección transversal de cada poro o cavidad, con dimensión L.

La cantidad de gas adsorbido, que fue nitrógeno en este trabajo, a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Cada punto de la isoterma que se obtiene representa un punto de equilibrio entre el volumen del gas adsorbido y la presión relativa del nitrógeno ( $P/P_0$ ). Una vez que se alcanzan, mediante adsorciones sucesivas del gas, presiones relativas próximas a la unidad, es



**Figura 3. 7. Esquema representativo de una isoterma tipo IV (izquierda) y del llenado por las moléculas de adsorbato de poros de tipo cilíndrico asumido para los materiales mesoporosos con estructura de MCM-41 o SBA-15 (derecha)**

posible determinar la cantidad de adsorbato que permanece retenido para valores decrecientes de  $P/P_0$ . La curva resultante es la isoterma de desorción. La curva de desorción no tiene por qué coincidir con la de adsorción. La diferencia entre ambas se conoce como ciclo de histéresis. Para un tipo de sólido, la forma de la isoterma y del ciclo de histéresis está determinada por la estructura porosa. Así pues, la primera fuente de información sobre la textura de un sólido se obtiene de la forma de la isoterma de adsorción y del ciclo de histéresis. La IUPAC reconoce seis tipos de isotermas de adsorción (I-VI) y tres tipos de poros atendiendo a su tamaño: microporo ( $< 2$  nm), mesoporo (2-50 nm) y macroporo ( $< 50$  nm)<sup>15</sup>. Las isotermas tipo IV y V pertenecientes a materiales mesoporosos, se caracterizan por tener un bucle de histéresis asociado con la condensación capilar. Los bucles se pueden clasificar atendiendo a su forma (H1-H4), lo que permite identificar estructuras porosas específicas. En la Figura 3. 7 se muestra un esquema de una isoterma tipo IV con un tipo de bucle H1. Este tipo de bucle se asocia con materiales mesoporosos

que consisten en aglomerados de forma regular y distribución de tamaños de poro estrecha.

En esta tesis doctoral, las muestras calcinadas han sido analizadas mediante isotermas de adsorción de nitrógeno. Se realizó un pretratamiento de evacuación durante 30 h a 350 °C. Este tratamiento tiene por objeto eliminar las moléculas adsorbidas en la superficie del sistema poroso del sólido a analizar, principalmente agua, que interfieren en la adsorción de nitrógeno. Para el análisis de las muestras se utilizó un equipo micromeritics Tristar 3000. El diámetro medio de los mesoporos se determinó por el método BJH (de sus autores Barret, Joyner y Halenda) aplicado a la rama de adsorción. El volumen de microporo se calculó como el punto de corte con el eje de ordenadas de la recta que se ajusta a la isoterma de adsorción en la región de baja presión en un diagrama Dubinin-Radushkevitch<sup>16</sup>, tomando  $0.81 \text{ g cm}^{-3}$  como valor de densidad del nitrógeno adsorbido.

#### **3.4.4. Análisis termogravimétrico (ATG)**

Es una técnica que mide la variación de masa de un compuesto en función de la temperatura<sup>17,18</sup>. Los cambios de masa con la temperatura pueden ser debidos a procesos como la descomposición, la combustión, la sublimación, la reducción, la desorción, la adsorción y la vaporización. En este trabajo el análisis termogravimétrico (ATG) es utilizado para proporcionar información sobre el tipo de sustancias adsorbidas en los tamices moleculares, así como de la descomposición térmica y combustión del material orgánico.

El equipo empleado ha sido un Perkin Elmer TGA7. Se utilizaron entre 5 y 10 mg de masa de sólido para llevar a cabo los análisis termogravimétricos, los cuales se registraron en un intervalo de temperatura comprendido entre 30 y 900 °C, bajo un flujo de aire de 0.04 L min<sup>-1</sup>, usando una rampa de temperatura de 20 °C min<sup>-1</sup>.

### **3.4.5. Análisis estructural por espectroscopía FTIR**

La espectroscopía FTIR se utilizó para analizar las vibraciones de red de los materiales sólidos y para comprobar que no quedan restos de materia orgánica en éstos después del proceso de calcinación. La técnica es utilizada de forma habitual para obtener información sobre las estructuras zeolíticas a través de las frecuencias de vibración de la red del material. Las vibraciones de red, se pueden dividir en *internas*, que hacen referencia al tetraedro TO<sub>4</sub> y son insensibles a cambios en la estructura, es decir, son comunes en cualquier tipo de material zeolítico, y *externas*, que cambian con cada estructura, y por tanto, son específicas de cada zeolita o material zeolítico<sup>19</sup>. Los espectros fueron registrados en un espectrómetro FTIR Nicolet 5ZDX, provisto de un detector MCT, en el intervalo comprendido entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. El número de barridos fue de 256 y se utilizó la función de apodización Happ-Genzel. Las muestras fueron preparadas en forma de pastilla, donde se utilizaron aproximadamente 5 mg de muestra y 250 mg de KBr.



### 3.4.6. Determinación de la acidez por espectroscopía FTIR

La determinación de la acidez de los materiales sintetizados se realizó mediante la adsorción de moléculas sonda con diferente carácter básico, monitorizada mediante espectroscopía FTIR. En los aluminosilicatos mesoestructurados, existen principalmente dos tipos de centros ácidos, de tipo Lewis (L) y de tipo Brønsted (B), cuyas propiedades fueron descritas de forma más amplia en la introducción de este trabajo. Esta técnica permite la identificación y cuantificación de estos dos tipos de centros ácidos presentes en los materiales, ya que se producen bandas características en el espectro FTIR, que están relacionadas con el tipo de interacción de las moléculas sonda con cada uno de los centros ácidos. Dependiendo de con que tipo de centro ácido interaccione la molécula, aparecen bandas en el espectro de IR a diferentes posiciones. Con esta metodología se puede realizar un estudio detallado de las propiedades ácidas de los sólidos. En la Tabla 3. 1 se muestra la posición de algunas bandas pertenecientes a las moléculas sonda dependiendo del centro ácido con el que interaccionen.

**Tabla 3. 1. Posición de las bandas de IR correspondientes a moléculas sonda adsorbidas en los centros ácidos de los aluminosilicatos mesoestructurados.**

| Centro ácido | Bandas de absorción (cm <sup>-1</sup> ) |                 |      |             |
|--------------|---|-----------------|------|-------------|
|              | Piridina                                | NH <sub>3</sub> | CO   | Propeno     |
| Lewis        | 1625                                    |                 |      |             |
|              | 1490-1500                               | 1630            | 2230 |             |
|              | 1455                                    |                 |      |             |
| Brønsted     | 1635-1640                               |                 |      | 2963, 2932, |
|              | 1545                                    | 1455            | 2175 | 2874        |
|              | 1490                                    |                 |      | 1700-1300   |

### **3.4.6.1. Adsorción de piridina**

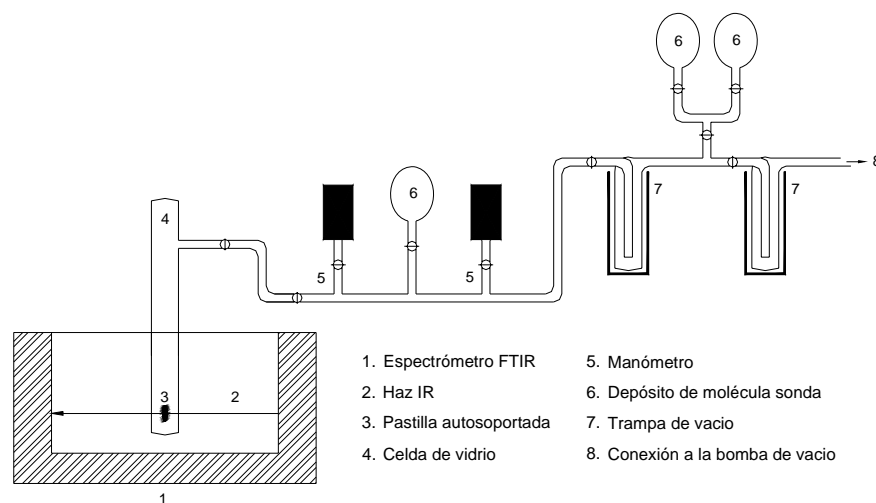
Los espectros se registraron en un espectrómetro FTIR Nicolet 5ZDX, provisto de un detector MCT, en el modo transmisión, en el intervalo comprendido entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de  $4\text{cm}^{-1}$ . El número de barridos utilizado fue de 256 y se usó la función de apodización Happ-Genzel. Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas autoportadas de un espesor aproximado de  $7\text{ mg cm}^{-2}$ . Las pastillas se introdujeron en una celda de vidrio, que está provista de ventanas de  $\text{CaF}_2$  y llaves sin grasa, la cual permite hacer un tratamiento a vacío y el registro de espectros FTIR. Las muestras se activaron en vacío ( $10^{-4}$  mbar) a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 h antes de poner la muestra en contacto con el vapor de piridina ( $\approx 11$  mbar) a temperatura ambiente durante 1 h. Seguidamente, se evacuaron las muestras a 150, 250 y  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h y se registraron los espectros a temperatura ambiente tras la activación y tras cada una de las evacuaciones posteriores a la adsorción de piridina.

### **3.4.6.2. Adsorción de propeno, $\text{NH}_3$ y CO**

La adsorción de las moléculas sonda propeno, CO y  $\text{NH}_3$  se realizó en una línea de vacío cuyo esquema está representado en la Figura 3. 8.

Después de la adsorción de propeno, CO y  $\text{NH}_3$ , se llevó a cabo la desorción de estas moléculas sonda. La evacuación se realizó a presiones de equilibrio decrecientes y para cada una de ellas se registró un espectro FTIR, hasta que se alcanzó una presión de equilibrio de  $10^{-3}$  mbar.

Los datos de absorbancia fueron normalizados a un mismo espesor de pastilla.



**Figura 3. 8.** Representación esquemática de la línea de vacío donde se realiza la adsorción de moléculas sonda, acoplada al espectrómetro FTIR a través de la celda de vidrio.

### ***a) Adsorción de propeno***

Los espectros FTIR se registraron en el modo transmisión, en la región entre  $4000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ , utilizando un espectrómetro Bruker 55 Equinox, con detector MCT. Las muestras, en forma de pastillas autosoportadas, se activaron bajo vacío dinámico ( $< 10^{-3}$  mbar) durante 1 h a diferentes temperaturas ( $300$ ,  $400$  y  $500\text{ °C}$ ), en celdas de vidrio equipadas con ventanas de KBr y llaves con grasa, que permiten llevar a cabo *in situ*, los tratamientos térmicos y la adsorción de las moléculas básicas a diferentes temperaturas (Figura 3. 9).

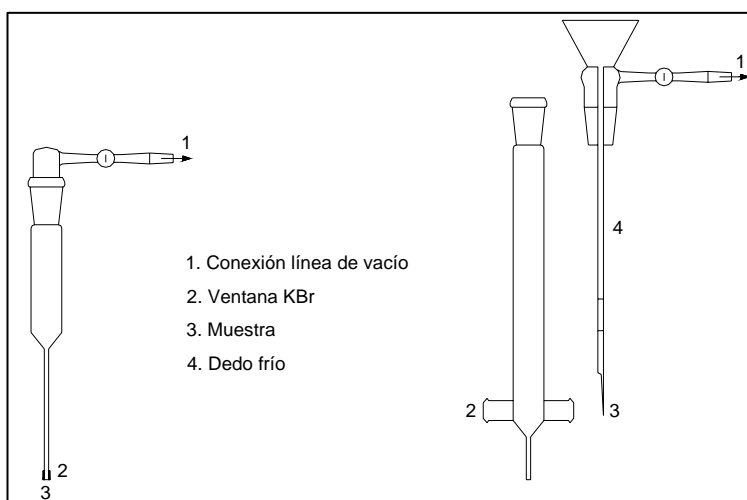


Figura 3. 9. Esquema de las celdas donde se llevan a cabo *in situ*, los tratamientos térmicos y la adsorción de moléculas sonda. Izquierda: celda donde se realiza la adsorción a temperatura ambiente. Derecha: celda, provista de un dedo frío, donde se adsorbe CO a la temperatura nominal de 77 K.

La adsorción de propeno se realizó a temperatura ambiente introduciendo un único pulso de 40 mbar, donde, los espectros FTIR fueron programados para registrarse a intervalos de tiempo de 35 s durante el proceso de oligomerización.

### ***b) Adsorción de NH<sub>3</sub>***

La adsorción de NH<sub>3</sub> sobre la superficie de las muestras se llevó a cabo a temperatura ambiente, enviando pulsos y registrando espectros FTIR después de cada envío, una vez alcanzada la presión de equilibrio para cada pulso, hasta llegar a los 100 mbar.

### ***c) Adsorción de CO***

El procedimiento para realizar los experimentos con CO se desarrolló del mismo modo que en el apartado anterior, aunque la celda utilizada, también de vidrio, con ventanas de KBr y llaves con grasa, está provista de un dedo frío, donde se añadía nitrógeno líquido, lo que permitió realizar la adsorción de CO a la temperatura nominal de 77 K (Figura 3. 9). La máxima presión de equilibrio utilizada fue de 40 mbar.

### **3.4.7. Dispersión dinámica de luz (DLS)**

La dispersión dinámica de luz (DLS, del acrónimo en inglés *Dynamic Light Scattering*) es una de las técnicas más aplicadas para determinar la distribución del tamaño de partículas en suspensión que miden desde unos pocos nanómetros a unos cuantos micrómetros<sup>20</sup>. Se basa en hacer incidir un haz monocromático, como un láser, a una disolución que contiene partículas esféricas en movimiento aleatorio o Browniano, lo que causa un cambio Doppler cuando la luz golpea estas partículas en movimiento, cambiando así la longitud de onda del haz incidente Figura 3. 10. Este cambio en la longitud de onda, está relacionado con la velocidad de movimiento de la partícula, que disminuye a medida que aumenta su tamaño. Es posible medir la distribución del tamaño de las partículas en el medio, mediante el coeficiente de difusión de la partícula y utilizando lo que se denomina función de correlación. Con esta técnica es posible analizar muestras que contienen amplias distribuciones de especies de masa moleculares o agregados de varios tamaños y de detectar tamaños de partícula de especies con masas moleculares muy altas que se encuentran en pequeñas cantidades.

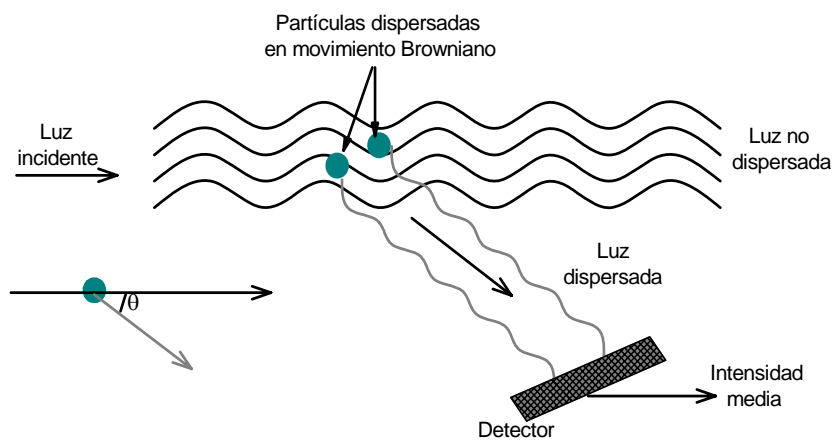


Figura 3. 10. Dispersión dinámica de luz láser al incidir sobre las

Utilizando esta técnica se han analizado las disoluciones precursoras de zeolita ZSM-5 coloidal sintetizadas en medio básico. El equipo utilizado ha sido un Zetasizer Nano S, de Malvern Instruments, el cual utiliza un láser con una longitud de onda de 633 nm, óptimo para medir tamaños de partícula comprendidos entre 0.6 nm y 6  $\mu\text{m}$ . Para analizar las disoluciones precursoras, se fueron preparando diferentes diluciones del gel precursor de zeolita ZSM-5 coloidal hasta alcanzar la óptima (1/15). La medida se llevó a cabo sobre un volumen aproximado de 1 mL de muestra introducido en una cubeta de poliestireno (PS). Las medidas se realizaron a 25 °C y se utilizó para el índice de refracción de las partículas de zeolita a esta temperatura un valor de 1.50.

### **3.4.8. Microscopía electrónica de Barrido**

La microscopía electrónica de barrido (SEM, del acrónimo en inglés *Scanning Electron Microscopy*) es una técnica que permite obtener información de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, como son los zeolíticos<sup>21</sup>. El microscopio electrónico de barrido utiliza electrones para formar una imagen, que posteriormente se puede procesar y analizar. Se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de KeV, sobre una muestra gruesa y opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. De entre todas las radiaciones resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales para esta técnica: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV), que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie), debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados son, sin embargo, electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra. Las señales emitidas por las radiaciones se recogen mediante un detector y se amplifican. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

La preparación de la muestra es relativamente fácil, pues la mayoría de los microscopios electrónicos de barrido sólo requieren que éstas sean conductoras. Para conseguir una superficie conductora, las muestras fueron recubiertas con una capa de oro delgada. Las micrografías

de SEM fueron obtenidas utilizando un microscopio JEOL JSM 6400 Philips XL30. El voltaje de trabajo empleado fue de 20 kV.

### **3.5 Preparación de catalizadores de Pt soportado**

Se prepararon catalizadores bifuncionales de Pt soportado sobre los materiales mesoestructurados sintetizados en medio básico, para evaluar su actividad catalítica en la reacción de hidroisomerización de n-hexano. Los catalizadores, con un contenido de Pt del 0.5 % en peso, se prepararon por impregnación a humedad incipiente con una disolución acuosa de nitrato de tetraamin platino (II). Las muestras impregnadas se mantuvieron en desecador durante 20 h.

Finalmente, las muestras se calcinaron bajo un flujo de aire ( $0.1 \text{ L min}^{-1}$ ) durante 2 h a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . La rampa de temperatura que se empleó fue de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Para fines comparativos, se utilizaron dos catalizadores: un catalizador de Pt soportado sobre una sílice- alúmina amorfa con un 25 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , preparado por el mismo procedimiento y un catalizador comercial Pt-mordenita, suministrado por CEPSA.

### **3.6. Ensayos de actividad catalítica**

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se determinó en la reacción test de isomerización de m-xileno y en la hidroisomerización de n-hexano.



### 3.6.1. Isomerización de m-xileno

Esta reacción se usa para complementar la caracterización fisico-química de los aluminosilicatos mesoestructurados sintetizados. Se trata de una reacción empleada para evaluar la actividad y la selectividad de forma de un catalizador sólido ácido<sup>22</sup>. Se ha elegido como reacción de ensayo porque cumple una serie de requisitos necesarios que la hacen óptima para utilizarse como reacción test:

.- Es una reacción que produce un número de productos limitados que se pueden identificar y analizar fácilmente.

.- Las reacciones que tienen lugar, la isomerización y la desproporcionación de m-xileno, ocurren por mecanismos diferentes. La isomerización tiene lugar a través de un mecanismo unimolecular, mientras que la desproporcionación es una reacción típicamente bimolecular y por tanto, requiere cavidades de mayor tamaño para poder albergar en su interior los voluminosos estados de transición.

.- La distribución de los productos de reacción, xilenos, tolueno y trimetilbencenos (TMB), está fuertemente influenciada por la selectividad de forma de los materiales zeolíticos

En la Figura 3. 11 se puede observar de forma esquemática el mecanismo de reacción de las distintas reacciones que tienen lugar, así como los productos finales obtenidos. La isomerización proporciona los productos orto y para- xileno, mientras que la desproporcionación rinde intermedios voluminosos (I, II, III) y los productos finales tolueno y trimetilbencenos (TMB): 1,3,5-TMB (A), 1,2,3-TMB (B) y 1,2,4-TMB (C). La relación entre los rendimientos a los productos de isomerización y desproporcionación (I/D), la relación entre isómeros para- y orto-xileno

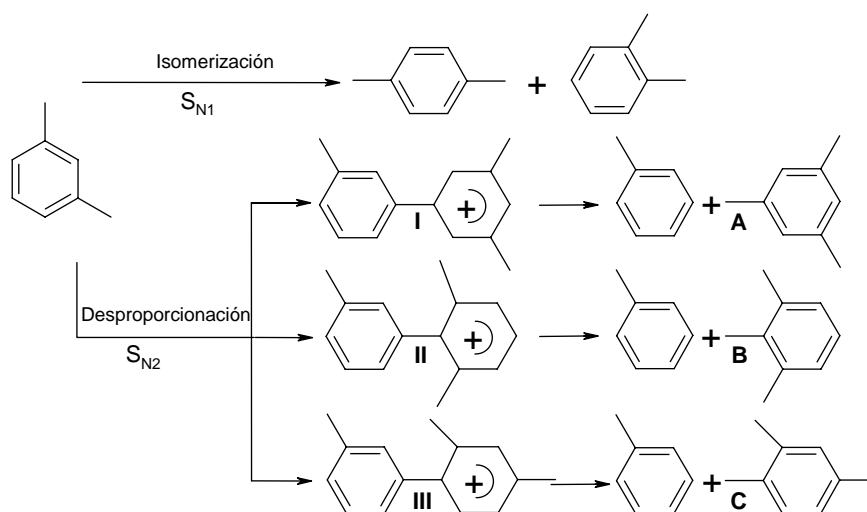


Figura 3. 11. Arriba: Productos de la reacción de isomerización de m-xileno: p-xileno y o-xileno. Abajo: Intermedios (I, II, III) y productos de reacción de desproporción de m-xileno:1,3,5-TMB (A); 1,2,3-TMB (B); 1,2,4-TMB (C) y tolueno

(P/O) y la relación entre los diferentes trimetilbencenos son parámetros que permiten el estudio y la caracterización de la estructura de los tamices moleculares. La velocidad inicial de isomerización, sin embargo, está relacionada con la fuerza ácida que presenta el material, que como ya se ha comentado anteriormente, viene determinada por los centros ácidos Brønsted presentes en los catalizadores.

La reacción de isomerización de m-xileno se realizó en un reactor tubular de lecho fijo a presión atmosférica, a una temperatura de 400 °C, donde se colocaron, aproximadamente 0.1 g de catalizador. Se utilizó  $N_2$  como gas portador, manteniendo una relación molar de  $N_2$ /m-xileno de 5.29. El tiempo de contacto se fue variando para obtener conversiones por debajo del 10 %. La actividad inicial a todos los productos ( $V_0$ ) fue calculada por extrapolación de la conversión a tiempo cero de reacción. Esto se hizo con el fin de comparar la actividad de los catalizadores en

ausencia de desactivación. La cinética de desactivación se define como la pérdida de actividad catalítica y/o selectividad en función del tiempo. Las causas pueden ser envejecimiento, envenenamiento del catalizador o por una transformación de fase del mismo<sup>23</sup>. Con el fin de comparar la actividad de los catalizadores en ausencia de desactivación, se calculó la actividad inicial a tiempo de reacción cero ( $X_0$ ), ajustando los valores de conversión ( $X_t$ ) y tiempo de reacción ( $t$ ) según la siguiente ecuación:

$$X_t = X_0 \cdot \exp(-Kt^{0.5})$$

donde  $K$  es la constante de desactivación. De este ajustes se obtendrán las velocidades iniciales y las constantes de desactivación.

Los productos de la reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard GC 5710A provisto de un detector de conductividad térmica y equipado con una columna rellena con DC-200 metilsilicona (16 %) y Bentona 34 (3 %) sobre Chromosorb W (80-100 mesh).

### **3.6.2. Hidroisomerización de n-hexano**

La hidroisomerización catalítica de parafinas lineales de bajo peso molecular, como pentanos y hexanos es, en la actualidad, un proceso atractivo para aumentar el índice de octano (RON, de las siglas en inglés Research Octane Number) de las gasolinas o mejorar las propiedades fluidodinámicas de los aceites lubricantes<sup>24</sup>. Por ejemplo, la isomerización de hexano, con un RON de 24, hacia 2,2- dimetilbutano (RON = 94) incrementa el índice de octano en 69.2 unidades. La isomerización de n-

## *Experimental*

---

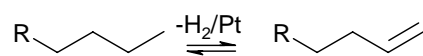
pentano (RON = 61.7) hacia isopentano (RON = 93.5) incrementa el índice de octano en 31.8 unidades.

En la isomerización de parafinas ligeras, el material mesoporoso ácido actúa como soporte, es decir, se impregna con un metal noble - generalmente Pt- para introducir una función hidrogenante/deshidrogenante y prevenir la producción de coque<sup>25-29</sup>. El mecanismo mayormente aceptado para la reacción es bifuncional: se produce primero la deshidrogenación de la parafina en los centros metálicos<sup>30</sup>. Seguidamente, tiene lugar la isomerización de esqueleto de los alquenos formados en los centros ácidos del aluminosilicato mesoporoso ( $H^+ \cdot O-MZ$ ). El mecanismo implica la formación de un carbocatión. Si el desplazamiento de un hidrógeno o un grupo alquilo puede generar un carbocatión más estable, por ejemplo un carbocatión terciario, entonces tiene lugar la transposición<sup>31</sup>. El carbenio isómero se desorbe como alqueno del centro ácido, perdiendo un protón y regenerando así el centro ácido del material mesoporoso. Por último, la olefina se hidrogena en el Pt. La Figura 3. 12 muestra el mecanismo de la reacción de una forma simplificada.

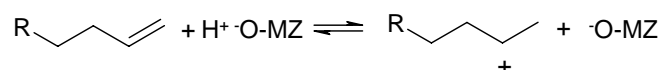
Los ensayos catalíticos de hidroisomerización de n-hexano se realizaron sobre las muestras preparadas con Pt soportado, tal como se describió en el apartado 3.5, en un reactor de lecho fijo, empleando aproximadamente 2 g de catalizador compactado y tamizado a 20-40 mallas. Las muestras se activaron bajo un flujo de hidrógeno ( $0.17 \text{ L min}^{-1}$ ) a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h antes de la reacción. Ésta se llevó a cabo a presión atmosférica, utilizando una relación molar  $H_2$ /hexano de 5. Se empleó un flujo de  $0.08 \text{ L min}^{-1}$  (STP) de  $H_2$ , que se mezcló con una corriente de n-hexano líquido ( $100 \mu\text{L min}^{-1}$ ) y se precalentó a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . El caudal de  $H_2$  se controló con un regulador de flujo másico y el de n-hexano con una bomba HPLC. Los ensayos se realizaron sucesivamente a  $280$ ,  $300$ ,  $325$  y  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

por un periodo de 2 h a cada temperatura. Los productos de reacción se analizaron en línea por cromatografía de gases, con un cromatógrafo Varian 3700, utilizando una columna capilar Petrocol 0.25 y 50 m de diámetro interno y un detector FID. Los diferentes productos de reacción se identificaron por espectrometría de masas en un experimento separado, utilizando un espectrómetro de masas Fisons MD800 conectado a la salida de la columna cromatográfica.

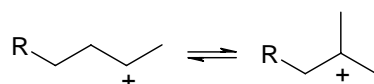
- Deshidrogenación



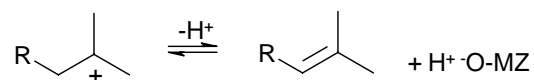
- Protonación olefina



- Trasposición del carbocartión



- Desprotonación del carbocartión



- Hidrogenación

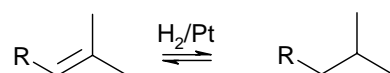


Figura 3. 12. Representación esquemática del mecanismo de reacción de isomerización de parafinas

## Bibliografía

- <sup>1</sup> A. López de Lacey; C. Márquez-Álvarez; en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*; (M. Faraldos, C. Goberna, Eds), **2002**; C.S.I.C., Madrid, pág 153.
- <sup>2</sup> J. Morcillo; R. Madroño; en *Aplicaciones Prácticas de la Espectroscopía Infrarroja* (J. Morcillo; R. Madroño, Eds), **1962**, Facultad de Ciencias, Universidad de Madrid, pág 1.
- <sup>3</sup> W.M. Grim III; W.G. Fateley; J.G. Grasseli; en *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (T. Theophanides, Ed), **1984**, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster, pág 35.
- <sup>4</sup> M. Śmiechowski; J. Strangret; *Journal of Molecular Structure*; **2007**, 834-836, 239-248.
- <sup>5</sup> A.R. Mind; S.K. Bhargava; A.M. Mckinnon; *Advances in Colloid and Interface Science*; **2001**, 93, 91-114.
- <sup>6</sup> G. Boshoom; O. Sudmeijer; *Journal of Chemical Society; Chemical Communications*; **1983**, 1416.
- <sup>7</sup> J. Coates; A. Sanders; *Spectroscopy Europe*; **2000**, 12.
- <sup>8</sup> Q. Cai; W.Y. Lin; F-S Xiao; W-Q.Pang.; X-H Chen; B-S Zou; *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 32, 1.
- <sup>9</sup> K. Flodström; H. Wennerström; V. Alfredsson; *Langmuir*, **2004**, 20, 680-688.
- <sup>10</sup> A.E. Persson; B.J. Schoeman; J. Sterte; J.E. Otterstedt; *Zeolites*, **1995**, 15, 611-619.
- <sup>11</sup> I. Díaz; J. Pérez-Pariente; E. Sastre; *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1999**, 125, 53.
- <sup>12</sup> M. Arranz; J. Pérez-Pariente; T. Blasco; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2006**, 89, 235-245.
- <sup>13</sup> B. Louis; L. Kivi-Minsker; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**, 74, 171-178.
- <sup>14</sup> S. Murcia-Mascarós; en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (M. Faraldos; C. Goberna, Eds) **2002**, CSIC, Madrid, pág 404.
- <sup>15</sup> J. García Martínez.; en *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones* (J. García Martínez.; J. Pérez-Pariente, eds.); **2002**; Publicaciones Universidad de Alicante; pág 67.
- <sup>16</sup> S.J. Gregg; K.S.W. Sing; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London **1982**.
- <sup>17</sup> E. Sastre, P. Ferreira en *Técnicas de Análisis y Caracterización de materiales* (M. Faraldos, C. Goberna, Eds) 2002, CSIC, Madrid, pág 250
- <sup>18</sup> W. W. M. Wendlandt; en *Thermal Analysis*; (P.J. Elving; J.D. Winedordner; I.M. Kolthoff, Eds) **1986**, John Wiley & Sons, pág 9.
- <sup>19</sup> E. M. Flanigen; en *Zeolite Chemistry and Catalysis* (J. A. Rabo, Ed) ACS Monograph 171, ACS, Washington, **1976**, pág 80.

- <sup>20</sup> Zetasizer Nano Series User Manual, Malvern Instruments, **2005**, Worcestershire, pág 14.2.
- <sup>21</sup> I. Díaz; A.R. Landa; L.C. Otero-Díaz; en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (M. Faraldos; C. Goberna, Eds) **2002**, CSIC pág 455.
- <sup>22</sup> J. A. Martens; J. Pérez-Pariente; E. Sastre; A. Corma; P.A. Jacobs; *Applied Catalysis*, **1988**, Elsevier Science Publisher B. V.; Amsterdam, *45*, 85-101.
- <sup>23</sup> J. J. Carberry; en *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*; (J. J. Carberry; Ed) **1976**, McGraw-Hill, pág 395.
- <sup>24</sup> J.C. Speight; *Handbook of Petroleum Analysis* (J.D. Winefordner, Ed) **2001**, John Wiley & Sons, pág 468.
- <sup>25</sup> A. K. Sinha; S. Sivasanker; *Catalysis Today*; **1999**, *49*, 293-302.
- <sup>26</sup> H. Y. Chu; M. P. Rosynek; J. H. Lunsford; *Journal of Catalysis*; **1998**, *178*, 352-362.
- <sup>27</sup> T. Yashima; Z. B. Wang; A. Kamo; T. Yoneda; T. Komatsu; *Catalysis Today*; **1996**, *29*, 279-283.
- <sup>28</sup> M. Tromp; J. A. van Bokhoven; M. T. Garriga- Oostenbrink; J. H. Bitter; K. P. de Jong; D. C. Koningsberger; *Journal of Catalysis*; **2000**, *190*, 209-214.
- <sup>29</sup> A. Chica; A. Corma; *Journal of Catalysis*; **1999**, *187*, 167-176.
- <sup>30</sup> F. Calderazzo; M- Catellani; G.P. Chiusoli; en *Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes* (G.P. Chiusoli; P. M. Maitlis, Eds) **2006**, RSCP Publishing; pág 169.
- <sup>31</sup> R. T. Morrison; R.N. Boyd en *Química Orgánica* (R. T. Morrison; R.N. Boyd, Eds), **1990**, Addison-Wesley Iberoamericana; pág 200.



**RESULTADOS  
Y  
DISCUSIÓN**

---

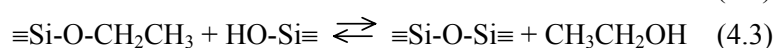
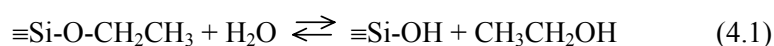


## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Sílice mesoporosa

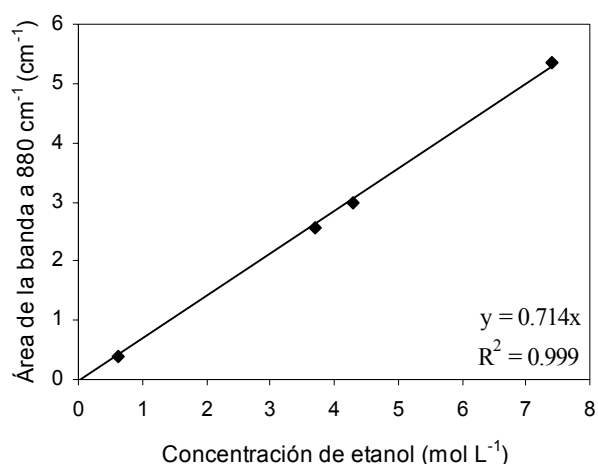
Se ha utilizado la técnica FTIR-ATR *in situ*, para realizar, en primer lugar, un estudio detallado a tiempo real de la cinética de hidrólisis y condensación del TEOS en distintos medios de reacción. En segundo lugar, se ha monitorizado mediante esta técnica la formación de materiales síliceos mesoporosos, sintetizados tanto en medio básico como en medio ácido.

En la introducción (apartado 1.3.1) se describió en detalle la secuencia de reacciones que tienen lugar durante los procesos sol-gel cuando se utiliza TEOS como fuente de silicio. Éstas consisten en una etapa de hidrólisis (4.1), en la cual los grupos etóxidos (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) son remplazados por grupos hidroxilos (OH) y en una etapa de condensación, en la que los grupos silanoles implicados condensan para formar enlaces siloxanos (Si-O-Si) con formación de agua (4.2) o bien con formación de alcohol (condensación alcohólica, 4.3):



Uno de los productos generados de estas reacciones es el etanol, como se puede observar en las ecuaciones (4.1) y (4.3). La evolución de la intensidad de las bandas de absorción asignadas al etanol en los espectros FTIR-ATR, será una medida de la evolución de los procesos sol-gel. Para

llevar a cabo un análisis cuantitativo y poder así determinar la concentración de etanol a un tiempo determinado de reacción, se realizó un calibrado de la intensidad de la banda situada a  $880\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4. 1), utilizando disoluciones acuosas de etanol de concentración conocida y registrando sus espectros FTIR con el accesorio ATR. La elección de esta banda débil no fue aleatoria, sino que, como se verá posteriormente para los diferentes procesos, es una banda aislada y por lo tanto se puede integrar fácilmente.



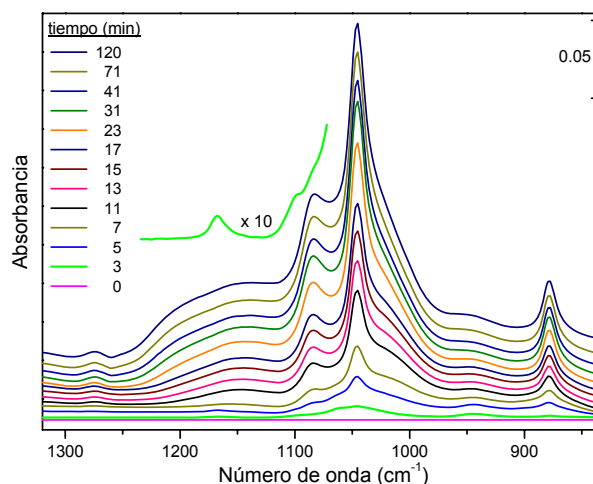
**Figura 4. 1. Recta de calibrado del área de la banda aislada a  $880\text{ cm}^{-1}$  del etanol en función de la concentración de etanol en espectros FTIR-ATR de disoluciones acuosas de etanol.**

#### **4.1.1. Hidrólisis y condensación de tetraetilortosilicato en disolución acuosa**

#### 4.1.1.1. Reacción en medio básico

El estudio de la cinética de la hidrólisis del TEOS en disolución acuosa utilizando amoníaco como catalizador se llevó a cabo a 25 °C en la celda FTIR-ATR. El tiempo cero para el registro de espectros y medidas de pH se empezó a contar al añadir el TEOS a la celda de reacción, que contenía la disolución acuosa de  $\text{NH}_3$ . Durante todo el proceso la disolución se mantuvo transparente y no se observó ningún precipitado, lo que sugiere que las partículas de sílice formadas durante la polimerización son de tamaño coloidal<sup>1,2</sup>

La Figura 4. 2 muestra una selección de espectros FTIR en el intervalo comprendido entre 800 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ , registrados durante 120 minutos. Los espectros se han corregido de la absorción de amoníaco para facilitar la interpretación de los resultados en esta región.



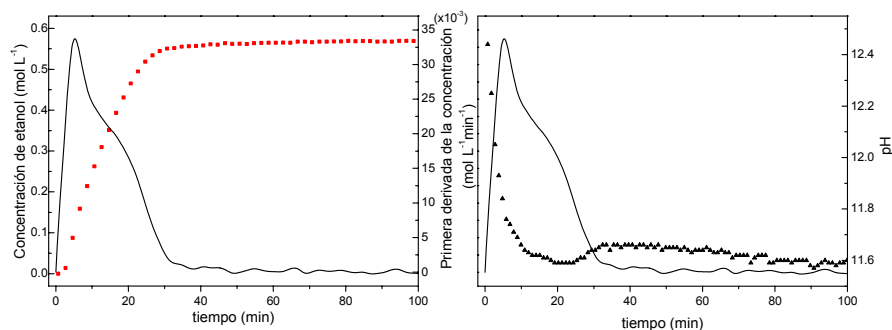
**Figura 4. 2.** Espectros FTIR-ATR registrados a 25°C durante el proceso de hidrólisis del TEOS en medio básico. La leyenda indica el tiempo de reacción en minutos. Los espectros han sido corregidos de la absorción del  $\text{NH}_3$ . El espectro registrado en el minuto 3 se ha multiplicado por 10 para poder analizar las bandas en la región entre 1100 y 1200  $\text{cm}^{-1}$

Con la evolución de la reacción, se puede observar el crecimiento de las bandas situadas a 1086 y 1056  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas corresponden al etanol, que es uno de los productos de hidrólisis y condensación del TEOS. Se asignan modos de tensión antisimétrica del C-C-O (1086  $\text{cm}^{-1}$ ) y tensión C-O<sup>3,4</sup> (1046  $\text{cm}^{-1}$ ). La banda situada a 880  $\text{cm}^{-1}$ , que también es atribuible al etanol, se asigna al modo de tensión simétrica C-C-O.

El espectro FTIR registrado 3 min después de la adición del TEOS se ha multiplicado por 10 para poder observar las bandas situadas a 1168 y 1100  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4. 2). Estas bandas se atribuyen al modo de vibración de balanceo del CH<sub>3</sub> y al modo de tensión antisimétrica de los enlaces C-C-O del TEOS<sup>3,4</sup>. Con el transcurso de la reacción se produce la desaparición de estas bandas y la aparición de otras, asignadas a las especies silicato. En la región comprendida entre 1000 y 1100  $\text{cm}^{-1}$  las bandas de silicato quedan enmascaradas por las bandas intensas pertenecientes al etanol. La banda ancha situada en el intervalo 1100-1250  $\text{cm}^{-1}$  se puede atribuir a modos de tensión antisimétrica del enlace Si-O-Si de especies condensadas. Esta banda aumenta su intensidad con el tiempo de reacción, debido al proceso de polimerización de las especies de sílice. Tejedor-Tejedor y otros autores<sup>5,6</sup> sugieren que en esta región (1100-1250  $\text{cm}^{-1}$ ), además de las bandas correspondientes a enlaces Si-O-Si de especies lineales, existen bandas de absorción asociadas a las tensiones de los enlaces Si-O-Si de especies cíclicas. Hacia 1140  $\text{cm}^{-1}$  se puede distinguir una banda que según Parril<sup>7</sup> se atribuye a especies cíclicas Si-O constituidas por anillos de 4 miembros. Estos datos son concordantes con los ofrecidos por Brinker y *col.*<sup>8</sup> para un pH elevado ( $\text{pH} > 12$ ), donde la mayoría de los silanoles están desprotonados, los primeros bloques de construcción se componen preferentemente de trímeros y tetrámeros cíclicos.

La banda situada a  $1272\text{ cm}^{-1}$  se hace más intensa con el tiempo de reacción. El aumento de intensidad de esta banda puede estar asociado con la formación de un anillo tensionado<sup>9,10</sup>.

La cinética del proceso de hidrólisis y condensación del TEOS se puede conocer a partir de la concentración de etanol producido a lo largo de la reacción. Ésta se ha determinado por la integración del área de la banda aislada situada a  $880\text{ cm}^{-1}$ , utilizando los datos obtenidos de la recta de calibrado presentados en la Figura 4. 1. En la Figura 4. 3 (izquierda) se representa la concentración de etanol en función del tiempo de reacción (cuadrados rojos) y la primera derivada (línea continua), que se corresponde con la velocidad global de las reacciones de hidrólisis y condensación. El aumento de la concentración de etanol es mucho más rápido en los 5 primeros minutos de reacción. La concentración continúa aumentando hasta el minuto 20 aproximadamente. En este punto se observa otro cambio de pendiente en la primera derivada de la concentración. A partir del minuto 30 el aumento de dicha concentración es mucho más pausado, hasta que se alcanza un nivel estable, que corresponde con una hidrólisis total del TEOS a partir de un tiempo de reacción de aproximadamente 1 h. En esta misma figura (derecha), se

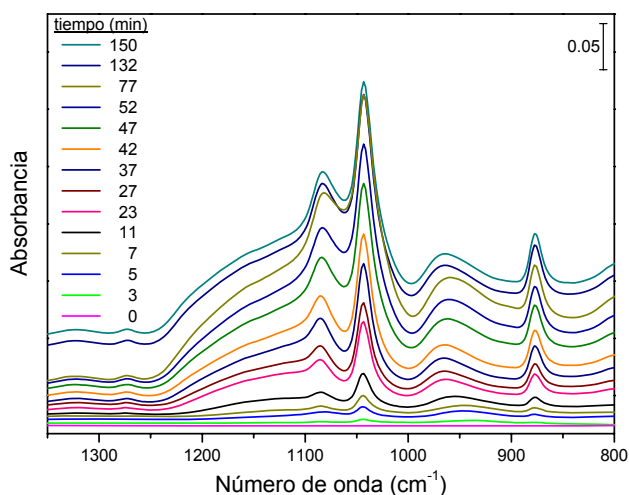


**Figura 4. 3. Izquierda: Concentración de etanol en función del tiempo (cuadrados rojos) y primera derivada (línea continua). Derecha: Derivada de la concentración de etanol (línea continua) y pH en función del tiempo (triángulos negros)**

representa la curva de pH obtenida durante la evolución de la reacción. En la gráfica se ha añadido la curva de la primera derivada de la concentración de etanol. En los primeros 5 minutos de reacción se produce una caída brusca del valor del pH, desde aproximadamente 12.4 hasta 11.8. De acuerdo con el mecanismo  $S_N2$  propuesto para estos sistemas catalizados por una base, la velocidad de la reacción es de primer orden con respecto a la concentración de iones  $OH^{-11,12}$ . Esto quiere decir que en los 5 primeros minutos de reacción, el rápido descenso del pH, relacionado con la rápida desaparición de los iones  $OH^-$ , indicaría una cinética de hidrólisis muy rápida del sistema. A partir del minuto 5, la pendiente se suaviza y el pH alcanza el valor mínimo (11.6) a los 20 min de reacción, lo cual coincide con el cambio de pendiente de la primera derivada de la concentración (Figura 4. 3). Esta disminución de la pendiente puede estar relacionada con la producción de especies cargadas negativamente, del tipo  $SiO_x(OH)_{4-x}^{-x}$ , menos ácidas<sup>13</sup>. La condensación de estas especies haría aumentar de nuevo el pH, que es lo que ocurre desde el minuto 20 al minuto 30, debido a procesos de polimerización, lo que da lugar a oligómeros todavía menos ácidos que los anteriores. A partir del minuto 30, la reacción parece que se ha completado prácticamente, debido a que tanto el valor de pH como la concentración de etanol se mantienen prácticamente constantes. Como se describió en el apartado de mecanismos de reacción, la hidrólisis y condensación en medio básico se producen simultáneamente, por lo que los grupos silanoles generados por la reacción de hidrólisis (4.1) son rápidamente consumidos en las reacciones de condensación. Los espectros FTIR concuerdan con este mecanismo, ya que la banda situada hacia  $950\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye a estas especies, se mantiene constante durante la evolución de la reacción (Figura 4. 2).

#### 4.1.1.2. Reacción en medio ácido

La Figura 4. 4 muestra una selección de espectros FTIR en la región comprendida entre 800 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Estos espectros fueron registrados a 30 °C durante el proceso de hidrólisis del TEOS en medio ácido, utilizando HCl como catalizador. Los espectros fueron corregidos de la absorción del HCl para facilitar la interpretación en esta región. Con la evolución de la reacción se produce el crecimiento de las bandas correspondientes a especies silicato, que se localizan en las regiones entre 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  y 1100-1250 $\text{cm}^{-1}$ . En la Figura 4. 4 se observa la formación de una banda a 960  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al modo deformación Si-O-H de los grupos silanoles. Esta banda es de mayor intensidad que en la reacción en medio básico (Figura 4. 2), lo que indica que la concentración de especies silanol es superiores los oligómeros de silicio que se forman en medio ácido. Esto sugiere que las especies poliméricas



**Figura 4. 4. Espectros FTIR-ATR registrados a 30°C durante el proceso de hidrólisis del TEOS en medio ácido, utilizando HCl (1.3 M) como catalizador. La relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  fue de 53.2. La leyenda indica el tiempo de reacción en minutos. Los espectros han sido corregidos de la absorción del HCl.**

de silicio que se obtienen en medio ácido son de menor tamaño. La intensidad de la banda a  $960\text{ cm}^{-1}$  crece de forma continua durante los primeros 80 min de reacción y posteriormente decrece lentamente. Este resultado sugiere que la velocidad de hidrólisis y por tanto, de formación de grupos silanol, es muy superior a la de condensación de los grupos silanol, lo cual concuerda con los resultados obtenidos previamente para una relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  superior a  $10^{14,15}$ ..

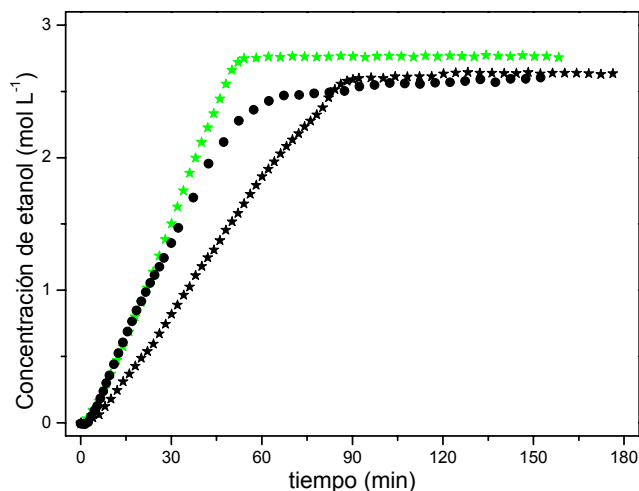
En la reacción de hidrólisis del TEOS se produce etanol, cuyas bandas, que se localizan a  $1086$ ,  $1046$  y  $880\text{ cm}^{-1}$  aumentan su intensidad con la evolución de la reacción (Figura 4. 4). La cinética del proceso global se determinó a partir de la concentración de etanol a partir de la banda localizada a  $880\text{ cm}^{-1}$ . En la Figura 4. 5 se ha representado la concentración de etanol con el tiempo a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  (símbolos negros) y a  $55\text{ }^\circ\text{C}$  (símbolos verdes), producido durante el proceso de hidrólisis y condensación del TEOS. Se han empleado como catalizadores el ácido clorhídrico (HCl, círculos) y el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , asteriscos). El pH del sistema, próximo a cero se mantuvo constante durante todo el proceso.

Para los tres sistemas estudiados el aumento de la concentración de etanol es muy rápido en la primera etapa de la reacción. Para el sistema TEOS/HCl se observa un cambio de pendiente a los 67 min de reacción. En ese momento, el proceso de hidrólisis se ha completado en un 80 %, es decir, la concentración de etanol producida por el proceso de hidrólisis del TEOS es de un 80% con respecto a la correspondiente a una hidrólisis total. Del minuto 67 en adelante, la cinética de reacción es muy lenta, alcanzando un 84% respecto al total a los 150 min.

El sistema TEOS/ $\text{HNO}_3$  a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  presenta una cinética más lenta que el sistema HCl/TEOS, lo que viene reflejado por la menor pendiente de la curva mostrada en la Figura 4. 5. Hasta los 87 min no se produce el



cambio de pendiente para este sistema. Sin embargo, en ese punto, la hidrólisis se ha completado en un 84 %, lo mismo que para el sistema



**Figura 4. 5. Concentración de etanol producido durante la hidrólisis del TEOS en medio ácido. Los catalizadores empelados han sido HCl (1.3 M, círculos ) y HNO<sub>3</sub> (1.3 M, estrellas). La relación molar H<sub>2</sub>O/TEOS para los 3 sistemas fue 53.2. La reacción se ha llevado a cabo a 30 °C (símbolos negros) y 55 °C (símbolos verdes).**

TEOS/HCl se conseguía a los 150 min de reacción. En el minuto 150, el proceso de hidrólisis del sistema TEOS/HNO<sub>3</sub> se ha completado en un 87 %. Como se sabe, la temperatura es un parámetro muy influyente en los procesos de hidrólisis y condensación de los alcóxidos en general<sup>16</sup>. En la Figura 4. 5 se puede observar como aumenta la pendiente de la curva de la concentración de etanol cuando la temperatura de reacción se ha elevado a 55°C. A los 55 min de reacción, se produce un cambio brusco de pendiente. En ese punto la reacción se ha completado en un 91%. A partir de los 55 min, la concentración de etanol se mantiene constante. El aumento de la temperatura, por tanto, provoca un aumento en la cinética de la reacción. En ninguno de los casos, la hidrólisis y condensación llega a ser completa.

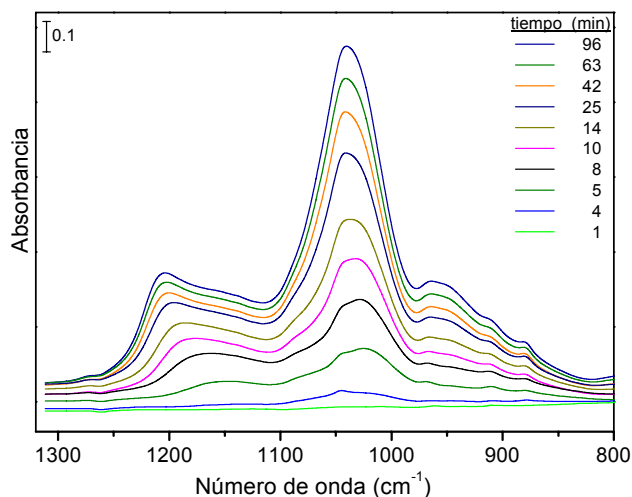
En los tres sistemas, la relación molar H<sub>2</sub>O/TEOS es superior a 10, por lo que se puede considerar que la hidrólisis se produce antes de que la condensación tenga lugar. Este hecho hará que se produzca una gran concentración de especies silanoles, que en medio ácido se encontrarán en su forma protonada. Estas especies, presentan uno modo de vibración hacia 960 cm<sup>-1</sup>. De este modo, el aumento de concentración de estas especies se verá reflejado en un aumento de la intensidad en la citada banda con el tiempo, tal y como se muestra en la Figura 4. 4.

## **4.1.2. Síntesis de sílice MCM-41**

### **4.1.2.1. Sistema tetraetilortosilicato- bromuro de cetiltrimetilamonio**

La síntesis de MCM-41 puramente sílicea ha sido desarrollada a temperatura ambiente en la celda FTIR-ATR, utilizando TEOS como fuente de silicio. El pH del gel de síntesis disminuyó desde un valor inicial de 12.2 hasta un valor final de 11.7 después de 96 min de reacción. Durante este periodo de tiempo, se registraron continuamente espectros FTIR de la mezcla de síntesis. El tiempo cero de síntesis se contó como la adición del TEOS sobre la disolución básica de CTABr. La Figura 4. 6 muestra un conjunto de espectros FTIR-ATR seleccionados en la región de 800 a 1300 cm<sup>-1</sup>. Los espectros fueron corregidos de la absorción de la disolución acuosa de amoníaco, para así facilitar el análisis de los resultados experimentales. En esta figura, se pueden observar dos bandas situadas a 1025 y 1150 cm<sup>-1</sup> en los primeros minutos después de la adición del TEOS, que se asignan a los modos de tensión antisimétrica Si-O-Si y de tensión Si-O de la red de sílice. Después de varios minutos de reacción, también

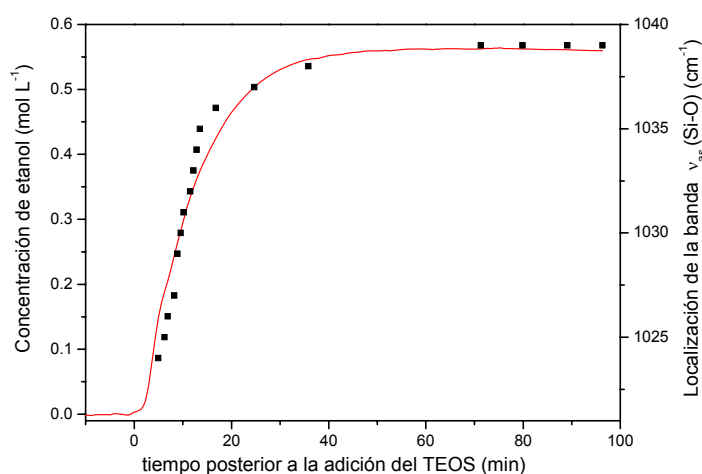
se puede apreciar una banda débil a  $950\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al modo de deformación de los grupos Si-OH terminales.



**Figura 4. 6.** Espectros FTIR-ATR registrados a temperatura ambiente del gel de síntesis de MCM-41, utilizando TEOS como precursor. La leyenda indica el tiempo de reacción en minutos. Los espectros han sido corregidos de la absorción producida por la disolución de amoníaco

La intensidad de estas bandas crece a lo largo de la reacción, como resultado del crecimiento de las partículas de sílice. Este incremento es más rápido en los primeros minutos de reacción, lo que pone de manifiesto que ocurre una rápida hidrólisis y condensación de los precursores de sílice. Además de producirse un aumento en la intensidad de las bandas, se produce un desplazamiento de estas a medida que progresa la reacción. En la Figura 4. 7 se ha representado la localización de la banda más intensa ( $1025\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ ) frente al tiempo de reacción. Se observa un continuo desplazamiento hipsocrómico (hacia mayor número de ondas) de la banda. El desplazamiento es mucho más rápido al inicio de la reacción. Para los primeros 20 min la banda se desplaza  $12\text{ cm}^{-1}$ . A tiempos mayores el

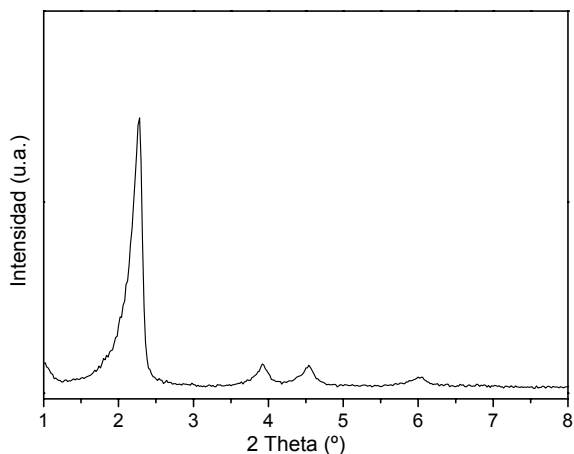
desplazamiento es cada vez menor, hasta que la banda alcanza un valor constante a  $1039\text{ cm}^{-1}$  cuando ha transcurrido aproximadamente 60 min de reacción. Este desplazamiento de la banda de tensión del enlace Si-O se podría interpretar como un incremento de la concentración de especies  $Q_4$  tetraedros  $\text{SiO}_4$  que comparten los cuatro átomos de oxígeno). Los datos obtenidos de la espectroscopía FTIR *in situ* reflejarían, por tanto, un incremento en el grado de condensación de la red de sílice con respecto al tiempo de reacción, que alcanza un nivel constante a los 60 min de reacción.



**Figura 4. 7. Localización de la banda de tensión Si-O (cuadrados) y concentración de etanol (línea continua) durante la síntesis de sílice MCM-41 en la celda ATR.**

El espectro FTIR registrado a los 96 min de reacción presenta unas bandas de tensión Si-O hacia  $1200$  y  $1040\text{ cm}^{-1}$  relativamente estrechas, lo que sugiere que se ha obtenido un material mesoporoso altamente ordenado. Este dato es coherente con el difractograma de rayos X que se muestra en la Figura 4. 8, donde se pueden observar cuatro picos intensos a ángulos  $2\theta$  localizados a 2.3, 3.9, 4.5 y 6.0 grados, que corresponden con

los espaciados 3.9, 2.3, 1.9 y 1.5 nm, respectivamente. Estos espaciados corresponden a las reflexiones (100), (110), (200) y (210) de la fase MCM-



**Figura 4. 8. Diffractograma de rayos X de la muestra MCM-41 sintetizada en la celda FTIR-ATR a temperatura ambiente utilizando TEOS como precursor.**

41 (simetría hexagonal  $p6mm$ ). La intensidad de estas reflexiones es una evidencia de que el material mesoestructurado puramente silíceo sintetizado en la celda FTIR-ATR posee grandes dominios con ordenamiento hexagonal de los canales.

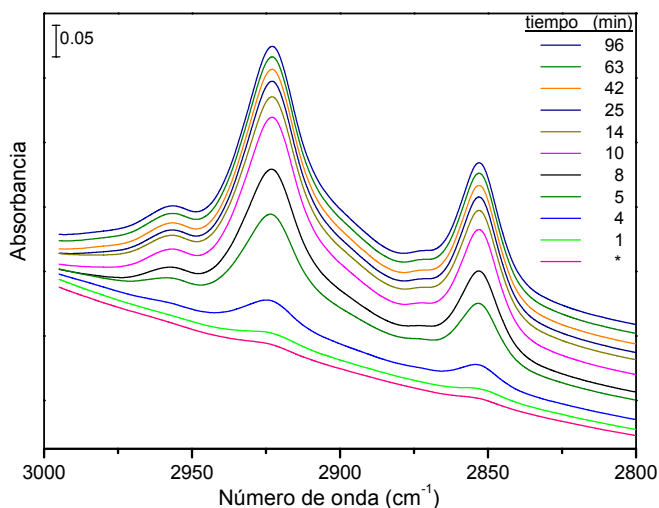
En los espectros FTIR de la Figura 4. 6 se observan varias bandas débiles. Las bandas a  $908$  y  $965\text{ cm}^{-1}$  se asignan a especies cetiltrimetilamonio. Un hombro a  $1045$  y una banda débil a  $880\text{ cm}^{-1}$ , son asignados al etanol que se produce durante las reacciones de hidrólisis y condensación de los grupos etóxido del TEOS. La evolución de la intensidad de estas dos últimas bandas puede utilizarse como una medida del progreso de la reacción sol-gel. La integración de la banda aislada a  $880\text{ cm}^{-1}$  permite determinar la producción de etanol, mediante el calibrado de

la Figura 4. 1. En la Figura 4. 7 se ha representado la concentración de etanol en función del tiempo de reacción. Se observa un rápido incremento de la concentración de etanol en los 20 primeros min de reacción después de añadir el TEOS y un crecimiento mucho más pausado durante el tiempo restante, hasta alcanzar un nivel estable, próximo al correspondiente a una hidrólisis total del TEOS tras unos 60 min de reacción. Se puede observar que el perfil de concentración de etanol es muy similar al obtenido en ausencia de surfactante (apartado 4.1.1.1.). Se puede concluir, por tanto, que la adición del surfactante no modifica la cinética de hidrólisis/condensación del TEOS.

El análisis de las bandas de IR debidas a los modos de tensión y deformación del enlace C-H correspondientes al surfactante, puede proporcionar información de la conformación y ordenamiento de sus moléculas. El seguimiento de la reacción sol-gel en la celda FTIR-ATR permite observar los cambios que se producen en estas bandas y evaluar así, el efecto que el crecimiento de la mesofase silicato-CTA provoca en el empaquetamiento de las moléculas de surfactante.

Los espectros FTIR en los intervalos de número de ondas donde se encuentran las bandas correspondientes a los modos de tensión y deformación del enlace C-H se muestran en las Figura 4. 9 y 4. 10, respectivamente. Se puede observar que, inicialmente, la intensidad de las bandas de CTA aumenta y que después de unos 40 minutos de reacción alcanzan un nivel casi constante. El aumento de la intensidad en las bandas de CTA se debe a un incremento local de la concentración de éste, que puede ser atribuido al rápido crecimiento de la mesofase CTA-oligómeros inorgánicos. Se pueden identificar cuatro bandas en la región de tensión C-H (Figura 4. 9). Las bandas a 2853 y 2923  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a los modos de tensión simétrico y antisimétrico de los grupos metílenos de la cola del surfactante, mientras que las bandas de menor intensidad a 2872 y 2957  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup> se asignan a la tensión simétrica y antisimétrica de los grupos metilos terminales.



**Figura 4. 9. Espectros FTIR-ATR del gel de síntesis de MCM-41, utilizando TEOS como precursor, registrados a temperatura ambiente, en la región de vibración de tensión del enlace C-H de las cadenas alquílicas del CTA. La leyenda indica el tiempo de reacción en minutos. Se muestra el espectro antes de añadir el TEOS (\*) para establecer comparaciones.**

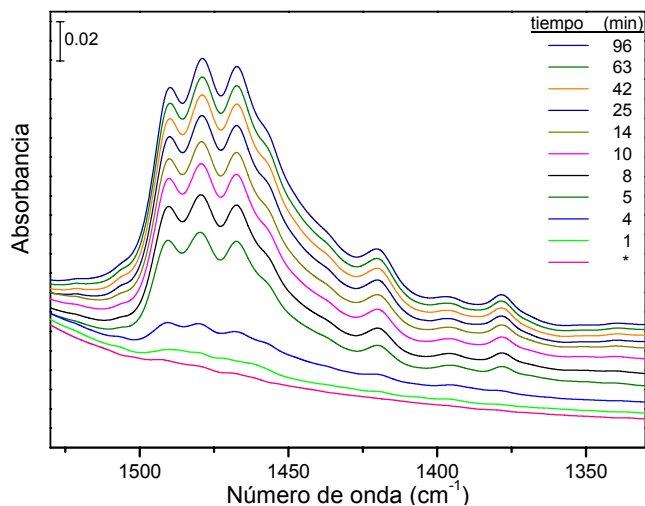
Los valores de los números de onda de estas bandas corresponden a los observados para moléculas de CTA agregadas en micelas<sup>17</sup>. Se aprecia un ligero desplazamiento en las bandas con el tiempo de reacción. Para determinar de una forma más precisa este pequeño desplazamiento, se ha llevado a cabo una interpolación en los espectros al realizar el cálculo de la Transformada de Fourier de los interferogramas, así como una corrección de la línea base de los espectros resultantes. De este modo, se percibe un cambio batocrómico (hacia menor número de onda) de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  para la banda de tensión antisimétrica de los grupos metilenos después de 5 min de reacción. Sin embargo, este desplazamiento no es apreciable en la banda de tensión simétrica, que es mucho menos sensible a los cambios

conformacionales de la cola del surfactante. Por lo tanto, los resultados sugieren que hay un cierto cambio en el empaquetamiento de las cadenas alquílicas de CTA durante el periodo de formación de la mesofase. Así, la disminución en el número de onda del modo de tensión C-H de los metilenos, puede ser atribuido a un decrecimiento del número de conformeros *gauche* en las cadenas de metilenos, es decir, el desplazamiento de la banda hacia menor número de onda indica un mayor grado de orden<sup>17</sup>.

Los espectros en la región de deformación de los grupos metilo y metileno son también característicos de la agregación micelar de las moléculas de CTA (Figura 4. 10). Las bandas en esta zona pueden ser asignadas a la deformación antisimétrica de los grupos metilos de la cabeza del surfactante ( $\delta_{as}(\text{CH}_3\text{-N}^+)$ ), situadas a 1490 y 1479  $\text{cm}^{-1}$ , a la deformación de los metilenos ( $\delta(\text{CH}_2)$ ) y alfa-metilenos ( $\delta(\alpha\text{-CH}_2)$ ), localizadas a 1467 y 1420  $\text{cm}^{-1}$  y a las deformaciones simétricas de los grupos metilos de la cabeza del surfactante ( $\delta_s(\text{CH}_3\text{-N}^+)$ ) y de la cola ( $\delta_s(\text{CH}_3\text{-R})$ ), situadas a 1396 y 1378  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente<sup>17</sup>. La aparición de un doblete a 1490 y 1479  $\text{cm}^{-1}$  es una señal evidente de un elevado grado de desorden de las cabezas de surfactante. Estas dos bandas ( $\delta_{as}(\text{CH}_3\text{-N}^+)$ ) muestran un pequeño cambio batocrómico con el tiempo de reacción, principalmente en los primeros 15 min de reacción y alcanzan un valor prácticamente constante después de 60 min. Se ha calculado un intervalo de desplazamiento de 0.7  $\text{cm}^{-1}$  en el número de onda, mientras que la separación entre las bandas se mantiene constante, con un valor de 10.8  $\text{cm}^{-1}$ . Este pequeño desplazamiento, junto con un desplazamiento de menor grado de las bandas  $\delta(\alpha\text{-CH}_2)$  y  $\delta_s(\text{CH}_3\text{-N}^+)$ , sugiere que se produce un cambio en el empaquetamiento en las cabezas del surfactante, que indica un mayor grado de ordenamiento de éstas. Estos cambios implicarían a su vez una modificación del orden de las colas del tensioactivo, lo cual concuerda con los cambios que se observan en las bandas de tensión de los metilenos.



Se puede concluir que con el crecimiento de la mesofase CTA-silicato se produce un incremento del orden de las moléculas del surfactante, que puede estar asociado a una pequeña modificación de la forma de las micelas. Estos cambios pueden estar relacionados con la disminución de la densidad de carga superficial del silicato asociada al progresivo aumento del grado de condensación de la red inorgánica.

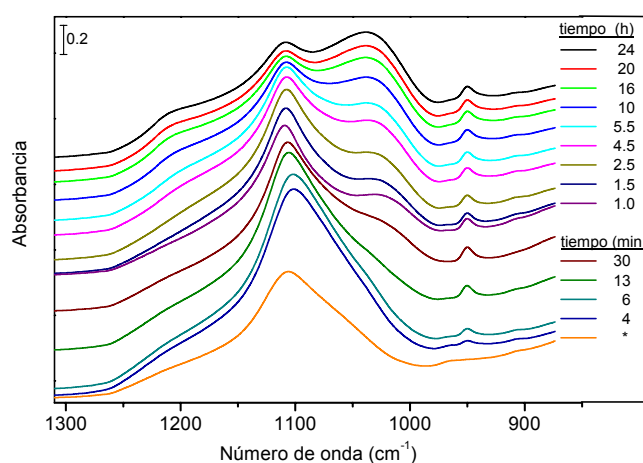


**Figura 4. 10.** Espectros FTIR-ATR del gel de síntesis de MCM-41 utilizando TEOS como precursor, registrados a temperatura ambiente, en la región de deformación del enlace C-H de las cadenas alquílicas de CTA. La leyenda indica el tiempo de reacción en minutos. Se muestra el espectro de reacción antes de añadir el TEOS (\*) para establecer comparaciones.

#### 4.1.2.2. Sistema sílice coloidal- bromuro de cetiltrimetilamonio

En este apartado, se describe el estudio de la síntesis de sílice mesoporosa MCM-41, utilizando, esta vez, sílice coloidal como fuente de silicio. La síntesis se ha llevado a cabo a 75 °C y ha sido controlada por

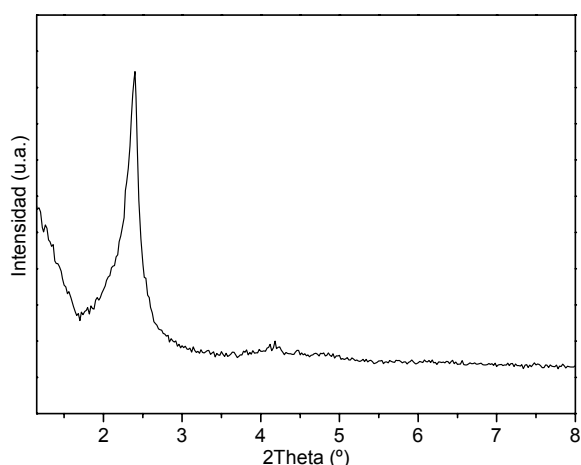
FTIR-ATR durante 24 h. El origen de la escala de tiempo se tomó como el instante en que se añadió la disolución acuosa de TMAOH a la celda de reacción, que en ese momento contenía la disolución de sílice coloidal y CTABr a la temperatura de reacción. La Figura 4. 11 muestra un conjunto de espectros FTIR seleccionados de la mezcla de síntesis en la región de vibraciones de red del silicato. Se muestra también, para poder establecer comparaciones, el espectro de la disolución inicial antes de que fuera añadido el TMAOH. En este espectro aparece una banda compleja en la región 1250-1000  $\text{cm}^{-1}$ , la cual puede ser asignada a modos de tensión Si-O de las especies silicato altamente polimerizadas presentes en la disolución de sílice coloidal. En los espectros de la Figura 4. 11 se observan bandas débiles a 965 y 908  $\text{cm}^{-1}$ , que se asignan al surfactante.



**Figura 4. 11. Espectros FTIR-ATR del gel de síntesis de MCM-41, utilizando sílice coloidal, registrados a 75 °C. La leyenda indica el tiempo de reacción en minutos y horas. Se muestra el espectro antes de añadir el TMAOH (\*) para establecer comparaciones**

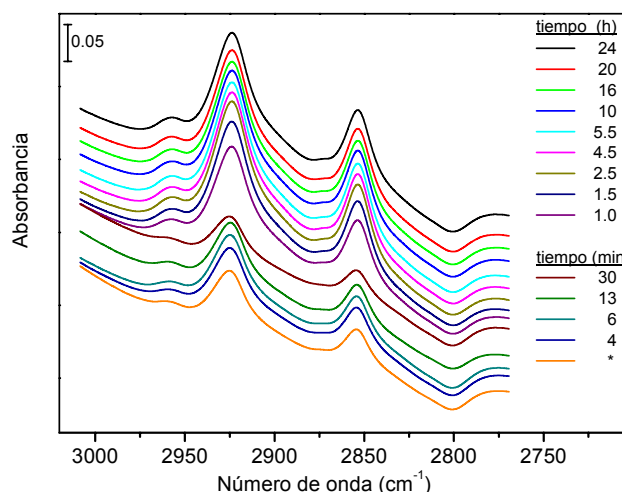
Cuando se añade el TMAOH, se puede observar la aparición de una banda a 950  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a las especies tetrametilamonio. Como resultado de la adición del TMAOH, el pH aumenta desde 9.2 a 13.2. En

paralelo con el cambio de pH, el máximo de la banda correspondiente a las especies de sílice coloidal sufre un desplazamiento desde 1106 a 1102  $\text{cm}^{-1}$  en los primeros minutos de reacción, que puede ser atribuido a un cambio en la concentración relativa de las diferentes especies silicato ( $\text{Si}_x\text{O}_y(\text{OH})_z^{n-}$ ), cuya carga negativa promedio aumentará debido al aumento de pH<sup>18</sup>. La formación del material mesoestructurado muestra una cinética muy lenta después de la adición del TMAOH, como se puede observar por el lento crecimiento de la intensidad de las bandas anchas que se encuentran hacia 1030 y 1200  $\text{cm}^{-1}$ , características de los modos de tensión  $\nu(\text{Si-O})$  y  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$  en silicatos sólidos. Por otro lado, la banda compleja de sílice coloidal se hace, con el tiempo, más estrecha y menos intensa, lo que indica que se produce un decrecimiento de la concentración de las especies silicato altamente polimerizadas. Además, se produce un desplazamiento de la misma hacia mayor número de ondas, que puede ser atribuido a la progresiva disminución del pH con el tiempo de reacción, que al final de ésta tiene un valor de 10.9. Después de varias horas de reacción a 75°C, los espectros FTIR cambian muy lentamente y muestran la banda compleja de sílice coloidal superpuesta a las bandas correspondientes al material mesoestructurado. Incluso después de 24 h de reacción, el espectro indica que el gel de síntesis contiene especies de sílice coloidal que no han reaccionado. Además, la forma de las bandas correspondientes al sólido mesoporoso, sugiere que el material mesoestructurado obtenido es poco ordenado, lo que se puede ver reflejado en el patrón de DRX de la muestra obtenida después de 24 h de reacción (Figura 4. 12). El difractograma muestra tres picos a bajo ángulo, a  $x, x$  y  $x$  grados correspondientes a unos espaciados de 3.7, 2.1 y 1.8 nm respectivamente, que se pueden asignar a las reflexiones (100), (110) y (200) de la fase hexagonal de MCM-41. La baja intensidad de las reflexiones (110) y (200) es una evidencia de una estructura pobremente ordenada.



**Figura 4. 12. Difractograma de rayos x de la muestra MCM-41 sintetizada en la celda FTIR-ATR a 75 °C, utilizando como precursor sílice coloidal.**

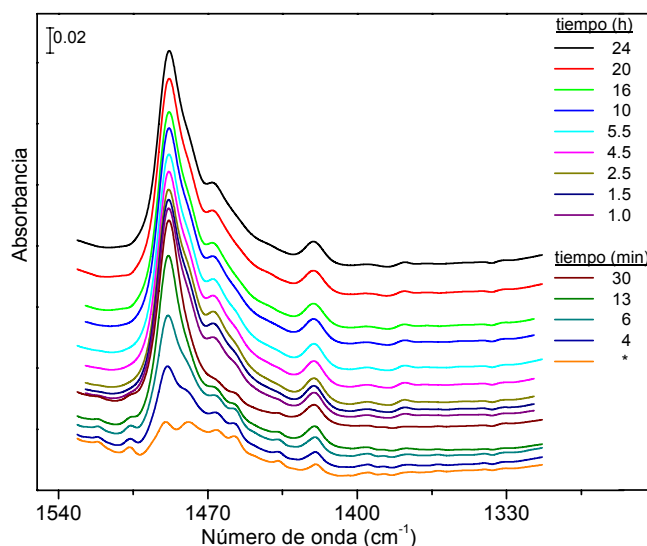
Los espectros en la región de tensión y deformación del enlace C-H (Figura 4. 13 y 4. 14) son característicos de las moléculas de surfactante en su fase micelar, como ha sido discutido anteriormente en la síntesis con TEOS. El análisis de la evolución de las bandas de IR correspondientes al surfactante revela cambios notables en el empaquetamiento de estas moléculas. En el espectro de la disolución que fue registrado antes de añadir el TMAOH, mediante interpolación espectral y corrección de la línea base, se observa que las bandas de tensión antisimétrica y simétrica de los metilenos están centradas a 2924.4 y 2853.7  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (Figura 4. 13). Se producen cambios significativos en estas bandas después de una hora de reacción aproximadamente, observándose un incremento en la intensidad y un desplazamiento hacia menor número de ondas. La magnitud del desplazamiento es de 0.9  $\text{cm}^{-1}$  para la banda de tensión antisimétrica y 0.4  $\text{cm}^{-1}$  para la banda de tensión simétrica. La magnitud de estos desplazamientos indica un aumento en el grado de orden de las colas del surfactante mucho mayor que el observado en la síntesis con TEOS.



**Figura 4. 13.** Espectros FTIR-ATR del gel de síntesis de MCM-41 utilizando sílice coloidal, registrados a 75 °C, en la región de tensión del enlace C-H de las cadenas alquílicas del CTA. La leyenda indica el tiempo de reacción en minutos y horas. Se muestra el espectro de la muestra antes de añadir el TMAOH (\*) para establecer comparaciones.

El TMAOH utilizado como base en este experimento proporciona una banda intensa a  $1488\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4. 14), correspondiente al TMA ( $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{-N}^+)$ ), que se superpone con el doblete  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{-N}^+)$  de las moléculas de CTA. Es interesante notar que la banda de TMA a  $1488\text{ cm}^{-1}$  crece lentamente con el tiempo de reacción durante la primera hora, lo cual indica una progresiva incorporación de los cationes  $\text{TMA}^+$  dentro de la mesofase silicato-CTA. Después de una hora, las intensidades relativas de las bandas de CTA y TMA permanecen constantes. Este resultado sugiere que la concentración relativa de los cationes  $\text{TMA}^+$  y  $\text{CTA}^+$  en la mesofase alcanza un valor fijo en la primera hora de reacción, que permanece inalterable durante toda la síntesis, mientras se produce el crecimiento de la mesofase. La banda localizada alrededor de  $1420\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la deformación de los alfa-metilenos ( $\delta(\alpha\text{-CH}_2)$ ), se desplaza hacia mayor número de onda, lo que sugiere un incremento en el orden de las cabezas

del surfactante. Sin embargo, no es posible analizar los cambios correspondientes al doblete  $\delta_{as}(\text{CH}_3\text{-N}^+)$  de las moléculas de CTA (bandas a 1490 y 1479  $\text{cm}^{-1}$ ) debido al solapamiento de la banda intensa  $\delta_{as}(\text{CH}_3\text{-N}^+)$  del TMA situada a 1488  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 4. 14.** Espectros FTIR-ATR del gel de síntesis de MCM-41 utilizando sílice coloidal, registrados a 75 °C, en la región de deformación del enlace C-H de las cadenas alquílicas del CTA. La leyenda indica el tiempo de reacción en minutos y horas. Se muestra el espectro de la mezcla antes de la adición del TMAOH (\*) para establecer comparaciones.

En una disolución acuosa de CTA con la concentración y temperatura que se utiliza en el experimento, el surfactante probablemente se encontraría formando micelas esféricas<sup>19</sup>. Sin embargo, la formación de la fase hexagonal MCM-41 indica que en la mezcla de reacción, el surfactante forma micelas cilíndricas. Los cambios en las bandas de absorción correspondientes al CTA en los espectros FTIR durante la síntesis de MCM-41 sugieren que se produce un cambio en la forma de las micelas. Estos resultados indican que se produce un incremento del orden

del empaquetamiento molecular, que es precisamente lo que se espera si se produce el cambio en la forma de las micelas, de esferas a cilindros. De acuerdo con esta interpretación, se puede concluir que en la disolución acuosa de CTA y sílice coloidal, el surfactante está formando micelas esféricas. La condensación de los oligómeros cargados negativamente, los cuales interactúan con las moléculas cargadas positivamente del surfactante, podría dirigir la transición de las micelas a la forma cilíndrica, permitiendo la formación de la fase hexagonal.

Posiblemente se produce una transición similar en la forma de las micelas en la síntesis con TEOS. Sin embargo, la intensidad de las bandas de IR del CTA es inicialmente muy baja, debido a la baja concentración de surfactante utilizada en esta síntesis. Dado que es necesario que haya un crecimiento significativo de la mesofase para que estas bandas alcancen una intensidad suficiente para determinar su desplazamiento, sólo serían observables las etapas finales en el cambio de forma de las micelas, lo que podría explicar la menor magnitud observada en los desplazamientos de las bandas del espectro IR del surfactante en la síntesis realizada con TEOS.

#### **4.1.3. Síntesis de sílice SBA-15.**

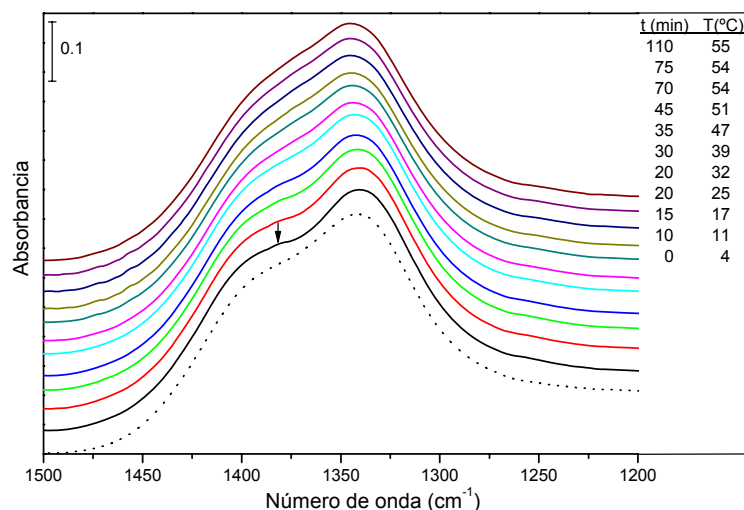
Previamente a la síntesis de SBA-15 en la celda FTIR-ATR, se realizó una caracterización detallada del Pluronic PE10400 en disolución acuosa, en condiciones similares a las que se utilizan posteriormente para sintetizar el material mesoporoso puramente silíceo SBA-15.

#### **4.1.3.1. Caracterización de Pluronic PE10400 en disolución acuosa**

Se ha realizado el estudio del proceso de micelación de una disolución acuosa al 2.1 % en peso de PE10400 en presencia de HNO<sub>3</sub> (1.3 M) en la celda FTIR-ATR. Los espectros FTIR fueron registrados en un intervalo de temperatura comprendido entre 4 y 55°C. El valor de pH, próximo a cero, se mantuvo prácticamente constante durante todo el proceso. Como se describió en la introducción (apartado 1.2.1), los surfactantes no iónicos denominados Pluronic, están compuestos por unidades PEO (polioxido de etileno) y unidades PPO (polioxido de propileno). Las unidades PEO son hidrofílicas, mientras que la parte hidrofóbica de la molécula la constituyen las unidades PPO. Al poner en contacto estos surfactantes con el agua, las unidades PPO tienden a agruparse formando un microambiente hidrofóbico altamente influenciado por la temperatura. A baja temperatura, cuando el surfactante se encuentra en forma de monómeros, los grupos PPO están hidratados y se considera que los oxígenos de los grupos éteres de las unidades PPO forman enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua. Con el aumento de la temperatura, la interacción de las unidades PPO con el agua disminuye. Por encima de la temperatura micelar crítica (CMT, temperatura a la cual se produce la transición de unímeros a micelas), las moléculas se encuentran formando micelas, y las unidades PPO forman un microambiente hidrofóbico. Durante este proceso, se producen cambios conformacionales de las cadenas poliméricas tanto de los bloques PPO como de los bloques PEO. La espectroscopía FTIR es una herramienta poderosa para estudiar estos cambios conformacionales que tienen lugar durante el proceso de micelación. Con la metodología FTIR-ATR *in situ* descrita en esta tesis (apartado 3.1) es posible calcular, de un modo sencillo, la CMT del Pluronic PE10400 en condiciones muy parecidas a las que posteriormente



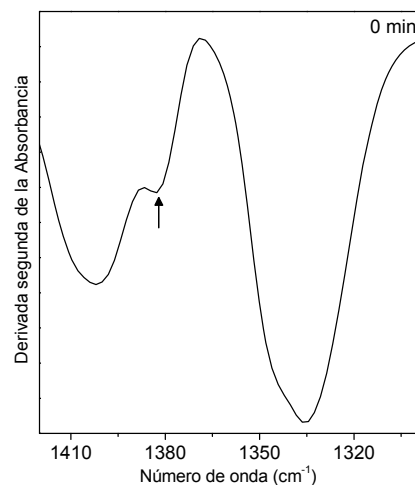
se realiza la síntesis de SBA-15. El conocimiento de la temperatura de transición de fase, de unímeros en disolución a micelas permite establecer una temperatura óptima de síntesis. Ésta debe ser superior a la CMT, ya que para sintetizar el material mesoporoso, el surfactante se debe encontrar



**Figura 4. 15. Evolución de los espectros FTIR con la temperatura de una disolución ácida ( $\text{HNO}_3$  1.3 M) al 2.1 % en peso de Pluronic PE10400 en la región comprendida entre 1200 y 1500  $\text{cm}^{-1}$  (líneas continuas). Espectro de una disolución de  $\text{HNO}_3$  1.3 M registrado a 25 °C (línea discontinua).**

en su fase micelar. En la Figura 4. 15 se observa la evolución de los espectros FTIR con el tiempo a diferentes temperaturas en la región comprendida entre 1200 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ . En el intervalo entre 1250 y 1450  $\text{cm}^{-1}$ , se observa una banda ancha e intensa, centrada a 1341  $\text{cm}^{-1}$  y un hombro a mayor número de onda, localizado aproximadamente a 1395  $\text{cm}^{-1}$ , atribuibles al ion  $\text{NO}_3^-$ . En el espectro 0 min, registrado a 4°C, se puede observar una banda muy débil situada a 1381  $\text{cm}^{-1}$  (marcada con la flecha), que se asigna a la deformación simétrica de los grupos metilo del bloque PPO<sup>20</sup>. La existencia de esta banda se puede apreciar de un modo más

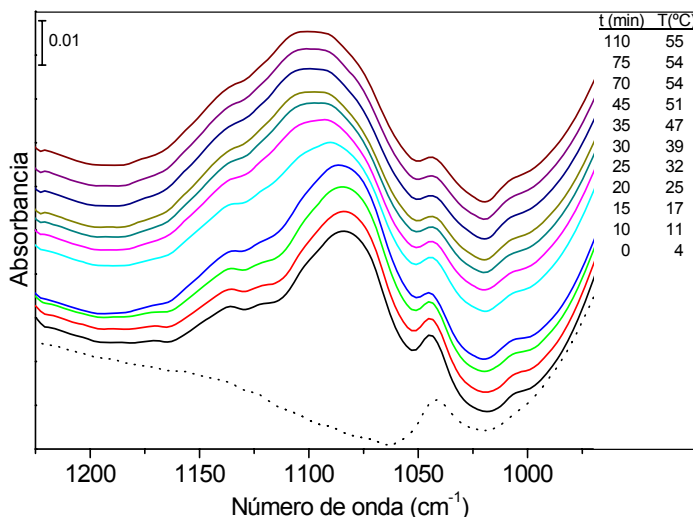
notable en la segunda derivada del espectro 0 min, mínimo señalado con una flecha en la Figura 4. 16.



**Figura 4. 16. Derivada segunda de la Absorbancia del espectro FTIR 0 min de una disolución ácida ( $\text{HNO}_3$ , 1.3 M) al 2.1 % en peso de PE10400 en el intervalo entre 1420 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  registrado a 4 °C.**

La solubilidad de las unidades PPO depende de un modo significativo de la temperatura, que se ve reflejado en cambios en el número de onda en los espectros FTIR. En disoluciones acuosas a bajas concentraciones de P104, la banda de deformación simétrica de los grupos metilo ( $1381 \text{ cm}^{-1}$ ) se desplaza hacia menores números de onda ( $1375 \text{ cm}^{-1}$ ) con el aumento de la temperatura. El desplazamiento se debe a la transferencia de los grupos PPO desde el medio acuoso al microentorno hidrofóbico del interior de las micelas<sup>20</sup>. En este experimento, como la banda situada  $1381\text{-}1375 \text{ cm}^{-1}$  apenas es observable por la presencia de los iones  $\text{NO}_3^-$ , no se utilizarán para obtener información cualitativa del proceso de micelación. La influencia de la temperatura también es notable en la región de vibración de tensión de los enlaces C-C y C-O de la disolución acuosa de PE10400, situada entre  $1000$  y  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.

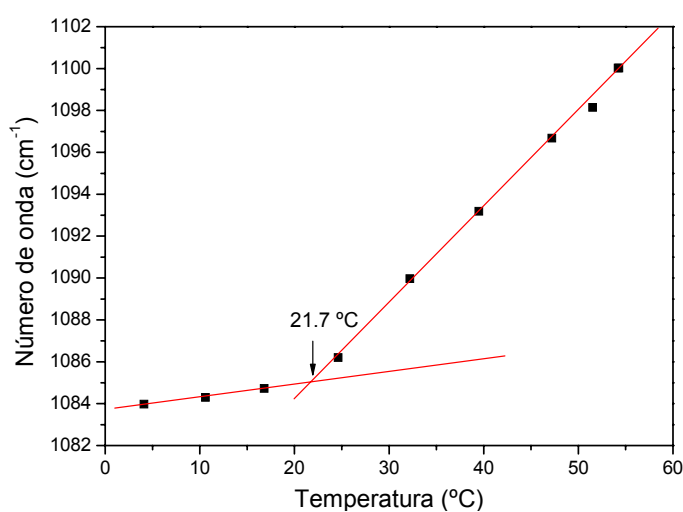
17)<sup>21,22,23</sup>. En esta misma figura se observa una banda situada a  $1042\text{ cm}^{-1}$ , que se puede asignar al  $\text{NO}_3^-$ .



**Figura 4. 17.** Evolución de los espectros FTIR con la temperatura de una disolución ácida ( $\text{HNO}_3$ , 1.3 M) al 2.1 % en peso de PE10400 en la región comprendida entre  $970$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  (líneas continuas). Espectro de una disolución de  $\text{HNO}_3$  1.3 M a  $25\text{ °C}$  (línea discontinua).

La banda ancha e intensa situada a  $1083\text{ cm}^{-1}$  en el minuto 0 ( $4\text{ °C}$ , Figura 4. 17), se desplaza hacia mayor número de onda a lo largo del tiempo, a medida que se eleva la temperatura, alcanzado el valor de  $1100\text{ cm}^{-1}$  a los 110 min de reacción ( $55\text{ °C}$ ). En la Figura 4. 18 se ha representado el desplazamiento de dicha banda frente a la temperatura. En los primeros 15 min, se produce un pequeños desplazamiento desde  $1083\text{ cm}^{-1}$  hasta aproximadamente  $1085\text{ cm}^{-1}$ . A partir del minuto 15, cuando la temperatura supera los  $20\text{ °C}$ , el desplazamiento es más significativo. Esta banda, que comprende la región de  $1050$  a  $1150\text{ cm}^{-1}$  está formada por la combinación de bandas asignadas a vibraciones de tensión del enlace C-O-C, tanto de las unidades PPO como de las PEO que constituyen el

surfactante PE10400<sup>20,24</sup>. El desplazamiento de esta banda evidencia modificaciones en el entorno químico de estas unidades al aumentar la temperatura<sup>25</sup>. El pequeño desplazamiento observado a temperaturas más bajas puede atribuirse a que, a baja temperatura, cuando los copolímeros existen como moléculas individuales en disolución (unímeros), con el aumento de la temperatura, las unidades PEO experimentan un pequeño grado de deshidratación. Cuando se supera la temperatura micelar crítica (CMT), se produce la formación de las micelas, de forma que los bloques PPO reducen el contacto con el agua, lo que puede explicar el brusco aumento observado en la pendiente de la curva de la Figura 4. 18.



**Figura 4. 18. Desplazamiento del número de onda de la banda de tensión C-O-C con la temperatura en una disolución acuosa ácida (HNO<sub>3</sub>, 1.3 M) al 2.1 % en peso de PE10400**

El notable desplazamiento en el número de onda a temperaturas superiores a la CMT, es indicativo de la formación y/o crecimiento de tamaño de las micelas o del número de agregación de éstas. El valor de la CMT correspondería, por lo tanto, con la temperatura a la que se produce el

cambio de pendiente (21.7 °C), señalado con una flecha en la Figura 4. 18. El valor numérico, 21.7 °C, obtenido para la CMT de la disolución de PE10400 al 2.1 % en peso en una disolución de HNO<sub>3</sub> 1.3 M, está en buena concordancia con los datos obtenidos en el trabajo de Alexandridis y col.<sup>26</sup>.

#### 4.1.3.2. Sistema tetraetilortosilicato-Pluronic PE10400

Se ha sintetizado un silicato mesoporoso con estructura SBA-15 en la celda FTIR-ATR, utilizando TEOS como fuente de silicio. El tiempo cero para el registro de espectros se tomó con la adición del TEOS. El pH de la síntesis, en torno a cero, se mantuvo prácticamente constante durante todo el proceso. La Figura 4. 19 muestra un conjunto de espectros FTIR-ATR seleccionados en la región de 1250-800 cm<sup>-1</sup>, durante las 5.30 primeras horas de envejecimiento.

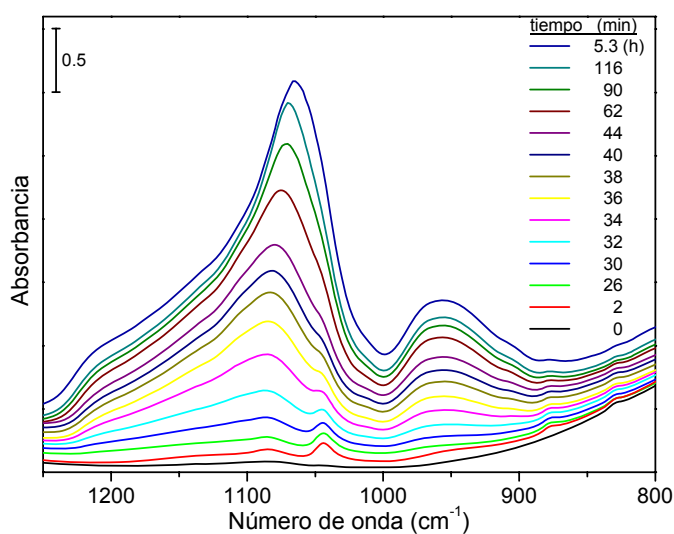
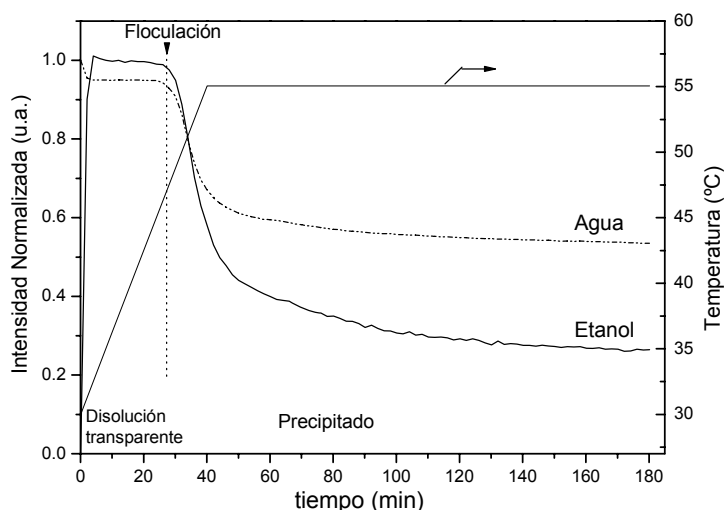


Figura 4. 19. Evolución con el tiempo de los espectros FTIR del gel de síntesis de sílice SBA-15.

El espectro inicial (0 min) corresponde con la disolución acuosa de Pluronic PE10400 al 2.1 % en peso, en HNO<sub>3</sub> a 30 °C justo antes de la adición del TEOS. Como la temperatura de la disolución es superior a la CMT, para la que se determinó un valor de 21.7 °C (apartado 4.1.3.1.), el surfactante se encuentra formando micelas en la disolución, antes de la adición del TEOS. Después de la adición del TEOS, la temperatura se elevó hasta alcanzar el valor de 55 °C a los 40 min y a partir de ese instante se mantuvo constante hasta alcanzar las 24 h de reacción. A los 2 minutos de reacción se pueden observar las bandas situadas a 1086 y 1044 cm<sup>-1</sup>, que se asignan a los modos de tensión C-C-O y C-O del etanol generado por la hidrólisis del TEOS. En la Figura 4. 20 se ha representado la variación de intensidad de la banda de etanol a 880 cm<sup>-1</sup> a lo largo del tiempo, junto con el programa de temperatura utilizado. La concentración de etanol, producto de las reacciones de hidrólisis y condensación del TEOS, aumenta rápidamente en los primeros minutos de reacción, alcanzado su valor máximo en el minuto 5. La concentración de etanol, calculada a partir del área de la banda de etanol situada a 880 cm<sup>-1</sup>, indica que a los 5 min de reacción se ha hidrolizado la mitad de la cantidad de TEOS añadida en el gel de síntesis. A partir de los 5 min de reacción, la concentración de etanol es prácticamente constante y la disolución se mantiene transparente hasta el minuto 26 (Figura 4. 20, línea continua), tiempo para el cual, la temperatura es de 46 °C.

Durante esta etapa de hidrólisis del TEOS, Khodakov y *col.* identificaron por dispersión de rayos X micelas cilíndricas, que aparecen para ser las precursoras directas de la fase hexagonal 2D de la estructura SBA-15<sup>27</sup>. A partir del minuto 26, con la progresión de la condensación, las partículas de sílice precipitan y la disolución adquiere un aspecto blanco lechoso. Durante este proceso, aproximadamente a los 32-34 min, aparecen las bandas situadas a 1206 y 960 cm<sup>-1</sup> atribuidas a la vibración de tensión

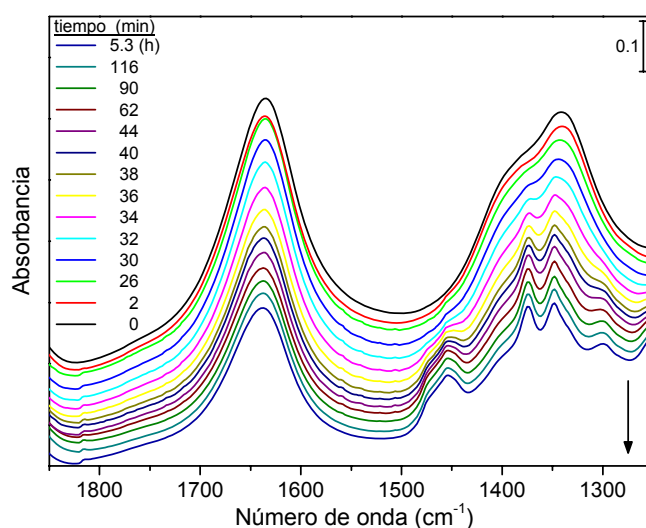


**Figura 4. 20.** Izquierda: Intensidad normalizada de las bandas de IR localizadas a  $1635\text{ cm}^{-1}$  (agua) y  $880\text{ cm}^{-1}$  (etanol) en los espectros registrados en la celda FTIR-ATR durante la síntesis de SBA-15. Derecha: Temperatura del gel de síntesis de SBA-15 en función del tiempo.

antisimétrica del enlace Si-O-Si de la red de sílice y a la deformación del enlace O-H de los silanoles terminales, respectivamente (Figura 4. 19).

La banda situada a  $1086\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la tensión del enlace Si-O de la red de sílice, se intensifica y se desplaza  $21\text{ cm}^{-1}$  hacia menor número de onda cuando han transcurrido 5.3 h de reacción. El desplazamiento de la banda se puede atribuir al crecimiento de los oligómeros silicato alrededor de las micelas, proceso que provoca un descenso de la polaridad en la interfase núcleo/corona, así como del contenido de agua<sup>28</sup>. La evolución de la concentración de agua se siguió por la representación del área de la banda perteneciente a la vibración de deformación H-O-H situada a  $1635\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4. 21) con el tiempo de síntesis (Figura 4. 20, línea discontinua). Se observa una disminución significativa del área de esta banda y de la banda de etanol ( $880\text{ cm}^{-1}$ ) desde

el minuto 26 al 40 aproximadamente. Cuando la temperatura alcanza los 55 °C (40 min), la pendiente se atenúa y se mantiene prácticamente constante a lo largo de la reacción. Se puede concluir disminución en la intensidad de las bandas IR de agua y etanol es una consecuencia de la oligomerización de los silicatos alrededor de las micelas del surfactante. Este sistema, que posee un fuerte carácter hidrofóbico, se acomoda en la superficie del IRE (diamante) del accesorio ATR, lo que provoca una disminución de la distancia efectiva de penetración del haz IR en la disolución acuosa.

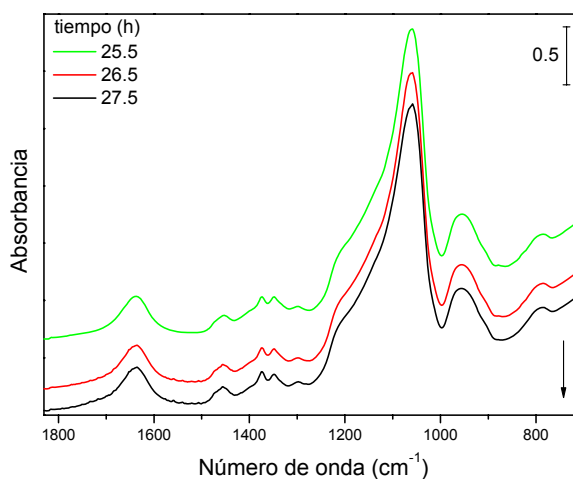


**Figura 4. 21. Evolución con el tiempo de los espectros FTIR del gel de síntesis en la región de deformación del Pluronic PE10400 de SBA-15**

En la Figura 4. 21 se ha representado la evolución de las bandas de deformación del surfactante PE10400 durante la reacción. En la primera etapa de la reacción (hasta el minuto 26), las micelas cilíndricas se encuentran débilmente enlazadas con las especies silicato y por este motivo apenas se observan cambios en la región correspondiente a modos de deformación del enlace C-H del surfactante (1300-1500  $\text{cm}^{-1}$ ). Con el



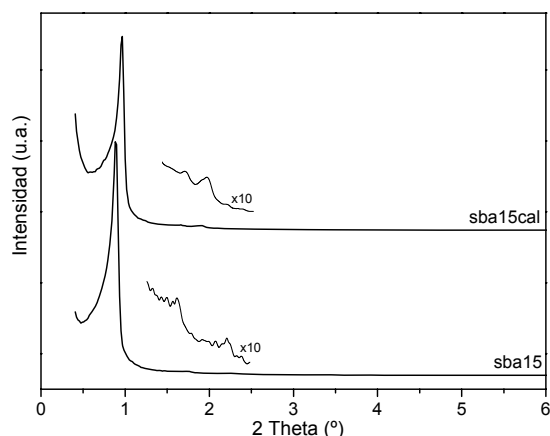
avance de la síntesis y el aumento de la densidad de los oligómeros de silicato, la interacción entre estos y las micelas cilíndricas se hace más fuerte, reduciendo su flexibilidad. Así, se intensifican las bandas situadas a  $1375\text{ cm}^{-1}$  (estado de no hidratación de los bloques PPO),  $1347\text{ cm}^{-1}$  y el doblete formado por la banda centrada a  $1453\text{ cm}^{-1}$  y el hombro localizado a aproximadamente  $1471\text{ cm}^{-1}$ , pertenecientes al modo de deformación simétrica de los grupos metilenos del surfactante<sup>21,29</sup>. Después de 5.3 h de reacción a  $55\text{ °C}$  los espectros se mantienen constantes hasta alcanzar las 24 h de reacción. Una vez alcanzadas las 24 h con constante agitación, se elevó la temperatura a  $80\text{ °C}$  durante 4 h más. No se apreciaron cambios notables en los espectros FTIR registrados a  $80\text{ °C}$  (Figura 4. 22).



**Figura 4. 22.** Espectros FTIR del gel de síntesis de SBA-15 registrados a  $80\text{ °C}$ , en la región comprendida entre  $1800$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ . El gel se mantuvo previamente a  $55\text{ °C}$  durante 24 h

La Figura 4. 23 muestra los difractogramas de rayos X del material obtenido, antes de la calcinación (abajo) y calcinado (arriba). Para la muestra sin calcinar, se observa un pico intenso a bajo ángulo bien definido, correspondiente a un espaciado de  $10.0\text{ nm}$ , que podría ser

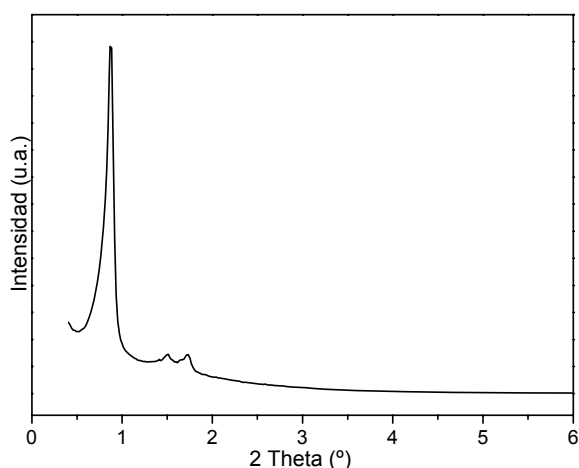
indexado como la reflexión (100) de la fase SBA-15. Sin embargo la ausencia de otras reflexiones a mayor ángulo no permite establecer de forma inequívoca esta asignación. El difractograma de rayos X del material calcinado muestra en cambio, los picos característicos de una mesoestructura hexagonal  $p6mm$ . Después de la calcinación, además de la reflexión (100) se aprecian ligeramente los picos correspondientes a espaciados de 5.3 y 4.7 nm, pertenecientes a las reflexiones (110) y (210).



**Figura 4. 23. Difractograma de rayos X del material mesoporoso SBA-15 sintetizado en la celda FTIR-ATR. Abajo: muestra sin calcinar. Arriba: muestra calcinada. La región del difractograma entre 1.5 y 2.5 grados se ha ampliado 10 veces para facilitar la observación de las reflexiones (110) y (210)**

En la Figura 4. 24 se ha representado el difractograma de rayos X de una muestra SBA-15 sintetizada en un autoclave convencional. Del mismo modo que el material mesoporoso sintetizado en la celda FTIR-ATR, el gel de síntesis se agitó a 55 °C durante 24 h y después fue envejecido a 80 °C, esta vez, durante 24 h. Se puede observar un pico de difracción estrecho e intenso y otros dos picos menos intensos, que pueden asignarse a las reflexiones (100), (110) y (210) de la mesofase hexagonal 2D. El difractograma es característico de una mesoestructura hexagonal

muy ordenada. Estos resultados indican que el material sintetizado en la celda FTIR-ATR evoluciona hacia la formación de la estructura hexagonal SBA-15, aunque el material obtenido en la celda parece presentar un menor orden, posiblemente debido al menor tiempo empleado para el envejecimiento a 80 °C.



**Figura 4. 24.** Diffractograma de rayos X de la SBA-15 envejecida a 80 °C durante 24 h.

## **4.2. Aluminosilicatos mesoporosos**

A continuación, se realiza una caracterización detallada de los aluminosilicatos mesoporosos con acidez aumentada. Es importante describir sus propiedades químicas y estructurales con suficiente detalle y exactitud para relacionar éstas con sus propiedades catalíticas. La caracterización de los materiales con respecto a sus propiedades ácidas, como por ejemplo, la fuerza, la concentración y la naturaleza de los centros ácidos es una parte intrínseca en la preparación de este tipo de catalizadores.

## **4.2.1. Uso de precursores de zeolita ZSM-5 en medio básico**

### **4.2.1.1. Síntesis**

La preparación de las disoluciones precursoras de zeolita ZSM-5 coloidal se realizó a pH básico. Se modificaron el tiempo y la temperatura de la etapa hidrotermal, la cantidad de aluminio, así como la cantidad de iones hidróxido introducidos con el catión  $\text{TPA}^+$ , reemplazando parcialmente el hidróxido de TPA por el bromuro (Tabla 4. 1). La modificación de todos estos parámetros se realizó para poder evaluar su influencia sobre las propiedades ácidas, texturales y estructurales de los materiales mesoporosos obtenidos (MZ-#, Tabla 4. 1). Utilizando como referencia una disolución precursora en la que el TPA se introdujo en forma de hidróxido exclusivamente ( $\text{TPAOH}/\text{TPA} = 1$ ) y envejecido a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante 42 h (gel que dio lugar al aluminosilicato mesoporoso MZ-1, Tabla 4. 1), se han utilizado temperaturas para la etapa hidrotermal de  $60$  y  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , seleccionando diferentes combinaciones de tiempo para esta etapa y grado de sustitución de TPAOH por TPABr. La formación de la mesofase se realizó a temperatura ambiente, añadiendo lentamente y con agitación vigorosa al sol precursor de zeolita una disolución acuosa al 20 % de CTABr. La mezcla resultante se envejeció durante 3 h sin agitación a temperatura ambiente. En la Tabla 4. 1, se ha representado la relación Si/Al de los materiales mesoestructurados resultantes una vez calcinados y la de otros aluminosilicatos sintetizados por métodos convencionales<sup>30</sup>, que se utilizarán como referencia. Para las muestras MZ-1 y MZ-2, la relación Si/Al del gel precursor de zeolita fue de 15.6. Para el conjunto de muestras MZ-3-MZ-8, la relación Si/Al de este gel fue 25.

**Tabla 4. 1. Composición molar y factores de síntesis del gel precursor de zeolita ZSM-5 coloidal. Se muestra la relación Si/Al de los aluminosilicatos calcinados y se compara con otros aluminosilicatos sintetizados por métodos convencionales**

| Muestra                               | Gel precursor de ZSM-5  |                        |            |           | Aluminosilicatos calcinados |
|---------------------------------------|---|------------------------|------------|-----------|-----------------------------|
|                                       | Composición Molar   | TPAOH/TPA <sup>a</sup> | tiempo (h) | Temp (°C) | Si/Al                       |
| MZ-1                                  | 1 SiO <sub>2</sub> : 0.032 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :<br>0.004 Na <sub>2</sub> O: 0.12<br>TPA <sub>2</sub> O: 21.2 H <sub>2</sub> O | 1.00                   | 42         | 80        | 15                          |
| MZ-2                                  |   | 1.00                   | 24         | 80        | 15                          |
| MZ-3                                  |   | 0.63                   | 36         | 60        | 28                          |
| MZ-4                                  |   | 0.75                   | 54         | 60        | 28                          |
| MZ-5                                  | 1 SiO <sub>2</sub> : 0.020 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :<br>0.004 Na <sub>2</sub> O: 0.12<br>TPA <sub>2</sub> O: 21.2 H <sub>2</sub> O | 0.88                   | 36         | 60        | 28                          |
| MZ-6                                  |   | 0.63                   | 48         | 100       | 28                          |
| MZ-7                                  |   | 0.75                   | 30         | 100       | 28                          |
| MZ-8                                  |   | 0.88                   | 48         | 100       | 28                          |
| <b>Aluminosilicatos de Referencia</b> |   |                        |            |           |                             |
| Al-MCM41a                             |   |                        |            |           | 11                          |
| Al-MCM41b                             |   |                        |            |           | 19                          |
| ZSM-5                                 |   |                        |            |           | 60                          |

<sup>a</sup>: Fracción molar de cationes TPA<sup>+</sup> introducidos como hidróxido

La relación Si/Al determinada para los materiales mesoporosos resultantes después de la calcinación fue prácticamente idéntica a la de los geles precursores de zeolita utilizados, 15 para las dos primeras muestras y 28 para el conjunto MZ-3-MZ-8.

### 4.2.1.2. Caracterización estructural y textural de los aluminosilicatos

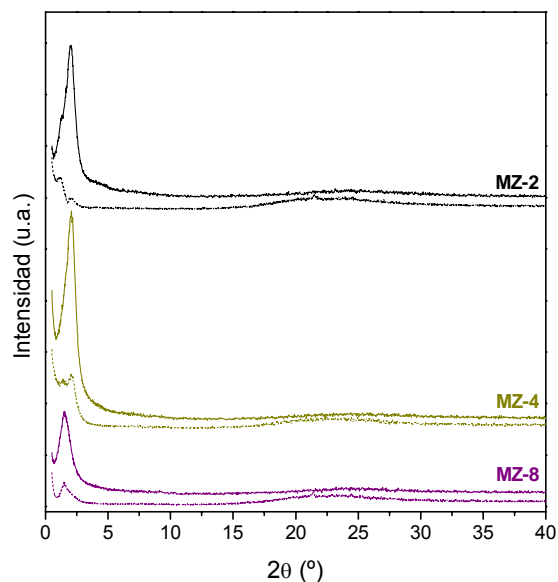
Tabla 4. 2. Propiedades texturales y estructurales de los catalizadores aluminosilicatos calcinados

| Aluminosilicato mesoporoso calcinado |  |  |  |       |
|--------------------------------------|--|--|--|-------|
|                                      | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | $V_{\text{poro total}}$<br>( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) | $V_{\text{microporo}}$<br>( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ).....(nm) | $d^a$ |
| MZ-1                                 | 1017   | 1.19   | 0.34   | 4.1   |
| MZ-2                                 | 1128   | 1.35   | 0.35   | 4.3   |
| MZ-3                                 | 1131   | 1.38   | 0.36   | 4.3   |
| MZ_4                                 | 1077   | 1.37   | 0.34   | 4.3   |
| MZ_5                                 | 1256   | 1.39   | 0.38   | 4.1   |
| MZ_6                                 | 1016   | 1.05   | 0.32   | 5.4   |
| MZ_7                                 | 917  | 1.05   | 0.29   | 5.4   |
| MZ_8                                 | 1027   | 1.15   | 0.33   | 5.7   |
| Al-MCM41a                            | 763  | 1.19   | --   |       |
| Al-MCM41b                            | 893  | 1.26   | --   |       |

a: Valor de espaciado basal correspondiente a la reflexión a bajo ángulo en el difractograma de rayos X.

En la Tabla 4. 2 se muestran las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores aluminosilicatos calcinados. La Figura 4. 25 muestra los difractogramas de rayos X de algunas muestras seleccionadas antes y después de la calcinación. Todos los materiales sintetizados presentan un pico de difracción ancho a bajo ángulo (entre 1.5 y 2°), que indica la existencia de una mesoestructura, y que aumenta notablemente después de la calcinación. La presencia de una única

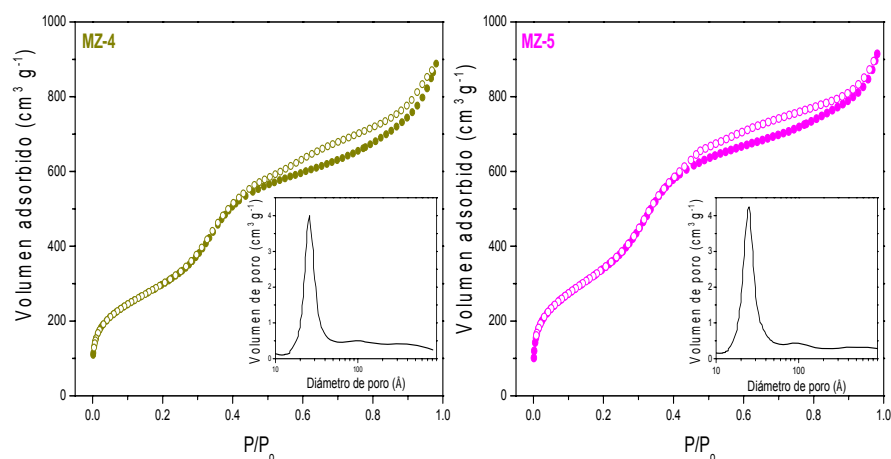
reflexión a bajo ángulo, indica que la mesoestructura es desordenada, tal como se ha observado por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en muestras preparadas en condiciones similares a las que se presentan en este trabajo<sup>31</sup>.



**Figura 4. 25. Diffractograma de rayos X de varios aluminosilicatos mesoporosos seleccionados antes (línea discontinua) y después (línea continua) de la calcinación**

En la Tabla 4. 2 se muestran los valores de espaciado basal ( $d$ ) calculados para la reflexión a ángulo bajo en los patrones DRX de las muestras calcinadas. Se observa que las muestras obtenidas a partir de las disoluciones envejecidas a 60 °C presentan valores de espaciado basal en torno a 4 nm, muy similares a la muestra referencia (MZ-1), envejecida a 80 °C. El aumento a 100 °C de la temperatura de tratamiento hidrotermal del gel precursor de zeolita coloidal, provoca un aumento significativo del parámetro  $d$  de los materiales mesoestructurados correspondientes de más de 1 nm. En los difractogramas no se aprecian reflexiones a ángulo alto, lo

que pone de manifiesto la ausencia de cristales de ZSM-5 en estas muestras con un tamaño superior al límite de detección de la técnica (en torno a 5 nm). Este resultado indica que no existe una fase zeolítica segregada del aluminosilicato mesoporoso en ninguna de las muestras preparadas.



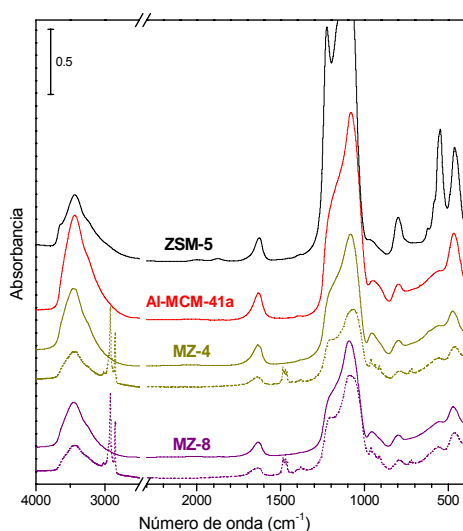
**Figura 4. 26. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de las muestras calcinadas MZ-4 y MZ-5. Los círculos llenos corresponden a la rama de adsorción. Los círculos vacíos corresponden a la rama de desorción. Dentro: distribución de tamaño de poro BJH calculada a partir de la rama de adsorción**

En la Figura 4. 26 se representan las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de algunos materiales representativos. Las isothermas presentan un rápido aumento de volumen adsorbido en la zona de presiones relativas en torno a 0.4, característico de materiales con mesoporos de tamaño uniforme. Dentro de cada gráfico (Figura 4. 26) se muestra la curva de distribución de tamaño de poro BJH, que ha sido calculada a partir de la rama de adsorción. Los aluminosilicatos mesoporosos presentan una distribución de tamaño de poro estrecha. En todas las muestras, el valor de presión relativa al que tiene lugar el llenado de los mesoporos corresponde con un diámetro de poro en torno a 25-26 Å (2.5-2.6 nm). Los valores de área superficial BET son elevados, en general superiores a 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>



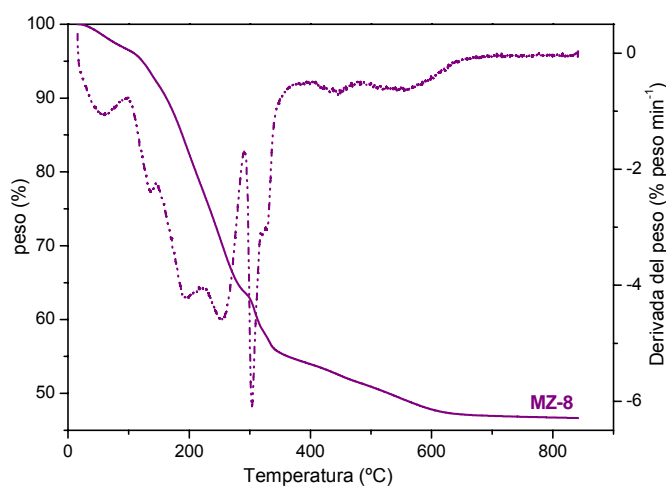
(Tabla 4. 2). El volumen total de poros es próximo a  $1.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  en las muestras obtenidas a partir de geles precursores envejecidos a 60 y 80 °C pero es mucho menor, en torno a  $1.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  en las muestras donde la temperatura de envejecimiento del gel precursor fue de 100 °C. Si se tiene en cuenta que todas las muestras presentan un diámetro de mesoporo muy similar, el mayor espaciado basal observado en las muestras donde el gel fue envejecido a 100 °C, indica un notable aumento del espesor de la pared de los poros, lo que justifica que estos últimos materiales posean un menor volumen de poro por cada gramo de muestra, comparados con los obtenidos empleando temperaturas de envejecimiento inferiores. Como la etapa de formación de la mesofase a partir de los geles precursores de zeolita coloidal se llevó a cabo en idénticas condiciones en todas las muestras, el diferente espesor de la pared se puede atribuir a diferencias en los geles precursores al aumentar la temperatura de envejecimiento. La formación del aluminosilicato mesoporoso tiene lugar mediante la condensación de especies aluminosilicatos poliméricas presentes en la disolución precursora de zeolita coloidal, por lo que este aumento en el espesor de la pared podría ser atribuido a un mayor tamaño de estos agregados cuando el envejecimiento del precursor se lleva a cabo a 100 °C. Todas las muestras presentan un elevado volumen de microporo (Tabla 4. 2), lo que podría indicar la presencia de entornos de tipo zeolítico en la red del aluminosilicato mesoporoso. Para tratar de establecer la existencia de estos *cluster* zeolíticos dentro de la red del aluminosilicato, se empleó la espectroscopía infrarroja. Sin embargo, los espectros FTIR de las muestras calcinadas son muy similares a los de aluminosilicatos mesoporosos amorfos convencionales tipo Al-MCM41 (Figura 4. 27), y no presentan en la región de vibraciones de red de aluminosilicato, bandas de absorción características de la presencia de entornos de tipo zeolítico. Se observa una banda ancha a  $560 \text{ cm}^{-1}$ , muy similar a la que presenta la muestra Al-MCM41a, mientras que no hay evidencias claras de la presencia de la banda característica de las subunidades pentasil de la estructura MFI a 550

$\text{cm}^{-1}$  (espectro correspondiente a la zeolita ZSM-5 en la Figura 4. 27). La ausencia de esta banda no puede atribuirse a una modificación de la red inorgánica debido al proceso de calcinación, ya que las bandas características de subunidades zeolíticas tampoco se observan en los espectros de los aluminosilicatos mesoporosos antes del proceso de calcinación (Figura 4. 27, líneas discontinuas). Los espectros de las muestras MZ no calcinadas presentan bandas de absorción en varias regiones ( $3000\text{-}2800$ ,  $1500\text{-}1450$ ,  $750\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ), que se atribuyen a modos de vibración de los cationes  $\text{CTA}^+$ , aunque no se puede descartar totalmente a partir de los espectros FTIR la presencia, además, de cationes  $\text{TPA}^+$ , ya que las bandas características de estos estarían enmascaradas por las de los cationes  $\text{CTA}^+$ . Como se observa en la Figura 4. 27, el tratamiento de calcinación conlleva la eliminación completa de los cationes orgánicos.



**Figura 4. 27. Espectros FTIR de algunas muestras calcinadas (línea continua) y no calcinadas (línea discontinua) dispersas en matrices de KBr.**

Para determinar la temperatura a la cual se eliminan las moléculas orgánicas y poder así elegir una temperatura óptima de calcinación, las muestras se sometieron a análisis termogravimétricos. Además, esta técnica permite hacer una valoración de la cantidad de surfactante incorporado en las muestras, alrededor del cual se ensamblan los oligómeros inorgánicos para generar la mesoestructura. Los análisis fueron desarrollados bajo atmósfera de aire desde temperatura ambiente hasta 900 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



**Figura 4. 28. Análisis termogravimétrico de la muestra MZ-8 no calcinada. En línea continua se ha representado el peso (%) y en línea discontinua su primera derivada**

En la Figura 4. 28 se ha representado la variación de peso en porcentaje frente a la temperatura (Figura 4. 28, línea continua) y la derivada primera (Figura 4. 28, línea discontinua) de una muestra seleccionada (MZ-8). La degradación sigue el mismo mecanismo en todos los aluminosilicatos mesoestructurados MZ-#, con una pérdida total de peso comprendida entre 40 y 65 % aproximadamente.

**Tabla 4. 3. Porcentaje de pérdida de peso de los aluminosilicatos mesoporosos con la temperatura obtenido a partir de los análisis termogravimétricos**

| Muestra | Temperatura (°C) |         |       | Pérdida de peso total (%) |
|---------|------------------|---------|-------|---------------------------|
|         | < 100            | 100-400 | > 400 |                           |
| MZ-1    | 3.7              | 38.7    | 9.0   | 51.4                      |
| MZ-2    | 3.8              | 47.6    | 7.5   | 58.9                      |
| MZ-3    | 3.7              | 44.7    | 8.2   | 56.6                      |
| MZ-4    | 20.2             | 39.5    | 6.2   | 65.9                      |
| MZ-5    | 8.4              | 51.4    | 6.7   | 66.5                      |
| MZ-6    | 3.3              | 33.3    | 6.5   | 43.1                      |
| MZ-7    | 2.9              | 40.2    | 7.6   | 50.7                      |
| MZ-8    | 3.5              | 42.5    | 7.3   | 53.3                      |

La derivada primera muestra tres zonas diferentes. En la Tabla 4. 3 se muestran el porcentaje de pérdida de peso para cada una de las regiones de temperatura. La pérdida de peso que ocurre por debajo de 100 °C es debida a la desorción del agua. En el segundo intervalo, que comprende desde los 100 °C hasta los 400 °C, la pérdida de peso se debe al surfactante. Tiene lugar un proceso de descomposición y oxidación del material orgánico. Este proceso que ocurre en los poros de los materiales mesoestructurados no parece afectar a la mesoestructura, como se observa en los patrones de difracción de rayos X de las muestras calcinadas (Figura 4. 25). La presencia de un pico agudo en la derivada del peso sobre los 300 °C sugiere que los grupos amino están implicados en fuertes interacciones con la red inorgánica y por eso se eliminan a mayor temperatura<sup>32</sup>. En esta región de temperatura también tienen lugar la condensación de grupos Si-OH con la correspondiente producción de agua<sup>33</sup>. La curva suave en la derivada primera centrada a 550 °C (Figura 4. 28, línea discontinua) es debida a la eliminación de CTA<sup>+</sup> asociado al aluminio de la red<sup>30</sup>. A temperaturas superiores no se aprecian pérdidas de peso considerables. Por

lo tanto, la calcinación de los materiales mesoestructurados se llevó a cabo durante varias horas a 550 °C bajo corriente de N<sub>2</sub> y aire tal y como se describió en el apartado 3.3.3 referente a la metodología de calcinación. Esta temperatura de calcinación es óptima, ya que se elimina completamente el material orgánico y además, no se colapsa la red inorgánica del material mesoestructurado, como muestran los difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas (Figura 4. 25).

#### **4.2.1.3. Determinación de las propiedades ácidas**

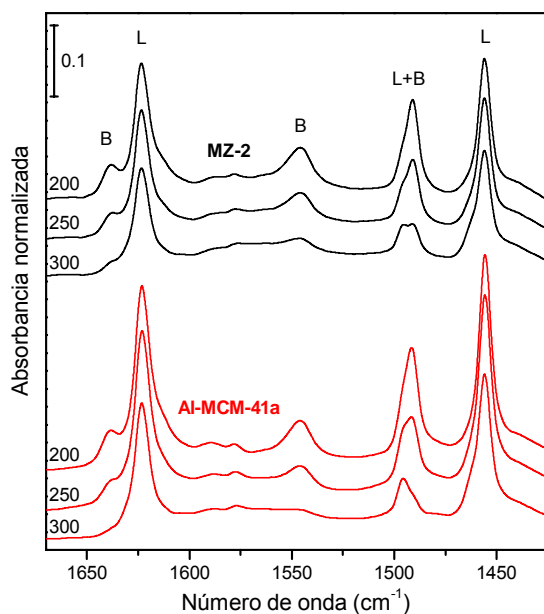
El bajo contenido de iones Na<sup>+</sup> que poseen todas las muestras MZ (inferior a 0.2 %, expresado como Na<sub>2</sub>O), determinado por análisis químico (ICP-OES), implica que la carga negativa de la red de aluminosilicato estaría compensada por los cationes orgánicos. La eliminación total de estos cationes por calcinación dará lugar, por tanto, a la formación de centros ácidos de tipo Brønsted.

La adsorción de moléculas sonda monitorizada por espectroscopía FTIR es una herramienta muy útil en la caracterización de las propiedades ácidas, esto es, la determinación de la fuerza, la concentración y la naturaleza de los centros ácidos de materiales zeolíticos y mesoestructurados.

##### ***a) Adsorción de piridina***

La adsorción de piridina seguida por espectroscopía FTIR es un procedimiento habitual para la caracterización de la acidez de materiales zeolíticos<sup>34-37</sup>. Con esta técnica se pretende confirmar la formación de

centros ácidos Brønsted después de la calcinación de los materiales en varias muestras seleccionadas.



**Figura 4. 29. Espectros FTIR diferencia de piridina adsorbida en centros ácidos Brønsted (B) y Lewis (L) de aluminosilicatos mesoporosos, después de la desorción a 200, 250 y 300 °C. A cada espectro se le ha restado el espectro de la muestra correspondiente registrado tras el pretratamiento y antes de la adsorción de piridina. La absorbancia se ha normalizado a un espesor de 7 mg cm<sup>-2</sup> de muestra**

En la Figura 4. 29 se muestran los espectros diferencia registrados después de la adsorción de piridina a temperatura ambiente, seguida por un tratamiento de evacuación durante 1h a 200, 250 y 300°C para las muestras MZ-2 y Al-MCM41a. Los espectros ponen de manifiesto la presencia de centros ácidos, tanto tipo Brønsted (B) como tipo Lewis (L), en ambas muestras. La concentración total de centros ácidos Brønsted, calculada a partir del área de la banda situada a 1545 cm<sup>-1</sup>, en el espectro registrado tras la desorción a 200 °C, es muy similar en ambas muestras. Al aumentar la

temperatura de evacuación de la muestra desde 200 a 300 °C, se observa una progresiva disminución de intensidad de las bandas de piridina adsorbida en centros Brønsted. Esta disminución es mayor para la muestra Al-MCM41a (un 85 %), comparada con la muestra MZ-2 (70%). Estos resultados indican que los centros ácidos Brønsted de estas muestras son de fuerza media-baja, aunque sugieren una acidez algo mayor en el caso de la muestra MZ-2. Las diferencias de acidez observadas mediante la adsorción de esta base fuerte entre los aluminosilicatos mesoporosos sintetizados a partir de geles precursores de zeolita ZSM-5 coloidal (MZ-#) y el obtenido mediante una síntesis convencional (Al-MCM41a) son, sin embargo, relativamente pequeñas, ya que ninguno de los materiales parece presentar centros ácidos fuertes. Debido a que la adsorción de piridina no permite establecer de forma clara diferencias en la acidez entre materiales que poseen centros de fuerza media y baja, la evaluación de las propiedades ácidas se determinó mediante la adsorción de las bases débiles CO y propeno. Además, se utilizó la adsorción de la base fuerte NH<sub>3</sub> para tratar de caracterizar los grupos hidroxilos ácidos. En esta tesis, se emplea esta metodología para realizar un estudio detallado de las propiedades ácidas de dos aluminosilicatos mesoestructurados seleccionados (MZ-1 y MZ-5, Tabla 4. 1). Esta selección se hizo en base a los resultados de actividad catalítica obtenidos para la reacción de isomerización de m-xileno (apartado 4.2.1.5.1.). La muestra MZ-1, con relación Si/Al = 15 (Tabla 4. 1), presentó una velocidad inicial de reacción muy superior a la de los aluminosilicatos mesoporosos Al-MCM41a y b (Si/Al=11 y Si/Al = 19, Tabla 4. 1). Sin embargo, el material mesoporoso MZ-5, con relación Si/Al = 28 (Tabla 4. 1), presentó una velocidad inicial en la reacción de isomerización de m-xileno muy similar a la de los materiales mesoporosos Al-MCM41 utilizados como referencia. De forma general, los aluminosilicatos mesoestructurados sintetizados a partir de disoluciones precursoras de zeolita ZSM-5 coloidal mostraron una mayor actividad catalítica en la reacción test de isomerización de m-xileno (como se verá

posteriormente en el apartado 4.2.1.5.1.) que los materiales Al-MCM41 sintetizados por métodos convencionales. Este notable aumento de la acidez con respecto a los materiales mesoporosos Al-MCM41 sugiere la presencia de entornos de tipo zeolítico en la red del aluminosilicato. Para tratar de evidenciar esta hipótesis, las propiedades ácidas de los materiales sintetizados a partir de disoluciones precursoras de zeolita ZSM-5 coloidal se estudiaron en detalle mediante la adsorción de moléculas sonda de diferente carácter básico monitorizada por espectroscopía FTIR.

### ***b) Caracterización de grupos hidroxilo***

Primero, se caracterizó la superficie de las muestras calcinadas, que fueron activadas a diferentes temperaturas (300-500 °C). La Figura 4. 30 muestra los espectros FTIR en la región de tensión del enlace O-H para las muestras evacuadas a 300 °C (izquierda) y 500 °C (derecha). Después del tratamiento a 300 °C se observa en todas las muestras una banda localizada a  $3745\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la vibración de tensión del enlace O-H de los silanoles aislados. Todos los espectros muestran una banda ancha en el intervalo comprendido entre  $3670$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye a los grupos hidroxilos que interaccionan a través de enlaces de hidrógeno. Después de activar las muestras a 500 °C, la banda localizada a  $3745\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la tensión del enlace O-H de los silanoles libres se hace más estrecha. Además, se produce una pérdida de intensidad en la región comprendida entre  $3670$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Esto es debido al proceso de deshidroxilación que tiene lugar con el aumento de la temperatura de pretratamiento, que conduce a un aumento de la población de los grupos Si-OH libres. Éstos se forman a expensas de los silanoles geminales (dos grupos OH enlazados a un átomo de Si) y de aquellos que forman puentes de hidrógeno. Para ambas temperaturas de evacuación, la intensidad de la banda de los



silanoles libres ( $3745\text{ cm}^{-1}$ ) es mayor para las muestras MZ-1 y MZ-5 que para la muestra Al-MCM41a, lo que indica que las muestras MZ presentan una mayor población de silanoles libres. Se puede observar una cola asimétrica en la banda situada a  $3745\text{ cm}^{-1}$  en el lado de bajas frecuencias, lo que sugiere que hay presentes varias especies OH con diferente carácter ácido en la superficie de los materiales. Probablemente estas especies son más ácidas que los silanoles libres<sup>38</sup>. Sin embargo, en los espectros FTIR de la Figura 4. 30 no se observa la banda característica de centros fuertemente ácidos Si(OH)Al, que es observable en torno a  $3600\text{ cm}^{-1}$  en zeolitas<sup>39,40</sup>.

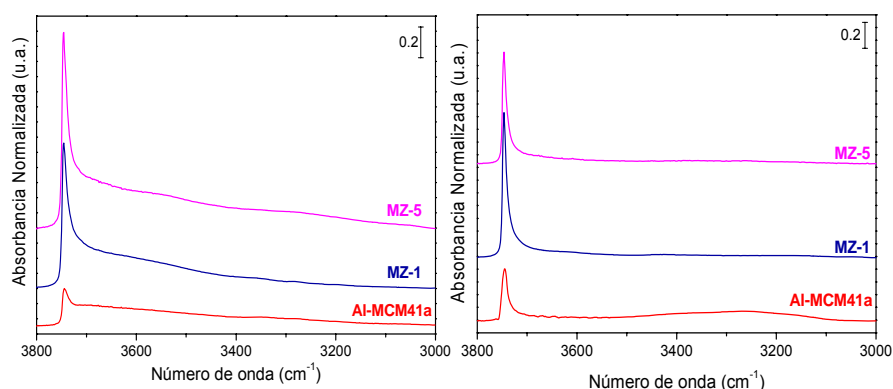
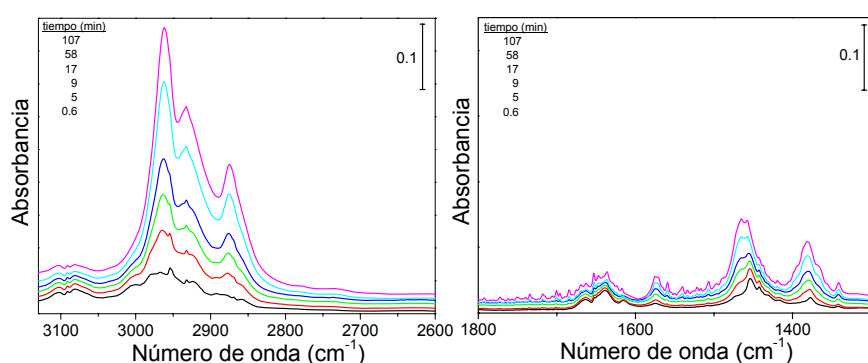


Figura 4. 30. Espectros FTIR en la región de tensión del enlace O-H de las muestras pretratadas en vacío a  $300\text{ °C}$  (izquierda) y  $500\text{ °C}$  (derecha)

### c) Adsorción de propeno

En la Figura 4. 31 se muestran espectros FTIR seleccionados registrados a lo largo del tiempo tras poner en contacto aproximadamente 40 mbar de propeno con la muestra MZ-1, a temperatura ambiente. Se observa el aumento de intensidad de las bandas correspondientes a la tensión del enlace C-H (Figura 4. 31, izquierda) y deformación de los enlaces C-H y C-C (Figura 4. 31, derecha) con el aumento del tiempo en la

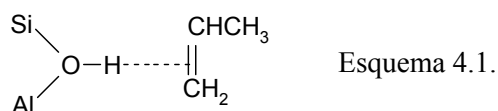
reacción de oligomerización. En la región de tensión, que comprende el intervalo desde 3125 a 2600  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4. 31, izquierda) las bandas son asignadas a la tensión antisimétrica ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ) y simétrica ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ) del enlace C-H de los grupos metilos, localizadas a 2963 y 2875  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. La banda centrada a 2932  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la tensión antisimétrica de los grupos metileno ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ )<sup>41</sup>. La banda débil que se observa a 3080  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la tensión del enlace C-H del propeno molecular. Su correspondiente deformación es una banda muy débil localizada a 1430  $\text{cm}^{-1}$ . Estas últimas bandas son más intensas al inicio, por la difusión de éste dentro del aluminosilicato. Sin embargo, disminuyen rápidamente al



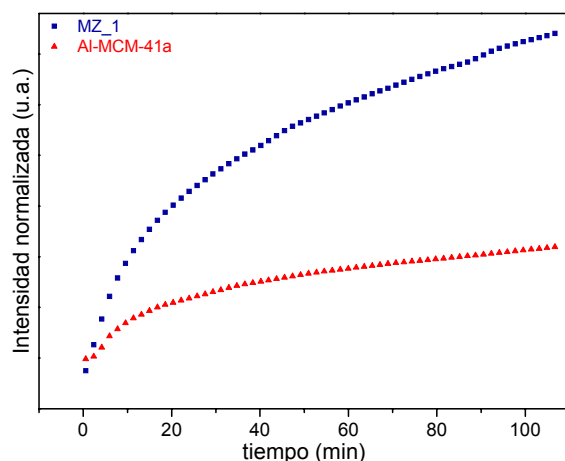
**Figura 4. 31. Espectros FTIR registrados durante la reacción de oligomerización de propeno (40 mbar) a temperatura ambiente en contacto con la muestra MZ-1, previamente evacuada a 500°C. A cada espectro se le ha restado el espectro obtenido después de evacuar la muestra a 500 °C. Se muestra la región del espectro correspondiente a los modos de tensión (izquierda) y deformación (derecha) del enlace C-H.**

producirse la transferencia de protón desde el centro ácido Brønsted al carbono no saturado del propeno. La Figura 4. 31 (derecha) muestra el intervalo de números de onda comprendido entre 1800 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Es una región donde se pueden observar un gran número de bandas que hacen complicado su análisis. La banda situada a 1635  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a la tensión del enlace C=C del propeno implicado en el enlace de hidrógeno

con las especies OH (esquema I)<sup>42</sup>. Las bandas localizadas a 1377 y 1454  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a la deformación simétrica y antisimétrica respectivamente, del enlace C-H de los metilos, mientras que la banda situada a 1467  $\text{cm}^{-1}$  corresponde con la deformación del enlace C-H de los grupos metilenos. En los primeros minutos de reacción se produce un desplazamiento de la banda situada a 1377  $\text{cm}^{-1}$  hacia mayor número de onda (1380  $\text{cm}^{-1}$ ) y la aparición de un hombro asociado a esta banda situado a 1365  $\text{cm}^{-1}$ . Este doblete podría relacionarse con la formación de las especies ramificadas de tipo C-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Hay que destacar que la banda localizada a 1380  $\text{cm}^{-1}$  es de naturaleza compleja y puede ser asignada a los modos de deformación simétrica de los grupos metilos ( $\delta_s\text{CH}_3$ ), a la deformación antisimétrica de los grupos C-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y al carbocation metil-ciclopentenil, que es un intermedio de la reacción de oligomerización, una vez que se ha producido la transferencia de protón<sup>41</sup>.



La representación del área de la banda de tensión antisimétrica del enlace C-H de los metilos ( $\nu_{as}\text{CH}_3$ , 2963  $\text{cm}^{-1}$ ) en función del tiempo, permite realizar una comparación de la actividad catalítica para las muestras MZ-1 y Al-MCM41a (Figura 4. 32). Para tiempos iniciales, la reacción de oligomerización de propeno ocurre 2.5 veces más rápida cuando el propeno está en contacto con el aluminosilicato mesoporoso MZ-1 que cuando lo está con el material convencional Al-MCM41a. Este resultado indica que la fortaleza de los centros ácidos Brønsted es mayor para el material MZ-1.



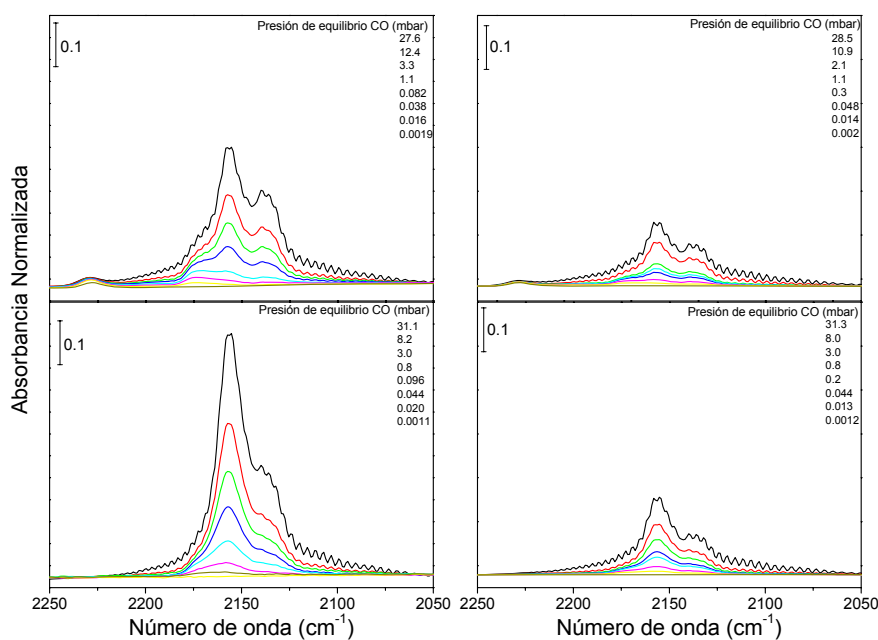
**Figura 4. 32. Intensidad normalizada de la banda de tensión antisimétrica del enlace C-H de los metilos ( $2963\text{ cm}^{-1}$ ).**

#### ***d) Adsorción de CO***

El CO es una base de carácter débil, por lo que la interacción con los sólidos ácidos es usualmente muy débil. Por lo tanto, para aumentar la interacción entre el CO y los diferentes centros ácidos de los sólidos, es necesario realizar los experimentos a baja temperatura. Por este motivo, las adsorciones de CO se llevaron a cabo a la temperatura nominal de 77 K.

En la Figura 4. 33 se han representado los espectros diferencia registrados a diferentes presiones de equilibrio durante la evacuación del CO a 77 K, para las muestras MZ-1 y Al-MCM41a previamente pretratadas a 300 y 500 °C, en la región de tensión del enlace C-O del CO. A cada espectro se le ha restado el espectro obtenido después de la activación a las diferentes temperaturas. Para alta presiones de equilibrio, dos bandas dominan el espectro. La primera de ellas, situada a  $2138\text{ cm}^{-1}$ , es debida al CO fisisorbido sobre la superficie. La segunda banda, localizada a  $2156\text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup> se asigna a la tensión del enlace C-O cuando el CO interacciona a través del átomo de carbono con los silanoles libres del sólido<sup>40,43</sup>. Para las dos temperaturas de pretratamiento, la intensidad de la banda es mayor en el aluminosilicato MZ-1 que para el aluminosilicato Al-MCM41a, lo que sugiere que existe una mayor población de silanoles libres en la muestra MZ-1. Estos resultados están en concordancia con los datos presentados en la Figura 4. 30. A bajas presiones de equilibrio, se puede observar un hombro en torno a  $2176\text{ cm}^{-1}$  para las dos muestras (Figura 4. 33, abajo), que se puede asignar al CO adsorbido en los centros ácidos Brønsted. Es de esperar, con el aumento de la temperatura de pretratamiento, que se produzca una disminución de la concentración de centros Brønsted, debido a procesos de deshidroxilación térmica, y por consiguiente, una disminución de la intensidad de esta banda. Sin embargo, para las dos muestras activadas a  $500\text{ °C}$  (Figura 4. 33, arriba), se puede observar el fenómeno contrario. Este resultado sugiere que se han formado centros ácidos de tipo Lewis con carácter débil. La interacción de estos centros con el CO da lugar a una banda localizada en torno a  $2176\text{ cm}^{-1}$ , la cual solapa con la banda asignada al CO que interacciona con las especies  $\text{Si(OH)Al}^{44}$ . En estos espectros, se puede observar la aparición de una nueva banda, centrada a  $2228\text{ cm}^{-1}$ , atribuida al CO adsorbido sobre centros Lewis de carácter fuerte. La aparición de estas bandas, asociadas a centros Lewis, sugiere un proceso de deshidroxilación térmica de los centros Brønsted con el aumento de la temperatura.



**Figura 4. 33. Espectros FTIR diferencia a diferentes presiones de equilibrio de CO adsorbido a la temperatura nominal de 77 K, durante el proceso de evacuación de CO en las muestras MZ-1 (izquierda) y Al-MCM41a (derecha), activadas a 300 °C (abajo) y 500 °C (arriba). Se ha restado el espectro correspondiente después de la evacuación a las diferentes temperaturas**

### *e) Adsorción de NH<sub>3</sub>*

El NH<sub>3</sub> es probablemente la molécula sonda que se utiliza con más frecuencia en la valoración de las propiedades ácidas de óxidos y tamices moleculares. Su pequeño tamaño (diámetro cinético mínimo,  $K_{\text{NH}_3} = 0.165$  nm), es una propiedad que permite al NH<sub>3</sub> ser utilizado como molécula sonda para cuantificar prácticamente todos los centros ácidos en óxidos micro, meso y macroporosos<sup>45</sup>. Después de la adsorción de NH<sub>3</sub> en los materiales, se producen una transferencia de protón del centro ácido Brønsted del catalizador al amoníaco con la formación del ion amonio

( $\text{NH}_4^+$ ). Las interacciones de este ion con el centro ácido y sus alrededores presentan una variedad de configuraciones posibles. Estas pueden ser monodentadas, es decir, se forma un único enlace de hidrógeno entre el amonio y un oxígeno la red. También pueden ser bidentadas, tridentadas o tetradentadas, formándose dos, tres o cuatro enlaces de hidrógeno entre los hidrógenos del ion amonio y los oxígenos de la red del aluminosilicato. La configuración más común en las zeolitas es la tridentada<sup>46</sup>. Sólo se han encontrado configuraciones tetradentadas en la zeolita mordenita<sup>47,48</sup>.

En todas las muestras, previamente tratadas a diferentes temperaturas (300-500 °C), se adsorbió  $\text{NH}_3$  a temperatura ambiente, mediante el envío de pulsos a presiones de equilibrio crecientes, hasta una presión máxima de aproximadamente 100 mbar. En la Figura 4. 34 se muestra la evolución de los espectros FTIR diferencia con el aumento de la dosis de  $\text{NH}_3$  en la región comprendida entre 3800 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  para las muestras seleccionadas. A cada espectro se le ha restado el espectro correspondiente después de activar cada muestra a 300 °C (Figura 4. 34, izquierda) y a 500 °C (Figura 4. 34, derecha). La intensidad de la banda de tensión del enlace O-H de los silanoles libres, localizada a 3745  $\text{cm}^{-1}$ , disminuye durante la adsorción de  $\text{NH}_3$ , lo que se ve reflejado en un aumento de intensidad en la banda negativa para todas las muestras. El intervalo comprendido entre 3650-2400  $\text{cm}^{-1}$  está asociado con los modos de tensión del  $\text{NH}_3$  y del catión  $\text{NH}_4^+$ . En la misma región, a mayores presiones de equilibrio, se puede observar en todas las muestras y a las diferentes temperaturas de evacuación, una banda estrecha y poco intensa, localizada a 3335  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda puede ser atribuida al modo de tensión fundamental  $\nu_1$  del enlace N-H del  $\text{NH}_3$  gas<sup>49</sup>.

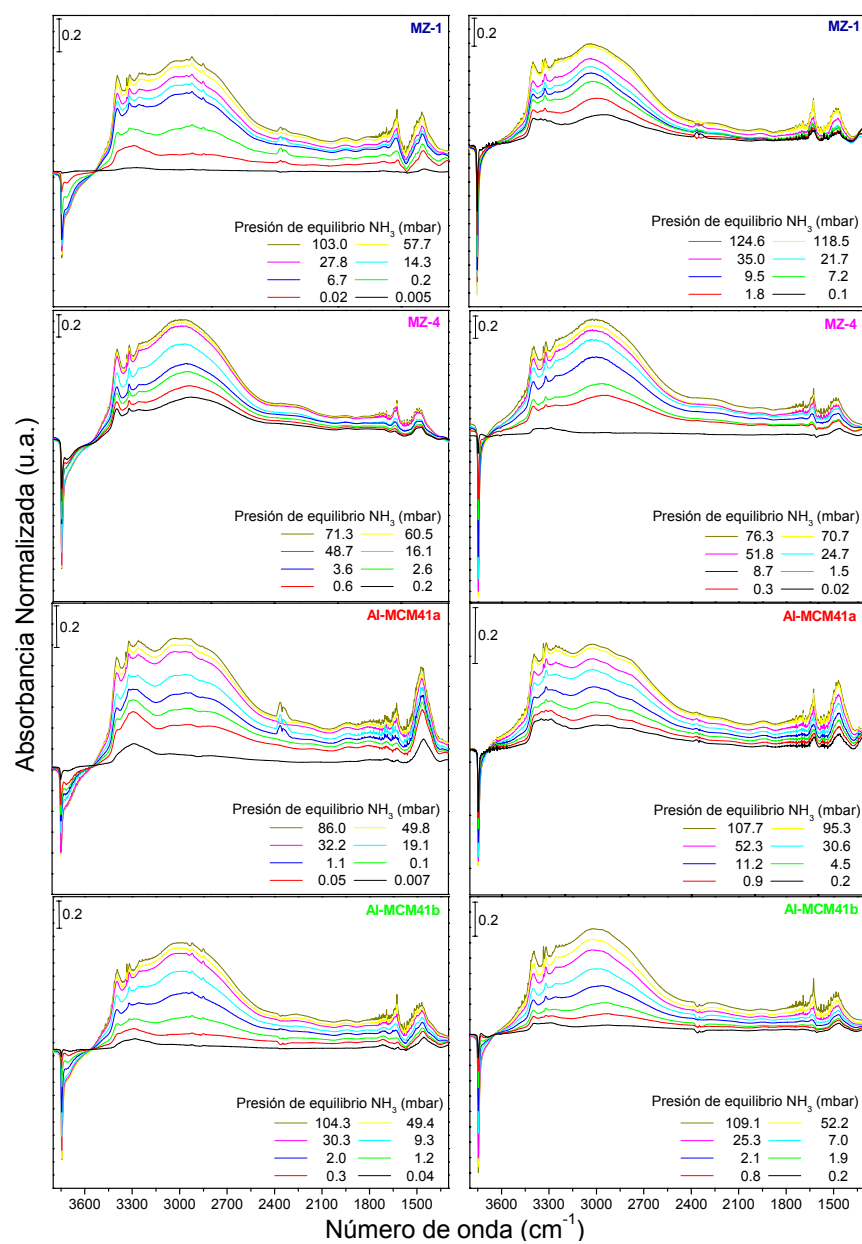
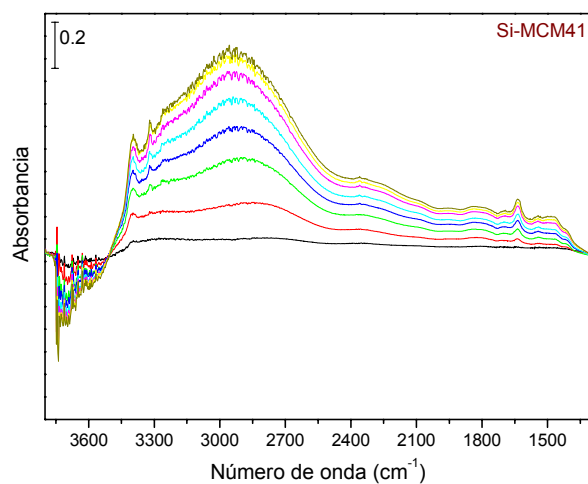


Figura 4. 34. Espectros FTIR diferencia a presiones de equilibrio crecientes de  $\text{NH}_3$  adsorbido a temperatura ambiente en las muestras previamente activadas a 300 °C (izquierda) y 500 °C (derecha). A cada espectro se le ha restado el espectro de la muestra activada a las diferentes temperaturas.



En la zona de bajas frecuencias, con el aumento de la presión de equilibrio, se observa el crecimiento de una banda localizada a  $1455\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda se asigna al modo de deformación del enlace N-H de los iones  $\text{NH}_4^+$ , los cuales se han formado por la transferencia de protón de los centros ácidos Brønsted al  $\text{NH}_3$ .

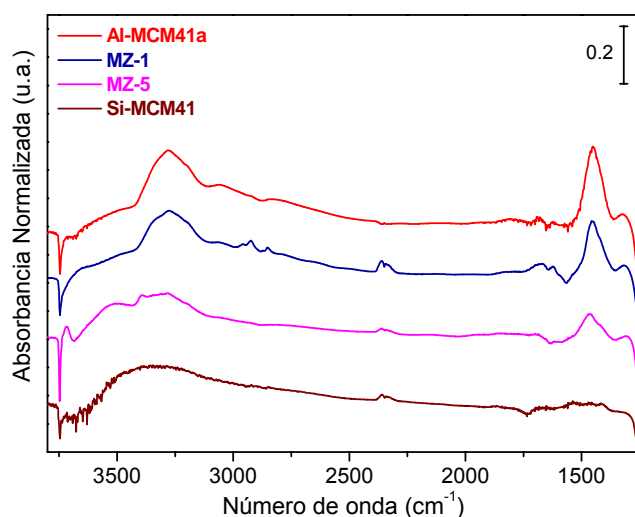
En la Figura 4. 35 se muestran los espectros diferencia de la sílice mesoporosa (Si-MCM41) que ha sido activada previamente a  $300\text{ °C}$ , en la región comprendida entre  $3800$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Del mismo modo que para las muestras anteriores, con el aumento de la dosis de  $\text{NH}_3$ , la banda de los silanoles libres disminuye, lo que viene manifestado por un aumento de



**Figura 4. 35. Espectros FTIR diferencia a presiones de equilibrio crecientes de  $\text{NH}_3$  adsorbido a temperatura ambiente. Se ha restado el espectro después de pretratar la muestra a  $300\text{ °C}$  en vacío**

intensidad de la banda negativa situada a  $3745\text{ cm}^{-1}$  en los espectros diferencia. Se observa una banda ancha compleja en la región entre  $3600$  y  $2400\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a los modos de tensión del enlace N-H del  $\text{NH}_3$ . En la región de deformación, no se observa, sin embargo, la banda asignada al modo de deformación del enlace N-H de los iones  $\text{NH}_4^+$ , debido a que este material mesoporoso, al ser puramente silíceo, no presenta centros ácidos Brønsted que puedan transferir el protón al  $\text{NH}_3$ .

Después de la adsorción de aproximadamente  $100\text{ mbar}$  de  $\text{NH}_3$ , las muestras fueron evacuadas a temperatura ambiente con el propósito de eliminar las interacciones débiles del  $\text{NH}_3$  con la superficie de los catalizadores. En la Figura 4. 36 se han representado los espectros diferencia obtenidos tras la adsorción y posterior evacuación de  $\text{NH}_3$  a temperatura ambiente, hasta alcanzar  $10^{-3}\text{ mbar}$  de presión. A cada espectro



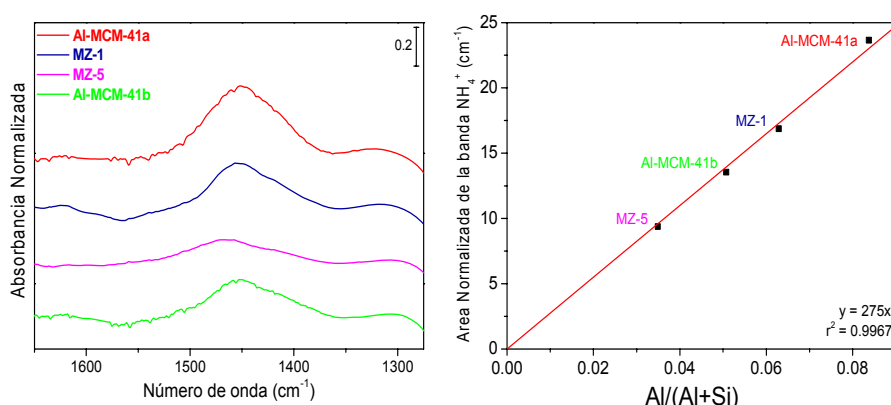
**Figura 4. 36. Espectros FTIR diferencia después de la adsorción de  $100\text{ mbar}$  de  $\text{NH}_3$  y posterior evacuación a temperatura ambiente en las muestras seleccionadas previamente evacuadas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Se ha restado el espectro obtenido después del pretratamiento para cada muestra seleccionada**

se le ha restado el espectro correspondiente después del tratamiento térmico a 300 °C. En las muestras que contienen aluminio, las bandas asociadas al catión  $\text{NH}_4^+$  se pueden observar después de la evacuación del  $\text{NH}_3$  en las regiones de tensión y deformación del enlace N-H. La banda ancha situada en el intervalo entre 3370 y 3150  $\text{cm}^{-1}$  prácticamente desaparece después de la evacuación, excepto la componente centrada a 3280  $\text{cm}^{-1}$ , la cual puede ser atribuida a los modos de tensión del  $\text{NH}_4^+$ . También se puede observar la banda correspondiente al modo de deformación del  $\text{NH}_4^+$  (1455  $\text{cm}^{-1}$ ). Estos resultados evidencian que tiene lugar un proceso irreversible entre el amoníaco y los centros ácidos Brønsted, generando los iones  $\text{NH}_4^+$  que se estabilizan dentro de la red de los aluminosilicatos mesoporosos. Durante el proceso de evacuación, la banda negativa asignada a los silanoles libres (3745  $\text{cm}^{-1}$ ) recupera su intensidad progresivamente, lo que indica que se produce una interacción reversible de carácter débil entre el  $\text{NH}_3$  y los hidroxilos de los silanoles libres.

Sin embargo, esta recuperación no es total después de la evacuación de amoníaco, ya que se puede observar en todos los espectros de los aluminosilicatos mesoporosos, una banda negativa poco intensa (Figura 4. 36). En principio, esta pequeña pérdida de intensidad de la banda de los silanoles libres se podría relacionar con la acidez tipo Brønsted. Sin embargo, como se puede observar en la misma figura, en el espectro correspondiente a la muestra Si-MCM41 que no presenta centros ácidos de tipo Brønsted, también se observa la banda negativa de los silanoles libres (3745  $\text{cm}^{-1}$ ). La banda negativa es debida a la interacción del  $\text{NH}_3$  remanente con los grupos OH de los silanoles, los cuales presentan un débil carácter ácido y no logran transferir el protón al  $\text{NH}_3$ . Como se vio en la Figura 4. 30, la muestra MZ-5 presenta una alta población de silanoles libres, es decir, es un material que muestra un alto contenido de defectos estructurales, pudiendo de este modo, quedar adsorbida una mayor concentración de  $\text{NH}_3$  de un modo irreversible después de la evacuación.

Por lo tanto, la restauración de la banda debida a los silanoles ( $3745\text{ cm}^{-1}$ ) será menor en este caso, lo que se ve reflejado en la mayor intensidad de la banda negativa (Figura 4. 36).

En la Figura 4. 37 (izquierda) se representan la banda de deformación del  $\text{NH}_4^+$  ( $1455\text{ cm}^{-1}$ ) que permanece después de la evacuación del  $\text{NH}_3$  para las muestras pretratadas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . En esta misma figura (derecha) se representa el área de esta banda en función de la cantidad de aluminio ( $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ ). Existe una correlación lineal evidente entre el área de esta banda y el contenido de aluminio, lo que significa que la concentración total de centros ácidos Brønsted es directamente proporcional al contenido de Al en todas las muestras analizadas, es decir



**Figura 4. 37.** Izquierda: espectros FTIR diferencia en la región de deformación del  $\text{NH}_4^+$  después de la adsorción de 100 mbar de  $\text{NH}_3$  y posterior evacuación a temperatura ambiente en las muestras seleccionadas evacuadas a  $300^\circ\text{C}$ . Se ha restado el espectro obtenido después de la evacuación para cada muestra. Derecha: Área de la banda de deformación del  $\text{NH}_4^+$  en función del contenido de aluminio presente en los aluminosilicatos mesoestructurados.

que tanto para las muestras MZ como para las Al-MCM-41, la fracción de átomos del Al que generan centros ácidos Brønsted es la misma para todos los materiales.

Es importante destacar que el área remanente de la banda de deformación del  $\text{NH}_4^+$  disminuye con el aumento de la temperatura de pretratamiento para las muestras Al-MCM41a y Al-MCM41b (Figura 4. 38). Estos resultados indican que se produce una pérdida de centros ácidos Brønsted, debido al proceso de deshidroxilación que tiene lugar con el aumento de la temperatura de pretratamiento. Sin embargo, el área de la banda de deformación del  $\text{NH}_4^+$  para los aluminosilicatos MZ-1 y MZ-5, permanece prácticamente constante con el aumento de la temperatura de pretratamiento (Figura 4. 38), lo cual revela una mayor estabilidad térmica de los centros ácidos Brønsted en estos materiales.

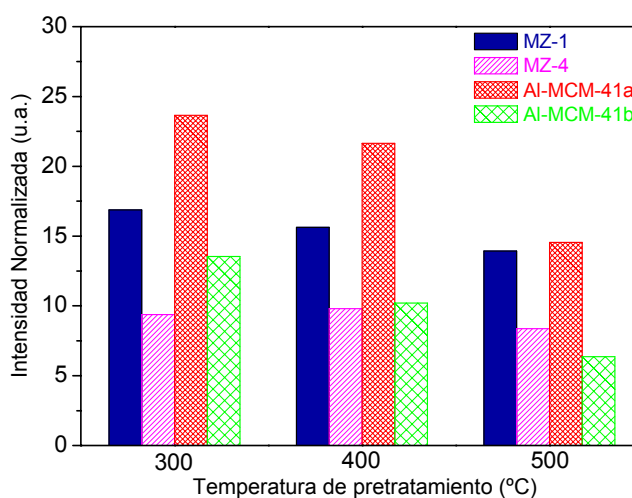
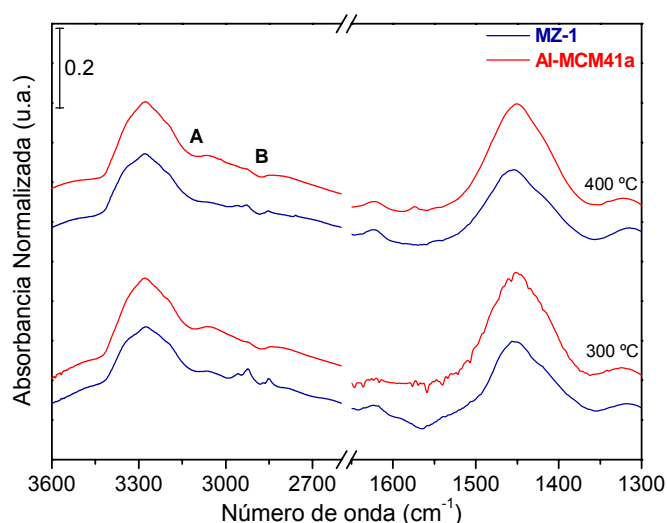


Figura 4. 38. Área de la banda de deformación del  $\text{NH}_4^+$  ( $1455 \text{ cm}^{-1}$ ) a las diferentes temperaturas de pretratamiento para cada muestra seleccionada.

Además del análisis cuantitativo, también se puede realizar un análisis cualitativo, centrándose en las bandas de tensión y deformación del  $\text{NH}_4^+$ . La Figura 4. 39 muestra los espectros diferencia después de la evacuación de  $\text{NH}_3$  para las muestras MZ-1 (línea azul) y Al-MCM41a (línea roja), previamente activadas a 300 (abajo) y 400 °C (arriba).

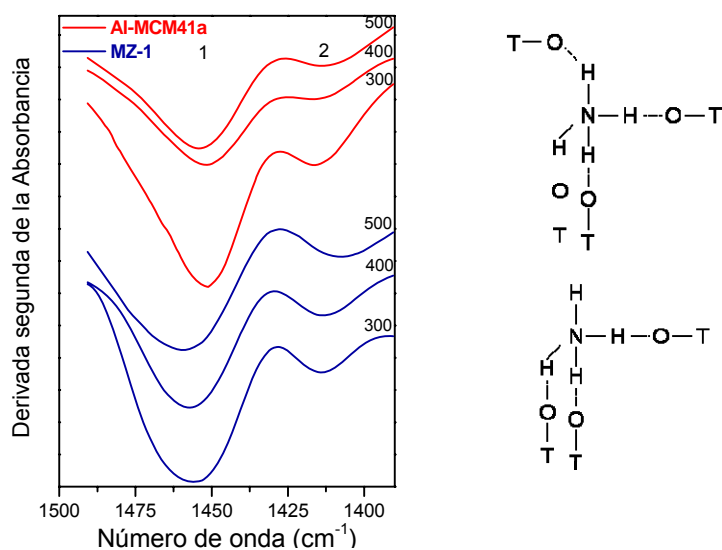


**Figura 4. 39.** Espectros FTIR diferencia después de la adsorción de 100 mbar de  $\text{NH}_3$  y posterior evacuación a temperatura ambiente para las muestras MZ-1 (línea azul) y Al-MCM41a (línea roja), previamente activadas a 300 °C (abajo) y 400 °C (arriba). A cada espectro se le ha restado el espectro correspondiente después del tratamiento térmico.

En la región de tensión ( $3600\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ ) se pueden observar dos ventanas de Evans, localizadas a  $3118\text{ cm}^{-1}$  (A) y  $2880\text{ cm}^{-1}$  (B) en los espectros correspondientes a la muestra Al-MCM41a para las dos temperaturas de pretratamiento. Estas ventanas de Evans aparecen debido a la resonancia de Fermi que tiene lugar entre los modos de tensión fundamentales del enlace N-H y los sobretonos o combinaciones de los modos de deformación de los grupos N-H. La ventana de Evans A podría

haberse generado por la combinación de los modos de deformación situados a  $1455\text{ cm}^{-1}$  y a  $1650\text{ cm}^{-1}$ . La ventana de Evans B se podría haber generado por la interacción resonante de los sobretonos de los modos de deformación, cerca de  $1450\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ . Se pueden observar espectros que presentan ventanas de Evans en trabajos realizados por Zecchina y *col.*, los cuales muestran los efectos de las interacciones de Fermi en materiales zeolíticos<sup>47</sup>. En estos casos, la configuración que adopta el ión  $\text{NH}_4^+$  es tetradentada. Por lo tanto, podría decirse que el ión  $\text{NH}_4^+$  presenta una estructura tetradentada dentro de la red del aluminosilicato mesoporoso Al-MCM41a. Es más probable que la coordinación tetradentada aparezca en aluminosilicatos amorfos, debido a la naturaleza más flexible de la red inorgánica. Las ventanas de Evans no aparecen en los espectros de la muestra MZ-1 (Figura 4. 39, línea azul), lo que indica que el entorno de los átomos de oxígeno de la red a los que se une por enlaces de hidrógeno el  $\text{NH}_4^+$  es diferente en el aluminosilicato mesoestructado MZ-1.

En la región de deformación del  $\text{NH}_4^+$  ( $1500\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ ) se observa una banda compleja, lo cual significa según Zecchina y *col.*, que los diferentes enlaces de hidrógeno del  $\text{NH}_4^+$  con los oxígenos de la red no son equivalentes entre sí<sup>47</sup>. Las segundas derivadas de la banda de deformación del  $\text{NH}_4^+$  para las muestras MZ-1 y Al-MCM41a, pretratadas a  $300$  y  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , ponen de manifiesto la existencia de al menos dos contribuciones (Figura 4. 40). Estos resultados sugieren que los cationes  $\text{NH}_4^+$  forman especies tri o tetradentadas<sup>47</sup>. Sin embargo, las bandas presentan formas diferentes para cada material. La Tabla 4. 4 resume la posición de las bandas para ambas muestras. A bajas temperaturas de pretratamiento, las bandas 1 y 2 (Figura 4. 40) están más separadas para la muestra MZ-1 que para la Al-MCM41a. Además, con el aumento de la temperatura de pretratamiento, la separación entre las bandas se hace más notable para la muestra MZ-1 que para la Al-MCM41a. La separación entre las bandas está relacionada con la simetría local de los enlaces de hidrógeno de los iones



**Figura 4. 40.** Izquierda: Derivadas segundas de la banda de deformación del  $\text{NH}_4^+$  para las muestras pretratadas a diferentes temperaturas. Derecha: Representación esquemática de dos posibles configuraciones de los cationes  $\text{NH}_4^+$  enlazados a la red del aluminosilicato, tetradentada (arriba) y tridentada (abajo)

$\text{NH}_4^+$  con los oxígenos que rodean a los centros ácidos Brønsted. Mayor distancia entre las bandas podría indicar menor simetría, por lo que la coordinación presentaría un mayor carácter tridentado, como es habitual en las zeolitas. En este caso, la muestra MZ-1 presenta una menor simetría local, como se esperaría por la presencia de entornos zeolíticos en este aluminosilicato mesoporoso.

**Tabla 4. 4. Posición de las contribuciones de la banda de deformación del  $\text{NH}_4^+$ .**

| Muestra   | Temperatura de pretratamiento (°C) |        |        |                             |        |        |  |      |      |
|-----------|------------------------------------|--------|--------|-----------------------------|--------|--------|--|------|------|
|           | 300                                |        |        | 400                         |        |        | 500  |      |      |
|           | banda 1 (cm <sup>-1</sup> )        |        |        | banda 2 (cm <sup>-1</sup> ) |        |        | $\Delta_{(\text{band}2-\text{band}1)}$ (cm <sup>-1</sup> ) |      |      |
| MZ-1      | 1455.6                             | 1457.5 | 1459.6 | 1414.0                      | 1413.6 | 1407.4 | 41.6   | 43.9 | 52.2 |
| Al-MCM41a | 1451.0                             | 1451.9 | 1454.3 | 1416.5                      | 1416.3 | 1414.1 | 34.5   | 35.7 | 40.2 |

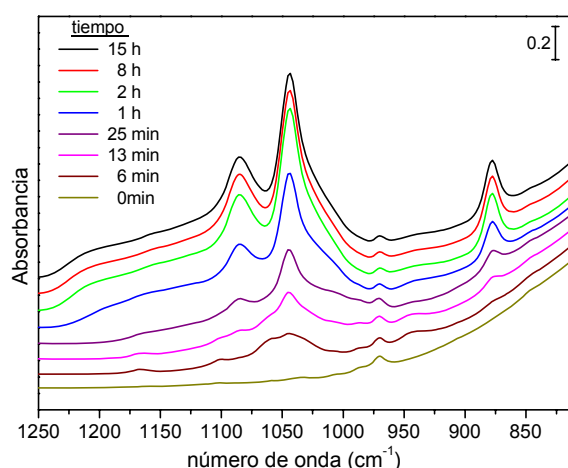


#### 4.2.1.4. Caracterización de las disoluciones precursoras

Para tratar de identificar la posible formación de especies con estructura zeolítica en los geles precursores utilizados para la preparación de aluminosilicatos mesoestructurados descrita en la sección 4.2.1.1., se ha llevado a cabo en la celda FTIR-ATR una caracterización *in situ* de estos geles. La composición molar del sistema elegido fue, 1 SiO<sub>2</sub>: 0.032 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.004 Na<sub>2</sub>O: 0.12 TPA<sub>2</sub>O: 21.2 H<sub>2</sub>O, que corresponde con la composición molar del gel precursor de zeolita coloidal ZSM-5 que se utilizó para sintetizar el aluminosilicato mesoporoso MZ-1 (Tabla 4. 1). El gel se agitó durante 19 h a 30 °C. Durante ese tiempo, se registraron espectros FTIR-ATR cada 3 min y medidas de pH cada minuto. Una vez transcurrido este tiempo, se elevó la temperatura a 80 °C. El gel se envejeció durante 42 h con constante agitación. Se registraron espectros FTIR-ATR en intervalos de 1 h. Además, se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos durante la etapa hidrotermal para analizar el tamaño de las partículas del gel de síntesis mediante DLS.

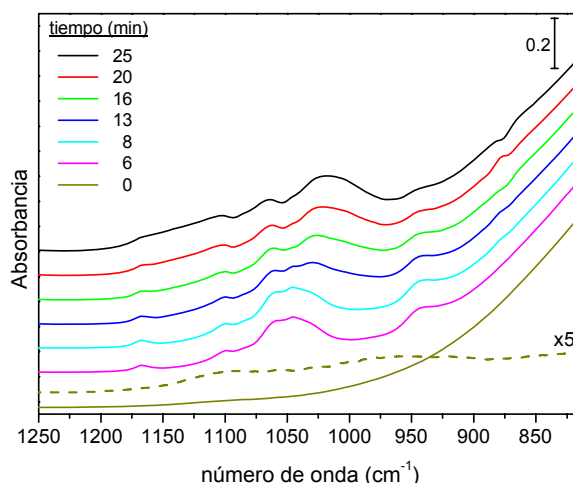
##### a) FTIR-ATR

En la Figura 4. 41 se muestra la evolución con el tiempo de los espectros FTIR registrados a 30 °C, en la región comprendida entre 800 y 1250 cm<sup>-1</sup> del gel precursor de zeolita ZSM-5. La composición molar del gel fue: 1 SiO<sub>2</sub>: 0.02 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.004 Na<sub>2</sub>O: 21.2 H<sub>2</sub>O. El espectro 0 min se registró antes de la adición del TEOS. Se observa, con el tiempo de reacción, el crecimiento de intensidad de las bandas pertenecientes al etanol (1086 y 1046 y 880 cm<sup>-1</sup>). Estas bandas se asignan a los modos de tensión antisimétrica C-C-O, tensión C-O y tensión simétrica C-C-O, respectivamente<sup>3,4</sup>.



**Figura 4. 41. Evolución con el tiempo de los espectros FTIR registrados a 30 °C, del gel precursor de zeolita ZSM-5 preparado en medio básico**

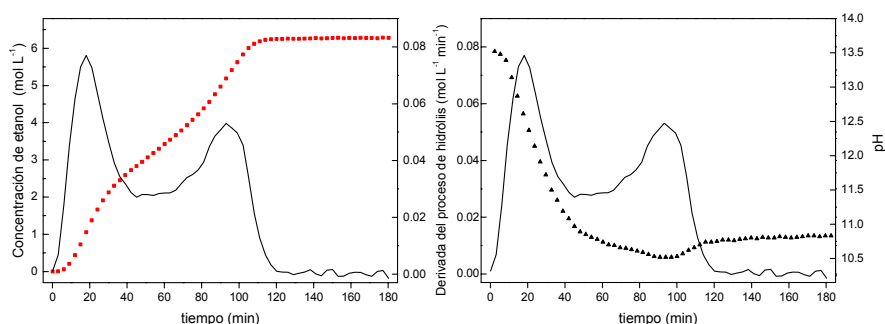
Durante la evolución de la reacción tiene lugar la aparición de especies silicatos y aluminosilicatos, que presentan bandas de absorción en las regiones comprendidas entre 1100-y 1250  $\text{cm}^{-1}$ , que se asignan a modos de tensión antisimétricas del enlace Si-O-Si, y entre 1000 y 1100  $\text{cm}^{-1}$ , que se asignan a vibraciones de tensión del enlace Si-O de la red inorgánica. Estas bandas quedan enmascaradas por la presencia de etanol. Para poder realizar un estudio más detallado de la evolución de estas bandas, cada espectro se ha corregido restando la absorción producida por el etanol a la concentración correspondiente (Figura 4. 42). El espectro 0 min, registrado antes de la adición del TEOS, se ha ampliado 5 veces para poder observar las bandas correspondientes a las especies aluminato (Figura 4. 42). A los 6 min de reacción se observa una banda a 1032  $\text{cm}^{-1}$ , que se puede atribuir a la vibración de tensión del enlace Si-O. El desplazamiento progresivo del máximo de la banda situada a 1032 hasta 1018  $\text{cm}^{-1}$  (25 min) puede atribuirse a la formación de especies aluminosilicatos, dado que la incorporación de cantidades crecientes de Al a la red de silicato produce un desplazamiento de la banda de tensión Si-O a menores números de onda.



**Figura 4. 42. Espectros FTIR registrados a 30 °C del gel precursor de zeolita ZSM-5 sintetizado en medio básico. Los espectros han sido corregidos de la absorción producida por el etanol a la concentración correspondiente**

En la Figura 4. 43 (izquierda) se muestra la concentración de etanol, producido por la hidrólisis y condensación del TEOS en función del tiempo (cuadrados rojos), calculada a partir de la recta de calibrado ilustrada en la Figura 4.1. Se puede observar que a los 120 minutos de reacción, la concentración de etanol alcanza su máximo valor, que corresponde con la medida estequiométrica para una hidrólisis y condensación total del TEOS. A tiempos menores, se pueden ver dos cambios de pendiente claramente diferenciados (Figura 4. 43, izquierda, cuadrados rojos) que se aprecian mucho mejor con la representación de la derivada de la curva (Figura 4. 43, línea continua). En esta misma figura (derecha) se ha representado la curva de pH frente al tiempo (triángulos negros) y se ha superpuesto la derivada de la curva de la concentración de etanol (línea continua). La curva de pH se puede dividir en dos etapas: En la primera de ellas, desde el inicio de la reacción hasta el minuto 43 aproximadamente, el valor de pH disminuye con una pendiente muy

pronunciada. La segunda etapa comprende desde el minuto 43 al 120. A partir del minuto 43 de reacción se observa un cambio de pendiente, que coincide con el primer mínimo de la derivada del proceso de hidrólisis (Figura 4. 43, derecha).



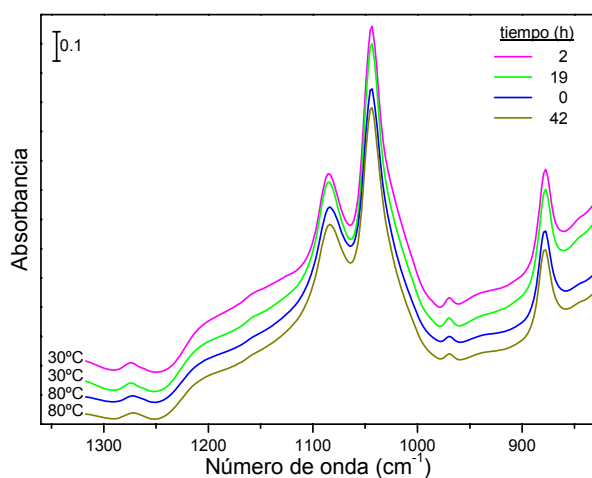
**Figura 4. 43. Izquierda: Concentración de etanol en función del tiempo (cuadrados rojos) y primera derivada (línea continua). Derecha: Derivada de la concentración de etanol (línea continua) y pH en función del tiempo (triángulos negros)**

El valor mínimo de pH (10.5) se alcanza a los 95 min de reacción, que coincide con el segundo máximo en la derivada del proceso de hidrólisis y condensación del TEOS. Entre el minuto 95 y el 120 se observa un ligero aumento del valor de pH desde 10.5 hasta 10.8. A los 120 min de reacción, la concentración de etanol alcanza su máximo valor y tanto ésta como el valor del pH (10.8) se mantienen constantes. En los sistemas básicos con altos contenidos de agua, como es este ejemplo, la hidrólisis es relativamente rápida y la reacción se puede considerar de pseudo-primer orden con respecto a la concentración de TEOS que permanece sin reaccionar<sup>1</sup>. Asumiendo la constante de velocidad de primer orden, Provis y Vlachos han propuesto un modelo teórico para evaluar la cinética de formación de nanopartículas de sílice en el sistema TPAOH-TEOS-H<sub>2</sub>O que se ajusta perfectamente a los datos experimentales de pH presentados por Fedeyko y *col.*<sup>50,51</sup>. El comportamiento de los sistemas estudiados, con altos contenidos de agua, es representativo de lo que sucede para un amplio

intervalo de composiciones molares. Se produce una rápida caída del valor de pH en los primeros estadios de la reacción, debido a la hidrólisis del TEOS. Este comportamiento se observa en la Figura 4. 43 (derecha), para los primeros 43 min de reacción en el sistema sujeto a estudio. El rápido descenso del valor del pH está relacionado con el rápido consumo de los iones OH. El pH sigue disminuyendo a lo largo de la reacción, pero la pendiente de la curva es menos pronunciada, lo que puede estar relacionado con la producción de especies silicato o aluminosilicato monoméricas ácidas, cargadas negativamente, durante el proceso de hidrólisis del TEOS. En la segunda etapa, el pH comienza a aumentar una vez que la mayoría del TEOS se ha hidrolizado y que los monómeros condensan formando dímeros, que son especies menos ácidas. Estos dímeros son partículas que, en medio básico, crecen en tamaño, formando especies oligoméricas todavía menos ácidas y decrecen en número, según el modelo de Provis y Vlachos, que apoya el mecanismo de maduración de Ostwald<sup>50,52</sup>. El crecimiento de tamaño de partícula se produce porque las partículas más pequeñas, las cuales son altamente solubles, se disuelven y precipitan en otras de mayor tamaño, que son núcleos menos solubles. El crecimiento del tamaño de partícula se detiene cuando la diferencia de solubilidad entre las partículas más pequeñas y las de mayor tamaño llega a ser de pocas ppm. O dicho de otro modo, cuando los monómeros y dímeros presentes son los necesarios para mantener un pseudo-equilibrio con las especies oligoméricas de mayor tamaño, no existen cambios aparentes en el tamaño de las partículas y el valor de pH alcanza un valor constante, lo que para el sistema estudiado sucede a los 120 min de reacción.

Después de envejecer el gel a 30 °C durante 19 h, se elevó la temperatura a 80°C. En la Figura 4. 44 se representan algunos espectros seleccionados durante la etapa previa a 30°C (2 y 19 h). En la misma figura se ha representado el espectro una vez alcanzada la temperatura deseada (0 h) y una vez transcurrido el tiempo del proceso hidrotermal (42 h) a 80 °C.

En los espectros FTIR-ATR no se observan cambios aparentes con el aumento de temperatura durante esta etapa hidrotérmica, excepto un pequeño descenso de la intensidad de los espectros. Esto puede ser debido a cambios en el índice de refracción o en el coeficiente de extinción del gel precursor de zeolita provocado por el aumento de temperatura. La caracterización de los geles precursores de zeolita ZSM-5 coloidal en medio básico llevada a cabo *in situ*, en la celda FTIR-ATR, no permite obtener una evidencia directa de la presencia de núcleos zeolíticos en el gel precursor.



**Figura 4. 44.** Espectros FTIR-ATR registrados durante la evolución del gel precursor de zeolita ZSM-5 coloidal. En la figura se muestra el tiempo y la temperatura de adquisición

### ***b) DLS***

El análisis de DLS se realizó extrayendo alícuotas de la disolución precursora de zeolita ZSM-5 utilizada para la síntesis de la muestra MZ-1, durante la etapa hidrotérmica a 80°C.

Las disoluciones precursoras formadas cuando se utiliza TEOS como fuente de silicio y que contienen TPAOH bajo condiciones ambientales, presentan partículas discretas con un tamaño alrededor de muy pocos nanómetros<sup>53</sup>. Dependiendo de las condiciones de síntesis, temperatura ó composición molar entre otras, estas partículas alcanzarán tamaños comprendidos entre 2 y 10 nm<sup>50</sup>.

En la Figura 4. 45 se muestra la distribución del tamaño de partícula para algunos tiempos seleccionados durante la etapa hidrotérmal a 80°C. El análisis por DLS indica la presencia de partículas con un tamaño de 4.15 nm aproximadamente a las 5 h de envejecimiento a 80 °C. Con la evolución de la reacción, se observa un leve aumento del tamaño de partícula, alcanzado los 5 nm a las 24 h de reacción. A partir de ese momento, el tamaño de partícula se mantiene prácticamente constante, (alrededor de los 5 nm) a lo largo de todo el tratamiento hidrotérmico. Estos resultados coinciden con los observados en las primeras etapas de la síntesis de partículas coloidales de TPA-silicalita<sup>50,54</sup>, lo que apoya la hipótesis de la presencia de entornos zeolíticos en los aluminosilicatos MZ-#.

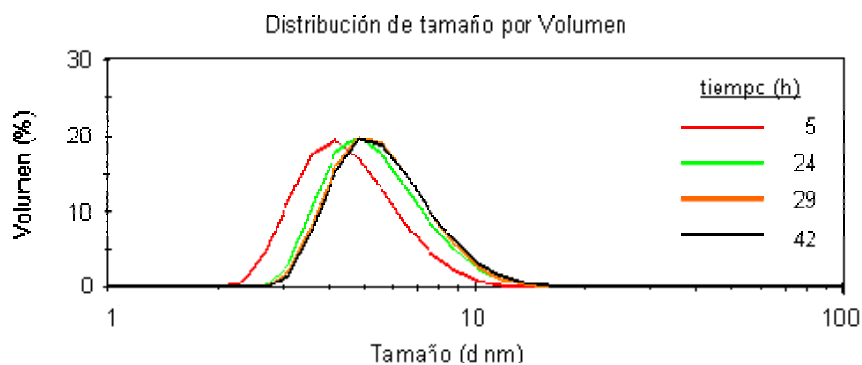


Figura 4. 45. Distribución de tamaño de diámetro de las partículas que componen el gel precursor de zeolita ZSM-5 durante la etapa hidrotérmica a 80°C.

#### 4.2.1.5. Actividad catalítica

##### a) *Isomerización de m-xileno*

El comportamiento catalítico de los aluminosilicatos mesoestructurados fue evaluado a través de la reacción test de isomerización/desproporciónación de m-xileno.

**Tabla 4. 5. Resultados de actividad catalítica de los catalizadores aluminosilicatos mesoestructurados en la reacción de transformación de m-xileno.**

| Catalizador | W/F <sup>a</sup><br>g h mol <sup>-1</sup> | Vo <sup>d</sup><br>(x 10 <sup>-2</sup> )<br>mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> | Constante<br>Desactivación<br>(x 10 <sup>-3</sup> , h <sup>-1/2</sup> ) | P/O <sup>b</sup> | I/D <sup>c</sup> |
|-------------|---|---|---|------------------|------------------|
| MZ-1        | 1.512                                     | 2.89  | 6.0   | 1.64             | 21.07            |
| MZ-2        | 1.539                                     | 5.24  | 3.3   | 1.43             | 15.61            |
| MZ-3        | 1.493                                     | 1.34  | 22.5  | 1.31             | 31.50            |
| MZ-4        | 1.494                                     | 1.21  | 26.5  | 1.49             | 36.38            |
| MZ-5        | 4.234                                     | 1.02  | 1.3   | 1.23             | 9.13             |
| MZ-6        | 1.470                                     | 3.67  | 2.3   | 1.60             | 18.31            |
| MZ-7        | 1.490                                     | 6.15  | 13.2  | 1.52             | 38.13            |
| MZ-8        | 1.450                                     | 5.47  | 5.6   | 1.39             | 37.70            |
| Al-MCM41a   | 4.238                                     | 1.17  | 2.0   | 1.37             | 21.78            |
| Al-MCM41b   | 4.227                                     | 0.60  | 2.0   | 1.37             | 18.10            |
| ZSM-5       | 0.936                                     | 21  | 2.5   | 2.39             | 53.68            |

a : W/F: relación entre masa de catalizador (W) y flujo de m-xileno (F).

b : Relación entre los isómeros para-xileno (P) y orto- xileno (O).

c: Relación entre las velocidades iniciales de reacción de isomerización (I) y desproporciónación (D).

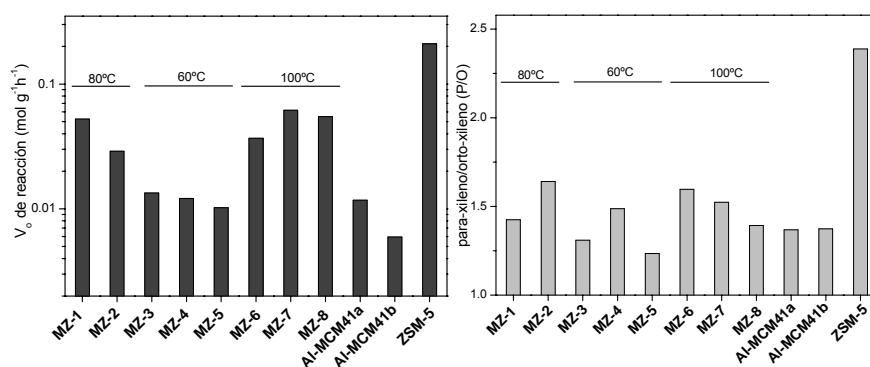
d: Velocidad inicial global de transformación de m-xileno.



La relación W/F se seleccionó de forma adecuada para que el nivel de conversión total de m-xileno se encuentre entre el 2 y el 15 %. Por ese motivo, para las muestra MZ-5 y los aluminosilicatos mesoporosos convencionales, Al-MCM41, que son materiales menos activos, se elevó la relación W/F (Tabla 4. 5) con respecto al resto de las muestras.

Los productos de la reacción de transformación de m-xileno son los dos isómeros *orto* y *para*- xileno (reacción de isomerización) y trimetilbencenos (TMB) y tolueno (reacción de desproporción), según se describió en el apartado 3.6.1. Los resultados de actividad catalítica para los catalizadores aluminosilicatos se presentan en la Tabla 4. 5. Se puede observar que la velocidad inicial total de reacción obtenida en los materiales mesoestructurados sintetizados a partir de geles precursores envejecidos a 80 y 100 °C es notablemente superior a la que presentan las muestras de referencia Al-MCM-41a y b (Figura 4. 46, izquierda). Estos resultados confirman la mayor acidez de las muestras MZ obtenidas a partir de geles precursores de zeolita coloidal y apoyan la hipótesis de la presencia de entornos de tipo zeolítico para estas muestras. Para una temperatura de envejecimiento del gel precursor de 60 °C, la actividad catalítica es bastante similar a la de los materiales de referencia Al-MCM41. La relación P/O es entre 1.5 a 2 veces mayor para la zeolita ZSM-5 comparada con los materiales mesoestructurados, que presentan todos valores muy similares (Figura 4. 46, derecha). La mayor proporción de isómero orto en la zeolita ZSM-5 se puede atribuir a un efecto de restricción difusional del isómero orto en los canales 10 MR de la zeolita. Este efecto no se observa (o se produce de forma muchos menos importante) en los catalizadores mesoporosos, lo que evidencia que no existen esos canales 10 MR. La relación I/D (Tabla 4. 5), aunque presenta variaciones entre los distintos catalizadores mesoporosos, es para todos ellos notablemente inferior a la que se obtiene con la zeolita ZSM-5, lo que apoya la hipótesis de que los catalizadores mesoporosos no contienen

nanocristales de zeolita que sean responsables de la actividad catalítica. En conclusión, estos resultados indican que los materiales mesoestructurados MZ-#, obtenidos a partir de geles precursores de zeolita ZSM-5 envejecidos a 80 y 100 °C presentan mayor acidez que los Al-MCM41 y que no contienen nanocristales de zeolita.



**Figura 4. 46. Velocidad inicial de reacción (izquierda) y relación de para/orto-xileno (P/O) en la conversión de m-xileno a 400 °C. En la parte superior de la figura se indica la temperatura de envejecimiento del gel precursor de zeolita**

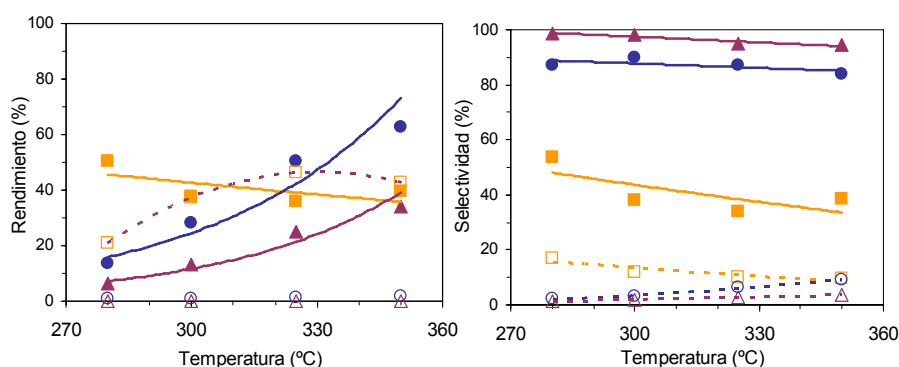
### ***b) Hidroisomerización de n-hexano***

Los aluminosilicatos mesoporosos sintetizados se han utilizado como soporte de platino para preparar catalizadores bifuncionales, que se han ensayado en la reacción de hidroisomerización de parafinas ligeras, utilizando como molécula modelo el n-hexano. En la Tabla 4. 6 se presentan los valores estables de conversión total de n-hexano y selectividad a cada uno de los productos de reacción detectados, después de 1 h de reacción a 280, 300, 325 y 350 °C, para catalizadores de platino soportado sobre el aluminosilicato mesoporoso MZ-2, y una sílice-alúmina amorfa (SiAl) y zeolita mordenita (MOR).

Tabla 4. 6. Conversión y selectividad molar a cada uno de los productos de reacción de hidroisomerización de n-hexano

| Catalizador         | Pt-MZ-2 |      |      |      |      | Pt-SiAl |      |      |      |      | Pt-MOR |      |     |     |     |
|---------------------|---------|------|------|------|------|---------|------|------|------|------|--------|------|-----|-----|-----|
|                     | 280     | 300  | 325  | 350  | 380  | 280     | 300  | 325  | 350  | 380  | 280    | 300  | 325 | 350 | 380 |
| Temperatura (°C)    | 280     | 300  | 325  | 350  | 380  | 280     | 300  | 325  | 350  | 380  | 280    | 300  | 325 | 350 | 380 |
| Conversión (%)      | 15.2    | 30.1 | 54.1 | 67.4 | 6.2  | 13.2    | 25.7 | 34.8 | 71.1 | 74.9 | 82.1   | 82.3 |     |     |     |
| Propano             |         |      |      |      |      | 0.3     | 0.7  | 1.2  | 1.5  |      |        |      |     |     |     |
| i-butano            |         |      | 0.4  |      |      | 7.9     | 16.9 | 25.3 | 28.8 |      |        |      |     |     |     |
| n-butano            |         |      | 0.6  | 1.5  |      | 10.6    | 15.7 | 13.8 | 9.0  |      |        |      |     |     |     |
| 2,2-dimetil-propano | 0.9     | 0.6  | 1.0  | 0.1  |      | 1.8     | 3.6  | 4.4  | 4.0  |      |        |      |     |     |     |
| i-pentano           | 3.0     | 1.6  | 0.7  | 0.5  |      | 6.5     | 9.8  | 8.6  | 5.9  |      |        |      |     |     |     |
| n-pentano           | 1.6     | 1.0  | 0.3  | 0.3  |      | 0.4     | 2.2  | 3.1  | 2.6  |      |        |      |     |     |     |
| 2,2-dimetilbutano   | 1.4     | 0.9  | 0.5  | 0.3  |      | 0.2     | 8.9  | 6.4  | 5.1  | 4.6  |        |      |     |     |     |
| 2,3-dimetilbutano   | 0.7     | 2.2  | 5.9  | 8.8  | 1.2  | 1.9     | 2.9  | 3.4  | 5.1  | 4.8  | 5.1    |      |     |     |     |
| 2-metilpentano      | 53.4    | 55.0 | 53.6 | 52.4 | 59.2 | 59.5    | 57.9 | 57.6 | 32.4 | 22.7 | 19.7   | 22.3 |     |     |     |
| 3-metilpentano      | 33.6    | 35.1 | 33.5 | 31.6 | 39.6 | 38.6    | 37.0 | 36.9 | 21.1 | 15.4 | 14.0   | 16.2 |     |     |     |
| Metilciclopentano   | 0.0     | 2.7  | 0.3  | 0.3  | 0.4  | 0.6     | 0.4  |      |      |      |        |      |     |     |     |
| Benceno             | 4.6     | 1.1  | 2.1  |      |      | 0.5     | 0.7  |      |      |      |        |      |     |     |     |
| Tolueno             | 0.8     |      | 1.7  | 1.3  |      | 0.9     | 0.4  |      |      |      |        |      |     |     |     |

El catalizador soportado sobre MZ-2 presenta una actividad catalítica superior a la del catalizador preparado con la sílice-alúmina amorfa en todo el intervalo de temperaturas. Ambos catalizadores presentan una elevada selectividad a los productos de isomerización, que son mayoritariamente metilpentanos, y por tanto, una muy limitada formación de productos de deshidrogenación y de craqueo (Figura 4. 47). Estos resultados indican que el material MZ-2 presenta una elevada acidez, pero no posee centros ácidos fuertes capaces



**Figura 4. 47. Hidroisomerización de n-hexano con Pt-MZ-2 (círculos), Pt-SiAl (triángulos) y Pt-MOR (cuadrados). Izquierda: rendimiento a isómeros C6 (símbolos llenos) y a productos de craqueo (símbolos vacíos). Derecha: selectividad a metilpentanos (símbolos llenos) y a dimetilpentanos (símbolos vacíos).**

de promover las reacciones de craqueo. Aunque la actividad de este catalizador es significativamente inferior a la del catalizador comercial Pt-MOR, particularmente a las temperaturas de reacción más bajas, el catalizador comercial presenta un elevado rendimiento a productos de craqueo (Figura 4. 47) que supera el 20 % a 280 °C y alcanza el 40 % a las temperaturas más altas. Por este motivo, el catalizador Pt-MZ-2 presenta rendimientos a productos de isomerización que superan los del catalizador comercial a temperaturas a partir de 325 °C. Es importante destacar que la

selectividad a productos de craqueo se verá notablemente aumentada para el catalizador Pt-MOR en reacciones de hidroisomerización de parafinas de cadena más larga. En este caso, la baja actividad en craqueo de los catalizadores de Pt soportado sobre los aluminosilicatos mesoporosos sintetizados a partir de geles precursores de zeolita coloidal puede hacer que estos sean competitivos frente al catalizador comercial.

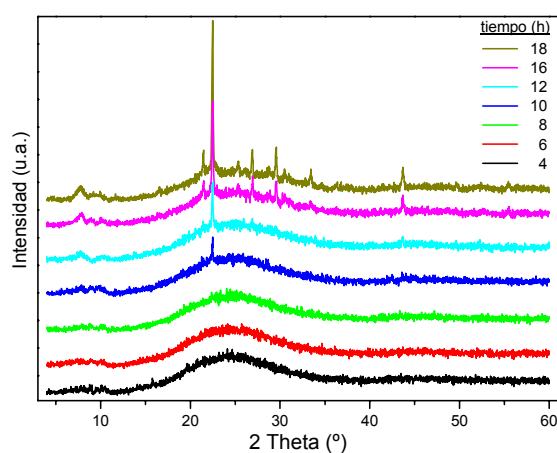
## **4.2.2. Uso de precursores de zeolita en medio fluoruro**

### **4.2.2.1. Uso de precursores de zeolita Beta**

#### *a) Síntesis*

Previamente a la síntesis de materiales mesoestructurados a partir de geles precursores de zeolita Beta preparados en medio  $F^-$ , se realizó un estudio cinético de las disoluciones precursoras. Con este estudio se pretende elegir un tiempo óptimo de envejecimiento del gel, previo a la formación de cristales. Después del envejecimiento del gel por los diferentes tiempos seleccionados, se añadirá el surfactante para formar la mesoestructura. La composición molar del gel precursor de zeolita Beta fue: 0.98  $SiO_2$ : 0.44 TEAOH: 0.42 HF: 0.01  $Al_2O_3$ : 4.72  $H_2O$ . La composición molar se ha seleccionado en base a estudios previos de síntesis de zeolita Beta en medio fluoruro<sup>55</sup>. Con respecto a la receta original, se varió la cantidad de  $SiO_2$  por la incorporación de aluminio al gel y el agente director de estructura, que en este caso fue el compuesto comercial TEAOH. El gel fue envejecido a 150 °C por diferentes tiempos.

En la Figura 4. 48 se muestran los patrones de difracción de rayos X del gel precursor de zeolita Beta a diferentes tiempos de envejecimiento. A las 10 h se empiezan a observar picos poco intensos situados a 7.79 y 22.48°, correspondientes con los planos (101) y (311) respectivamente, pertenecientes a la zeolita Beta<sup>56</sup>. A tiempos mayores, la zeolita continua cristalizando y cada vez se definen mejor los picos correspondientes a la estructura BEA<sup>56</sup> (Figura 4. 48). Los tiempos seleccionados para la preparación de los geles precursores de zeolita Beta fueron, por lo tanto, inferiores a 10 h.



**Figura 4. 48. Patrones de DRX del gel precursor de zeolita Beta preparado en medio F. La leyenda muestra el tiempo de envejecimiento del gel a 150 °C**

Para llevar a cabo la formación de la mesoestructura, se añadieron sobre los geles precursores de zeolita Beta disoluciones de diferentes surfactantes. Se utilizó una disolución acuosa al 20 % de CTABr, del mismo modo que se hizo para la formación de la mesoestructura a partir de los geles de zeolita ZSM-5 sintetizados en medio básico (apartado 4.2.1) y

disoluciones ácidas (HF 1.2 M) de los surfactantes no iónicos Pluronic F127 y P123 al 6.0 y 6.2 % en peso, respectivamente. El uso de concentraciones mayores al 6 % en peso de surfactantes no iónicos conduce a geles de sílice sin la incorporación del surfactante o a la no precipitación de la sílice, mientras que el uso de concentraciones de copolímero por debajo de 0.5 % en peso, conduce solo a sílice amorfa sin ningún tipo de orden mesoporoso<sup>57</sup>. Se eligió el límite superior para poner en contacto la mayor concentración posible de surfactante con las especies oligoméricas presentes en el gel precursor de zeolita Beta y además, para minimizar la concentración de agua y evitar en la medida de lo posible, cualquier modificación del gel precursor de zeolita. La relación molar F127/TEOS fue de 0.0035. Esta composición es utilizada de un modo general para obtener estructuras mesoporosas cúbicas<sup>58</sup>. Cuando se utilizó P123 como surfactante, la relación molar P123/TEOS fue de 0.013. Esta relación molar fue utilizada en un trabajo de Pinnavaia y *col.* para obtener aluminosilicatos mesoestructurados a partir de geles precursores de zeolita FAU<sup>59</sup>. En la Tabla 4. 7 se muestran los tiempos de envejecimiento del gel precursor de zeolita Beta a 150 °C, el surfactante utilizado para generar la mesoestructura y los parámetros de síntesis de la mezcla final.

En los ensayos realizados con CTA, el pH al cual se llevo a cabo la síntesis fue de 9. Para las síntesis con los pluronic F127 y P123, el pH de la mezcla final se ajustó a 5 por la adición de HF 1.2 M.

**Tabla 4. 7. Tiempo de envejecimiento del gel precursor de zeolita Beta y condiciones de síntesis de la mezcla final**

| Gel precursor de zeolita Beta |       | Mezcla final de síntesis |             |           |        |          |        |
|-------------------------------|-------|--------------------------|-------------|-----------|--------|----------|--------|
| Serie                         | t (h) | Muestra                  | Surfactante | Agitación |        | Estático |        |
|                               |       |                          |             | t (h)     | T (°C) | t (h)    | T (°C) |
| MZFBC1                        | 4     | MZFBC1a                  | CTA         |           |        | 3        | 25     |
| MZFBC2                        | 6     | MZFBC2a                  |             |           |        | 16       | 25     |
| MZFBC3                        | 8     | MZFBC3a                  |             |           |        | 16       | 25     |
| MZFBF1                        | 4     | MZFBF1a                  | F127        | 24        | 45     | 24       | 100    |
|                               |       | MZFBF1b                  |             | 24        | 45     | 120      | 100    |
|                               |       | MZFBF1c                  |             | 24        | 45     | 144      | 100    |
| MZFBF2                        | 6     | MZFBF2a                  | F127        | 24        | 45     | 24       | 100    |
|                               |       | MZFBF2b                  |             | 24        | 45     | 120      | 100    |
|                               |       | MZFBF2c                  |             | 24        | 45     | 144      | 100    |
| MZFBF3                        | 8     | MZFBF3a                  | F127        | 24        | 45     | 24       | 100    |
|                               |       | MZFBF3b                  |             | 24        | 45     | 120      | 100    |
| MZFBP1                        | 4     | MZFBP1a                  | P123        | 24        | 45     | 24       | 100    |
|                               |       | MZFBP1b                  |             | 24        | 45     | 92       | 100    |
|                               |       | MZFBP1c                  |             | 24        | 45     | 106      | 100    |
| MZFBP2                        | 6     | MZFBP2a                  | P123        | 24        | 45     | 24       | 100    |
|                               |       | MZFBP2b                  |             | 24        | 45     | 92       | 100    |
|                               |       | MZFBP2c                  |             | 24        | 45     | 106      | 100    |
| MZFBP3                        | 8     | MZFBP3a                  | P123        | 24        | 45     | 24       | 100    |
|                               |       | MZFBP3b                  |             | 24        | 45     | 92       | 100    |
|                               |       | MZFBP3c                  |             | 24        | 45     | 240      | 80     |
|                               |       | MZFBP3d                  |             | 24        | 45     | 480      | 80     |
|                               |       | MZFBP3e                  |             | 24        | 45     | 696      | 80     |

***b) Caracterización estructural y textural de los aluminosilicatos***

En la Figura 4. 49 se muestran los análisis termogravimétricos obtenidos a partir de la síntesis con CTA. En la columna de la izquierda se



representan los TG de los geles precursores de zeolita Beta envejecidos a diferentes tiempos. La columna de la derecha hace referencia a los TG de las muestras obtenidas a partir de cada uno de los geles una vez que estos se pusieron en contacto con el surfactante CTABr. Para todas las muestras, la pérdida total de peso esta comprendida entre aproximadamente un 20 y 23 %. En el intervalo de temperatura correspondiente a la eliminación del orgánico (150-400 °C), el porcentaje de pérdida en

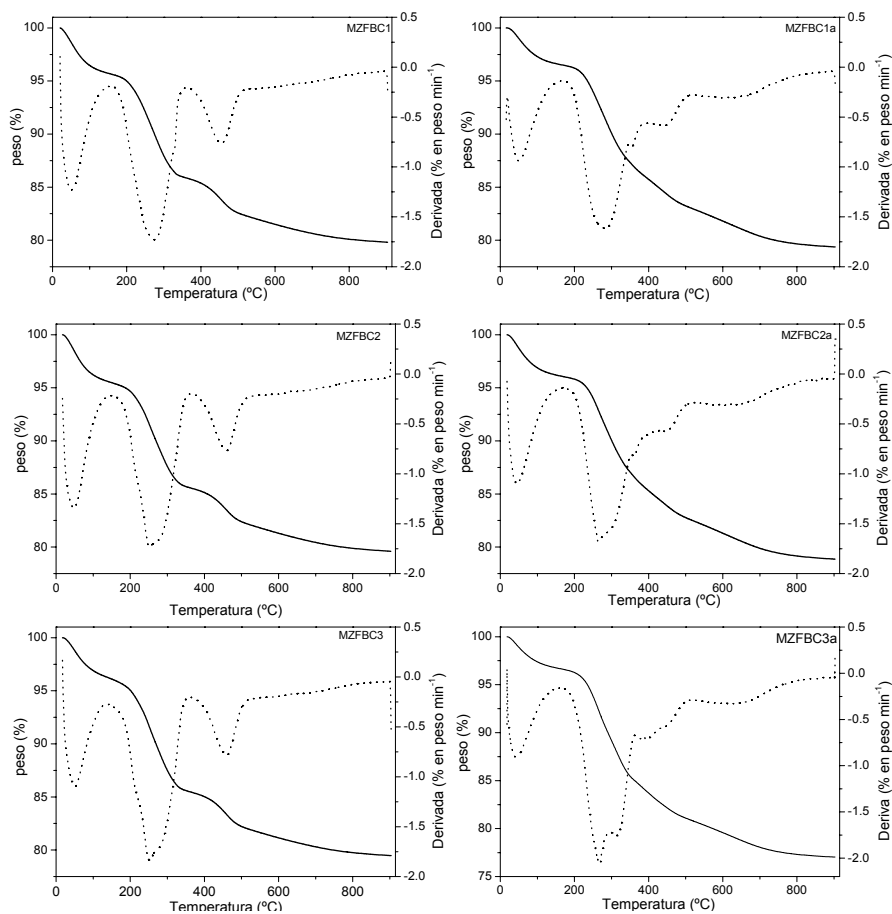
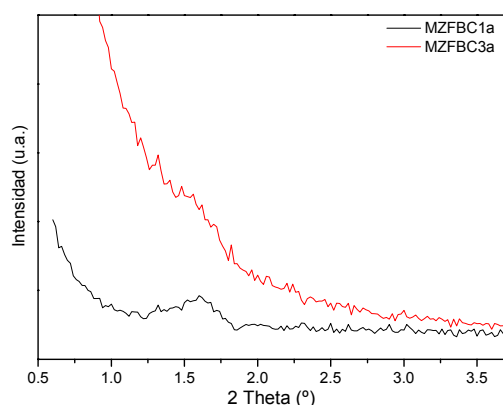


Figura 4. 49. Análisis termogravimétrico (línea continua) y derivada del análisis termogravimétrico (línea discontinua) de algunas muestras seleccionadas. Izquierda: gel precursor de zeolita Beta. Derecha: Muestra final una vez añadido el surfactante

peso es de un 10-11%, excepto para la muestra MZFBC3a, que presenta una pérdida de peso ligeramente superior (13 %). En principio, esto se podría atribuir a una leve incorporación del surfactante en la estructura mesoporosa. Aún así, este valor es muy pequeño comparado con los obtenidos para la síntesis de aluminosilicatos mesoestructurados sintetizados a partir de zeolita ZSM-5 coloidal en medio básico (Tabla 4. 3). Los resultados indican por tanto, que no se ha obtenido en ningún caso una mesofase aluminosilicato-CTA.

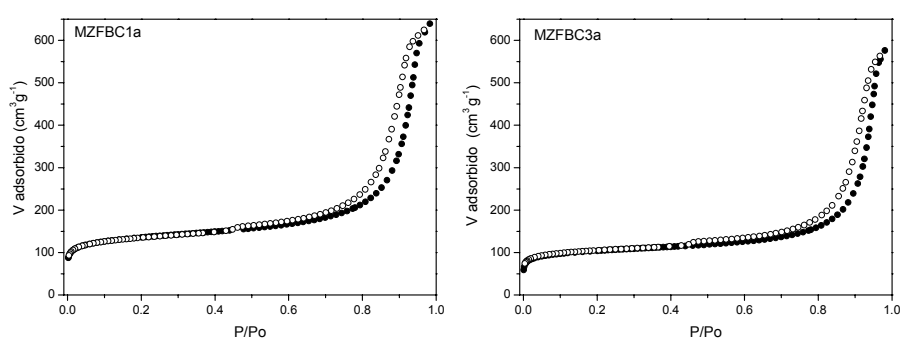
En la Figura 4. 50 se muestran los difractogramas de rayos X a ángulo bajo de las muestras calcinadas MZFBC1a y MZFBC3a. Aunque en el difractograma de la muestra calcinada MZFBC1a se observa un pico poco intenso situado a 1.60 °, los datos de los difractogramas obtenidos no son concluyentes y no se puede decir que existan picos de difracción que se puedan atribuir a un material mesoestructurado.



**Figura 4. 50. Difractogramas de rayos X de varias muestras calcinadas**

La Figura 4. 51 muestra las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de las muestras calcinadas MZFBC1a y MZFBC3a. Ambas isotermas presentan

un bucle de histéresis que se puede clasificar en el tipo H3. Este tipo de isoterma no exhibe adsorción limitada a presión relativa alta y es típica de agregados de partículas laminares, que a menudo también abarcan el rango de los macroporos<sup>60</sup>. La formación del mesoporo puede deberse al espaciado entre laminas y no a la incorporación del surfactante dentro de la red inorgánica. Estos resultados confirman los obtenidos de los análisis termogravimétricos y concluyen que los oligómeros de aluminosilicato presentes en el gel precursor no se han organizado alrededor del surfactante para originar la estructura mesoporosa.



**Figura 4. 51.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K de las muestras calcinadas MZFBC1a y MZFBC3a. Los círculos llenos corresponden a la rama de adsorción. Los círculos vacíos corresponden a la rama de desorción

La Figura 4. 52 muestra los análisis termogravimétricos de las muestras seleccionadas MZFBF3b (Figura, izquierda) y MZFBP3e (Figura, derecha), las cuales se pusieron en contacto con los surfactantes no iónicos F127 y P123, respectivamente (Tabla 4. 7). La pérdida de peso correspondiente al orgánico, en la región comprendida entre 150 y 400 °C, es del 9-10 % para el primer caso y 6% para el segundo. De igual modo que en los ensayos anteriores, cuando se utilizó CTABr como surfactante, el porcentaje de pérdida de peso en esta región, es muy inferior al que cabría esperar si hubiese tenido lugar la incorporación del surfactante dentro de la

red inorgánica. Se puede concluir por tanto, que no se obtuvieron mesofases aluminosilicato- surfactante en ninguna de las condiciones ensayadas.

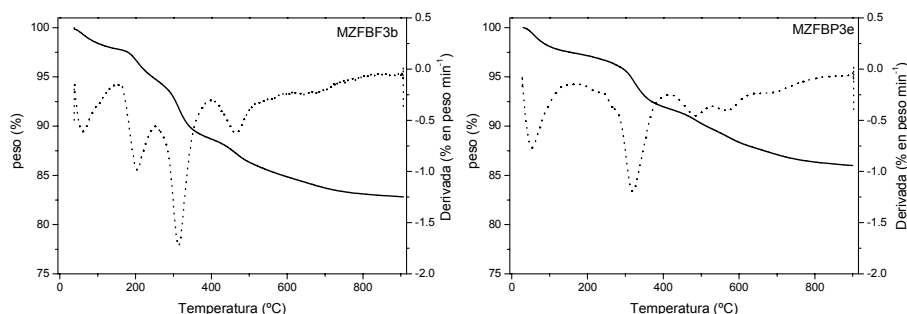


Figura 4. 52. Análisis termogravimétrico (línea continua) y derivada del análisis termogravimétrico (línea discontinua) de las muestras MZFBF3b (izquierda) y MZFBP3e (derecha)

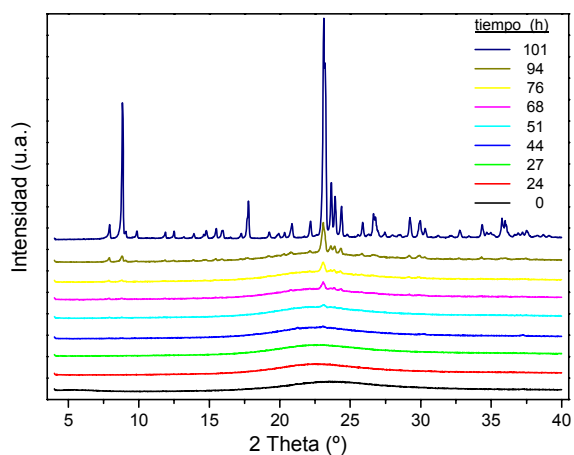
#### 4.2.2.2. Uso de precursores de zeolita ZSM-5

##### a). Síntesis

De igual modo que en el apartado anterior, previamente a la síntesis de materiales mesoestructurados, se realizó un estudio cinético de las disoluciones precursoras de zeolita ZSM-5 preparadas en medio  $F^-$ . Con este estudio se pretende primero, comprobar que se forman cristales de zeolita ZSM-5 y segundo, elegir un tiempo óptimo de envejecimiento (antes de la obtención de cristales) para la adición del surfactante sobre las disoluciones precursoras, que conducirá a la formación del material mesoestructurado. La composición molar del gel precursor de ZSM-5 fue: 1 TEOS: 0.07 TPABr: 0.012  $NaAlO_2$ : 0.9  $NH_4F$ : 80  $H_2O$ . La composición

molar se ha seleccionado en base a estudios previos de zeolita ZSM-5 en medio fluoruro<sup>61</sup>. El gel fue envejecido a 150 °C por diferentes tiempos.

En la Figura 4. 53 se muestran los patrones de DRX del gel precursor de zeolita ZSM-5 envejecido a 150 °C por diferentes tiempos. En



**Figura 4. 53. Diffractogramas de rayos X del gel precursor de zeolita ZSM-5 preparado en medio F. La leyenda muestra el tiempo de envejecimiento a 150 °C**

el difractograma correspondiente a 51 h de envejecimiento, se puede observar un pico poco intenso situado a 23.08 °, que puede corresponder al plano (332) de la fase MFI, lo que indica la existencia de cristales. En los difractogramas registrados a tiempos posteriores, se observa como aumenta la intensidad de este pico y la aparición de nuevos picos, característicos de la estructura MFI<sup>62</sup>. Para el tiempo 101 h, se observa que el pico con índice de reflexión (040) presenta una intensidad relativa mayor al compararlo con el difractograma de referencia Tetrapropilamonio-ZSM-5 incorporado en la colección de patrones de rayos X simulados para zeolitas<sup>62</sup>. Este resultado puede estar relacionado con un crecimiento preferencial de las caras de los

crisales a lo largo de una direccin determinada, posiblemente en la direccin del eje b de la zeolita (plano a-c)<sup>63</sup>. Una vez comprobado que se obtienen crisales de zeolita ZSM-5, se eligieron los tiempos de envejecimiento del gel precursor, que fueron siempre inferiores a 51 h. Para tiempos menores, los difractogramas de rayos X no muestran picos de difraccin, por lo que no existen crisales de tamao superior al lmite de deteccin de la muestra (alrededor de 5 nm, Figura 4. 53).

La formacin de la mesoestructura se realizo aadiendo sobre los geles precursores de zeolita ZSM-5 envejecidos a 150 °C por diferentes tiempos, una disolucin cida del surfactante no iónico pluronic F127 al 6.2 % en peso. La nueva relacin molar H<sub>2</sub>O/TEOS fue igual a 117 y la relacin molar TEOS/F127 fue de 0.0035, la cual se utiliza para obtener estructuras mesoporosas cbicas<sup>58</sup>. En algunos casos, la mezcla final se agito durante tiempos y temperaturas diferentes. La Tabla 4. 8 recoge el tiempo de envejecimiento a 150 °C de los geles precursores de zeolita ZSM-5 y las condiciones de sntesis de la mezcla final.

**Tabla 4. 8. Tiempo de envejecimiento del gel precursor de zeolita ZSM-5 y parmetros de sntesis de la mezcla final**

| Gel precursor de zeolita ZSM-5 |       | Mezcla final de sntesis |       |        |         |        |
|--------------------------------|-------|-------------------------|-------|--------|---------|--------|
|                                |       | Agitacin                |       |        | Esttico |        |
| Serie                          | t (h) | Muestra                 | t (h) | T (°C) | t(h)    | T (°C) |
| MZFZ1                          | 27    | MZFZ1a                  |       |        | 20      | 80     |
|                                | 27    | MZFZ1b                  |       |        | 44      | 80     |
| MZFZ2                          | 44    | MZFZ2a                  |       |        | 24      | 80     |
| MZFZ3                          | 27    | MZFZ3a                  | 24    | 45     | 24      | 100    |
|                                | 27    | MZFZ3b                  | 24    | 45     | 96      | 100    |
| MZFZ4                          | 44    | MZFZ4a                  | 24    | 45     | 72      | 100    |
|                                | 44    | MZFZ4b                  | 24    | 45     | 96      | 100    |
|                                | 44    | MZFZ4c                  | 24    | 45     | 120     | 100    |

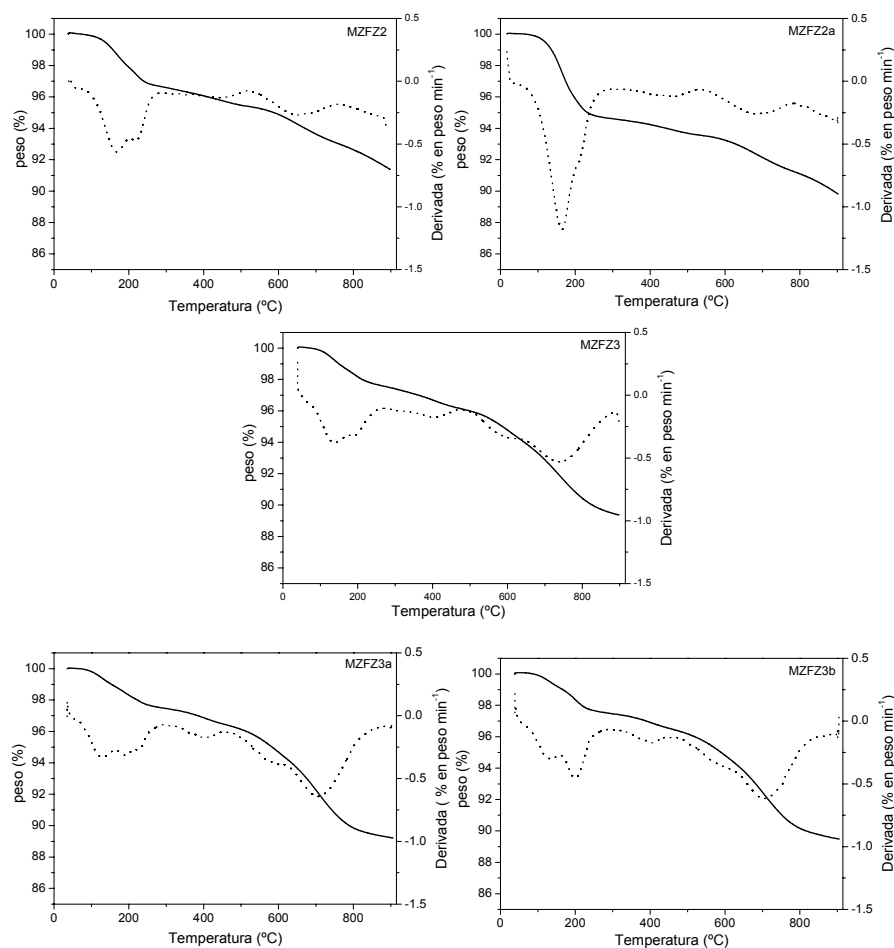
Para las series MZFZ1 y 2 el pH del gel precursor se ajustó a 7 antes del tratamiento hidrotermal a 150°C, mediante la adición de una disolución de HF 1M. Después de la adición del surfactante, el valor del pH se mantuvo prácticamente constante. Para las series MZFZ3 y 4, sin embargo, el pH se ajustó después de la adición del surfactante, añadiendo el volumen necesario de una disolución de HF 1M para alcanzar un pH final de 5.

### ***b). Caracterización estructural y textural de los aluminosilicatos***

A continuación, se realiza una caracterización detallada de los aluminosilicatos sintetizados. En la Figura 4. 54 se muestran los análisis termogravimétricos de algunas muestras seleccionadas. Se han representado los análisis termogravimétricos obtenidos de los geles precursores correspondientes para establecer comparaciones.

La pérdida total de peso para el gel precursor MZFZ2 (antes de la adición del surfactante) es de 8.6 %. Ligeramente superior es la pérdida total de peso para la muestra MZFZ2a (10.1%). A temperaturas inferiores a 100 °C, la pérdida de peso corresponde con la desorción del agua. Se puede observar un cambio de pendiente significativo en la curva de TG en la región comprendida entre 100 y 300 °C para la muestra MZFZ2a con respecto a la muestra de referencia MZFZ2, que se puede atribuir a la descomposición y combustión de las moléculas orgánicas. La pérdida de peso debida a la eliminación del material orgánico es de un 37% y de un 50% con respecto al total de pérdida de peso para las muestras MZFZ2 y MZFZ2a, respectivamente. Para la muestra MZFZ2, la pérdida de orgánico

es debida a los cationes  $\text{TEA}^+$  utilizados como ADEs de la estructura MFI. Si consideramos constante la concentración de TEA en ambas muestras entonces, la muestra MZFZ2a pierde un 13 % más de peso en la citada región, que puede ser atribuido a la presencia de surfactante.



**Figura 4.54. Análisis termogravimétricos (línea continua) y derivada primera (línea discontinua) para algunas muestras seleccionadas**

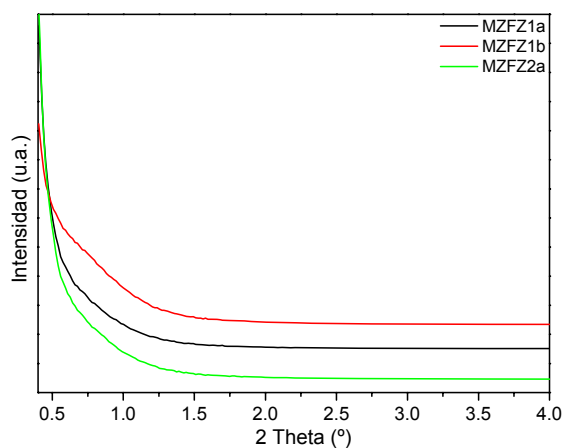


Los análisis termogravimétricos para la serie MZFZ3 se presentan en la Figura 4. 54. De igual modo que en el ejemplo anterior, se utiliza como referencia una alícuota del gel precursor previo a la adición del surfactante (MZFZ3). Las muestras MZFZ3a y MZFZ3b fueron envejecidas en la presencia de surfactante a 100 °C durante 24 y 96 h, respectivamente (Tabla 4. 8). Para todas las muestras, la pérdida total de peso estuvo comprendida entre el 10 y 11 %. Se puede observar que para las tres muestras hay dos zonas para las cuales la pérdida de peso es más notable. La primera de ellas es la región de pérdida de orgánico (100-300 °C). En este intervalo las tres muestras pierden entre el 2 y 3 % de peso, lo que supone una pérdida de peso de un 22 % aproximadamente con respecto a la pérdida total. La segunda región de pérdida de peso significativa se produce alrededor de los 700 °C. Esta pérdida de peso está asociada con la formación de agua debido a procesos de deshidroxilación de los grupos silanoles terminales. Este comportamiento es prácticamente idéntico para las tres muestras analizadas y en ningún caso las muestras MZFZ3a y MZFZ3b mostraron una pérdida de peso superior a la muestra referencia MZFZ3 en la región del orgánico, lo que sería de esperar en caso de que los oligómeros aluminosilicatos se hubieran acomodado alrededor del surfactante.

En la Figura 4. 54 se observa que la pérdida de peso debido al orgánico para el gel precursor MZFZ2 es mayor (37 % con respecto al total de pérdida de peso) que el porcentaje de pérdida de peso para el gel precursor MZFZ3 (22 %), lo que sugiere una mayor incorporación del ADE (TEA<sup>+</sup>) en la red del precursor de zeolita ZSM-5. Además, en la zona de elevadas temperaturas la pérdida de peso es del 28 % y 41% con respecto a la pérdida de peso total para las series MZFZ2 y MZFZ3 respectivamente. Este resultado sugiere un mayor grado de policondensación de la red inorgánica para la serie MZFZ2. El mayor grado de condensación puede ser debido al mayor tiempo de envejecimiento del gel precursor en la serie

MZFZ2 (Tabla 4. 8). También, puede ser por la mayor concentración de iones  $F^-$  presentes en el gel de síntesis, debido a la adición de la disolución HF sobre el gel de síntesis antes de ser sometido al proceso hidrotérmal, ya que el contenido de aniones  $F^-$  determina el rendimiento y la cinética de condensación<sup>64</sup>.

Los difractogramas de rayos X a ángulo bajo de las muestras calcinadas MZFZ1a, MZFZ1b y MZFZ2a se muestran en la Figura 4. 55. No se observan picos de difracción a ángulo bajo, lo que indica que no se ha formado la mesoestructura una vez que el gel de síntesis se puso en contacto con el surfactante. Similar comportamiento mostraron las muestras obtenidas a partir de los geles MZFZ3 (MZFZ3a y b) y MZFZ4 (MZFZ4a, b y c).



**Figura 4. 55. Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas obtenidas a partir de los geles precursores MZFZ1 (MZFZ1a y b) y MZFZ2 (MZFZ2a)**

En la Figura 4. 56 se muestran los patrones DRX a ángulo alto de las muestras MZFZ3a y MZFZ3b. En ninguno de los difractogramas se observan picos de difracción que puedan indicar la presencia de cristales de

zeolita. Sin embargo, en las micrografías de SEM se puede observar la presencia de cristales aislados cuya forma es característica de la zeolita ZSM-5 (Figura 4. 57, izquierda), lo que indica que existe una mezcla de

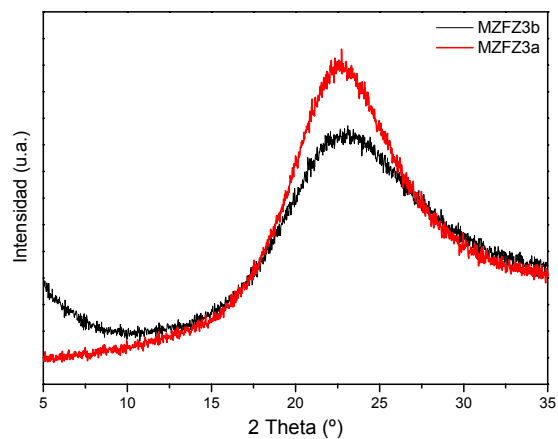


Figura 4. 56. Patrones DRX a ángulo alto de las muestras MZFZ3a y MZFZ3b

fases zeolítica y del material amorfo no mesoestructurado (Figura 4. 57, derecha). Por lo tanto, se puede concluir que no se obtienen mesofases aluminosilicato-surfactante en las condiciones ensayadas.

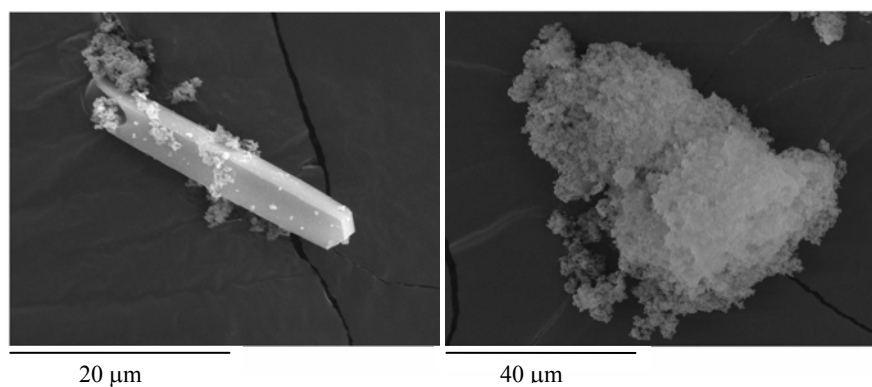


Figura 4. 57. Micrografía de SEM de la muestra MZFZ3a

## Bibliografía

- 
- <sup>1</sup> T. Matsoukas; E. Gulari; *Journal of Colloid and Interface Science*; **1988**, 124, 252-261.
- <sup>2</sup> W. Stöber; A. Fink; E. Bohn; *Journal of Colloid and Interface Science*; **1968**, 26, 62-69.
- <sup>3</sup> P. Innocenzi; *Journal of non Crystalline Solids*; **2003**, 316, 309.
- <sup>4</sup> M. C. Matos; L. M. Ilharco; R. M. Almeida; *Journal of non Crystalline Solids*; **1992**, 147 & 148, 232.
- <sup>5</sup> M.I. Tejedor-Tejedor; L. Paredes; M.A. Anderson; *Chemistry of Materials*; **1998**, 10, 3410-3421.
- <sup>6</sup> S.K. Mah; I.J. Cheng; *Journal of non Crystalline Solids*; **1995**, 183, 252-259.
- <sup>7</sup> T.M. Parril; *Journal of Materials Research*; **1992**, 7 (8); 2230.
- <sup>8</sup> C.J. Brinker; G.W. Scherer en *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; (C.J. Brinker; G.W. Scherer, Eds) Academic Press; **1990**, pág 105.
- <sup>9</sup> B. Tan; S.E. Rankin; *Journal of Physical Chemistry B*; **2006**, 110; 22353-22363.
- <sup>10</sup> D.A.Loy; J.P.Carpenter; T.M. Alam; R. Shaltout; P.K. Dorhout; J. Greaves; J.H. Small; H.J. Shea; *Journal of the American Chemical Society*; **1999**, 121; 5413-5425.
- <sup>11</sup> D. Nagao; H. Osuzu; A. Yamada; E. Mine; Y. Kobayassi; M. Cono; *Journal of Colloid and Interface Science*; **2004**, 279, 143-149.
- <sup>12</sup> C.J. Brinker; G.W. Scherer en *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; (C.J. Brinker; G.W. Scherer, Eds) Academic Press; **1990**, London, pág 136.
- <sup>13</sup> C.J. Brinker; G.W. Scherer en *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; (C.J. Brinker; G.W. Scherer, Eds) Academic Press; **1990**, London , pág 99.
- <sup>14</sup> J-H- Xiao; Z. Zhang; *Journal of Materials Science*; **2007**, 42, 4461-4469.
- <sup>15</sup> A.D.S. Côrtes; D.A. Donatti; A. Ibañez-Ruiz; D.R. Vollet; *Ultrasonics Sonochemistry*; **2007**, 14, 711-719.
- <sup>16</sup> J. C. Jansen en: *Introduction to Zeolite Science and Practice* (H. van Bekkum; E.M. Flanigen; P.A. Jacobs; J.C. Jansen; Eds) **2001**; Elsevier; Amsterdam, pág 196.
- <sup>17</sup> J.G. Weers; D.R. Scheuing; *Journal of Colloid and Interface Science*; **1991**, 145, 563-580.
- <sup>18</sup> C.J. Brinker; G.W. Scherer en *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; (C.J. Brinker; G.W. Scherer, Eds) Academic Press; **1990**, London , pág 100.

- <sup>19</sup> J. Frasci; B. Lebeau; M. Soulard; J. Patarin; R. Zana; *Langmuir*, **2000**, *16*, 9049-9057.
- <sup>20</sup> Y. Su; J. Wang; H. Liu; *Journal of Colloid and Interface Science*; **2002**, *251*, 417-423.
- <sup>21</sup> N. Kimura; J. Umemura; S. Hayashi; *Journal of Colloid and Interface Science*; **1996**, *182*, 356-364
- <sup>22</sup> C. Guo; H.Z. Liu; J.Y. Chen; *Colloid and Polymer Science*; **1999**, *277*, 376-381.
- <sup>23</sup> C. Guo; H.Z. Liu; J. Wang; J. Chen; *Journal of Colloid and Interface Science*; **1999**, *209*, 368-373.
- <sup>24</sup> Y.L. Su; J. Wang; H.Z. Liu; *Journal of Physical Chemistry B*; **2002**, *106*, 11823-11828.
- <sup>25</sup> P. Alexandridis; T. Nivaggioli; T. A. Hatton; *Langmuir*; **1995**, *11*, 1468-1476.
- <sup>26</sup> P. Alexandridis; J.F. Holzwarth; T.A. Hatton; *Macromolecules*; **1994**, *27*, 2414-2425.
- <sup>27</sup> A.Y. Khodakov; V.L. Zholobenko; M. Impéror-Clerc; D. Durand; *Journal of Physical Chemistry B*; **2005**, *109*, 22780-22790.
- <sup>28</sup> S. Ruthstein; V. Frydman; D. Gorlifarb; *Journal of Physical Chemistry B*; **2004**, *108*, 9016-9022.
- <sup>29</sup> W. Wang; L.Li; S. Xi; *Journal of Colloid and Interface Science*; **1993**, *155*, 369-373.
- <sup>30</sup> I. Díaz; J. Pérez-Pariente; E. Sastre; *Studies in Surface Science and Catalysis*; **1999**, *125*, 53-60.
- <sup>31</sup> J. Pérez-Pariente; I. Díaz; J. Agúndez; *CR Chimie*; **2005**, *8*, 569-578.
- <sup>32</sup> F. Kleitz; W. Schmidt; F. Schüth; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2001**, *44-45*, 95-109.
- <sup>33</sup> J. Agúndez; I. Díaz; C. Márquez-Álvarez; E. Sastre; J. Pérez-Pariente; *Studies in Surface Science and Catalysis*; **2004**, *154*, 2907-2914.
- <sup>34</sup> J. Agúndez; I. Díaz; C. Márquez-Álvarez; E. Sastre; J. Pérez-Pariente; *Studies in Surface Science and Catalysis* (R. Aiello; G. Giordano; F. Testa, Eds), **2002**, Elsevier Science B.V., *142*, 1267-1274.
- <sup>35</sup> A. Simon-Masseron; J. P. Marques; J. M. Lopes; F. R. Ribeiro; I. Gener; M. Guisnet; *Applied Catalysis A: General*; **2007**, *316*, 75-82.
- <sup>36</sup> J. Lomratsiri; M. Probst; J. Limtrakul; *Journal of Molecular Graphics and Modelling*; **2006**, *25*, 219-225.
- <sup>37</sup> J. P. Lourenço; A. Fernandes; C. Henriques; M. F. Ribeiro; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2006**, *94* (1-3), 56-65.
- <sup>38</sup> B. Bonelli; B. Onida; J.D. Chen; A. Galarneau; F. di Renzo; F. Fajula; E. Garrone; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2004**, *67*, 95-106.
- <sup>39</sup> B. Onida; F. Geobaldo; F. Testa; R. Aiello; E. Garrone; *The Journal of Physical Chemistry B*; **2002**, *106*, 1684-1690.
- <sup>40</sup> B. Onida; L. Borello; B. Bonelli; F. Geobaldo; E. Garrone; *Journal of Catalysis*; **2003**, *214*, 191-199.

- <sup>41</sup> R. Chiappetta; S. Bodoardo; F. Teobaldo; F. Fajula; E. Garrone; *Research on Chemical Intermediates*; **1999**, *25*, 111-129.
- <sup>42</sup> F. Teobaldo; G. Spoto; S. Bordiga; C. Lamberti; A. Zecchina; *Journal of American Chemical Society; Faraday Transactions*; **1997**, *93*, 1243-1249.
- <sup>43</sup> K. Góra-Marek; M. Dereński; P. Sarv; J. Datka; *Catalysis Today*; **2005**, *101*, 131-139.
- <sup>44</sup> A. Zecchina; S. Bordiga; C. Lamberti; G. Spoto; L. Carnelli; C. Otero Areán; *The Journal of Physical Chemistry*; **1994**, *98*, 9577-9582.
- <sup>45</sup> J. A. Lercher; C. Gründling; G. Eder-Mirth; *Catalysis Today*; **1996**, *27*, 353-376.
- <sup>46</sup> A. Kyrilidis; S. J. Cook; A. K. Chakraborty; A. T. Bell; D.N. Theodorou; *The Journal of Physical Chemistry*; **1995**, *99*, 1505-1515.
- <sup>47</sup> A. Zecchina; L. Marchese; S. Bordiga; C. Pazè; E. Gianotti; *The Journal of Physical Chemistry B*; **1997**, *101*, 10128-10135.
- <sup>48</sup> J. Datka; K. Góra-Marek; *Catalysis Today*; **2006**, *114*, 205-210.
- <sup>49</sup> F. Yin; A. L. Blumenfeld; V. Gruver; J. J. Fripiat; *The Journal of Physical Chemistry*; **1997**, *101*, 1824-1830.
- <sup>50</sup> J.L. Provis; D.G. Vlachos; *Journal of Physical Chemistry B*; **2006**, *110*, 3098-3108.
- <sup>51</sup> J.M. Fedeyko; J.D. Rimer; R.F. Lobo; D.G. Vlachos; *The Journal of Physical Chemistry B*; **2004**, *108*, 12271-12275.
- <sup>52</sup> C.J. Brinker; G.W. Scherer en *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; (C.J. Brinker; G.W. Scherer, Eds) Academic Press; **1990**, pág 200.
- <sup>53</sup> L. Tosheva; V.P. Valtchev; *Chemistry of Materials*, **2005**, *17*, 2494-2513.
- <sup>54</sup> Q. Li; D. Creaser; J. Sterte; *Microporous and Mesoporous Materials*; **1999**, *31*, 141-150.
- <sup>55</sup> M. Arranz; J. Pérez-Pariente; T. Blasco; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2006**, *89*, 235-245.
- <sup>56</sup> M. M. M. Treacey; J.B. Higgins en *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites* (M. M. M. Treacey; J.B. Higgins, Eds) **2001**, Elsevier, pág 78.
- <sup>57</sup> D. Zhao; J. Feng; Q. Huo; N. Melosh; G. H. Fredrickson; B. F. Chmelka; G. D. Stucky; *Science*; **1998**; *279*, 548-552.
- <sup>58</sup> F. Kleitz; T. Czuryzkiewicz; L. A. Solovyov; M. Lindén; *Chemistry of Materials*; **2006**, *18*, 5070-5079.
- <sup>59</sup> Y. Liu; T. J. Pinnavaia; *Chemistry of Materials*; **2002**, *14*, 3-5.
- <sup>60</sup> M. Yates en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (M. Faraldos; C. Goberna, Eds), CSIC, Madrid, **2002**, pág 232.
- <sup>61</sup> B. Louis; L. Kivi-Minsker; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2004**, *74*, 171-178.

<sup>62</sup> M. M. M. Treacey; J.B. Higgins en *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites* (M. M. M. Treacey; J.B. Higgins , Eds) **2001**, Elsevier, pág 235.

<sup>63</sup> H. Yu; X. Wang; Y-C Long; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2006**, 95, 234-240.

<sup>64</sup> L.A. Villaescusa; M. A. Cambor; *Recent Res. Devel. Chem.* **2003**, 1, 93-141.





## 5. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado una celda de reacción para llevar a cabo estudios cinéticos de procesos de formación de tamices moleculares, que permite el registro de espectros IR *in situ* y la medida simultánea del pH.

Con esta metodología se ha estudiado la cinética de hidrólisis y condensación del TEOS en diferentes medios de reacción.

Para el sistema en medio básico (TEOS/NH<sub>3</sub>), las medidas de pH indican una cinética de hidrólisis muy rápida en los primeros minutos de reacción.

La hidrólisis y condensación del TEOS en medio básico es completa y se produce simultáneamente.

Sin embargo, en medio ácido la hidrólisis y condensación del TEOS no es completa.

La reacción avanza en mayor grado cuando se utiliza HNO<sub>3</sub> como catalizador que cuando se utiliza HCl.

El aumento de la temperatura en el sistema TEOS/HNO<sub>3</sub> provoca un aumento de la cinética de reacción.

Con esta metodología se ha llevado a cabo la síntesis de materiales mesoporosos puramente silíceos tanto en medio básico (MCM-41) como en medio ácido (SBA-15).

En la síntesis de MCM-41 se han utilizado diferentes fuentes de silicio a diferentes temperaturas. Usando TEOS como fuente de silicio se produce una rápida hidrólisis y condensación del precursor a temperatura

ambiente y se obtiene un material mesoporoso con una estructura hexagonal altamente ordenada.

Los espectros FTIR *in situ* muestran que hay un aumento de orden de las moléculas de surfactante cuando se produce el crecimiento de la mesofase CTA-silicato.

La síntesis de MCM-41 desarrollada con sílice coloidal como fuente de silicio muestra una cinética mucho más lenta y conduce a un material mesoporoso con una estructura hexagonal poco ordenada.

Los espectros FTIR *in situ* ponen de manifiesto una transición de micelas de forma esférica a cilíndricas cuando se produce la interacción del surfactante con las especies silicato.

Se ha demostrado que la metodología FTIR-ATR *in situ* es un método rápido y sencillo para la determinación de la temperatura crítica de micelación de surfactantes no iónicos en disolución acuosa.

Se ha sintetizado SBA-15 puramente silíceo en la celda FTIR-ATR, utilizando TEOS como fuente de silicio y HNO<sub>3</sub> como catalizador. El aumento de intensidad de las bandas pertenecientes al surfactante PE10400 es debido a una reducción de la flexibilidad de las micelas cilíndricas, cuando se produce la interacción de éstas con los oligómeros de silicato.

Se han sintetizado aluminosilicatos mesoporosos con relación Si/Al en torno a 15 y 28 a partir de geles precursores de zeolita MFI coloidal. La mesoestructura se ha obtenido a temperatura ambiente por incorporación de CTABr sobre el gel precursor.

En la celda de reacción FTIR-ATR se ha realizado la caracterización de los geles precursores de zeolita ZSM-5 coloidal en medio básico. Los resultados no permiten obtener una evidencia directa de

la presencia de núcleos zeolíticos en el gel precursor. Sin embargo, las medidas de DLS de estos geles precursores de zeolita ZSM-5 coloidal mostraron la formación de partículas que mantuvieron un tamaño constante de 5 nm, de forma similar a lo observado en geles precursores de TPA-silicalita.

Los aluminosilicatos mesoporosos obtenidos presentan áreas superficiales BET superiores a  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y una estrecha distribución del tamaño de poro, pero no poseen orden a largo alcance.

La temperatura de envejecimiento del gel precursor de zeolita influye fuertemente sobre las propiedades estructurales de material final obtenido.

La reacción de oligomerización de propeno en estos materiales es más rápida comparada con la que se produce en los materiales mesoporosos tipo Al-MCM-41 sintetizados por métodos convencionales.

La fortaleza de los centros ácidos Brønsted es mayor en estos materiales mesoestructurados.

Los centros Brønsted de estos aluminosilicatos mesoporosos presentan una mayor estabilidad térmica con respecto a la que presentan los materiales Al-MCM-41.

Los espectros IR de  $\text{NH}_3$  adsorbido muestra que el entorno químico de los centros ácidos Brønsted en estos aluminosilicatos difiere del de materiales convencionales Al-MCM-41 y apoya la hipótesis de la presencia de entornos de tipo zeolítico en aquellos.

Los materiales preparados a partir de geles precursores de zeolita envejecidos a 80 y 100 °C presentan una mayor actividad catalítica en la reacción de isomerización de m-xileno con respecto a la de los materiales mesoporosos tipo Al-MCM-41 convencionales. Sin embargo, no existen

cambios notables de acidez en las muestras sintetizadas a partir de geles precursores envejecidos a 60 °C.

La mayor actividad catalítica medida tanto por la reacción de oligomerización de propeno, como por la reacción de isomerización de m-xileno, la mayor estabilidad térmica de los centros Brønsted, testado por la adsorción de NH<sub>3</sub>, el tamaño de partícula similar al sistema TPA-silicalita de los geles precursores de zeolita ZSM-5 coloidal y los diferentes entornos de los centros ácidos Brønsted, evidencian la existencia de dominios zeolíticos en los materiales mesoestructurados sintetizados a partir de geles de precursores de zeolita ZSM-5 coloidal en medio básico.

Los resultados en ensayos de hidroisomerización de n-hexano sobre catalizadores de Pt soportado ponen de manifiesto que los aluminosilicatos mesoestructurados obtenidos a partir de precursores de zeolita ZSM-5 no poseen centros ácidos fuertes que promuevan reacciones de craqueo.

Estos materiales pueden, por tanto, mejorar notablemente el comportamiento de los catalizadores comerciales Pt-MOR en la hidroisomerización de parafinas de cadena más larga.

No se han obtenido materiales mesoestructurados a partir de geles precursores de zeolita Beta en medio F<sup>-</sup>, con ninguno de los surfactantes utilizados.

En los ensayos realizados con geles precursores de zeolita ZSM-5 en medio F<sup>-</sup> se han obtenido mezcla de material zeolítico y amorfo no mesoestructurado.