

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

**UNIVERSIDAD DE CANTABRIA**



***Trabajo Fin de Grado***

**TRATAMIENTOS ÁCIDOS DE MATERIALES  
NANOPOROSOS SILÍCICOS. ESTUDIODE  
LAS MODIFICACIONES TEXTURALES  
(Acid treatments of silicon nanoporous  
materials. Study of textural modifications)**

Para acceder al Título de

**GRADUADO EN INGENIERÍA EN  
TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES**

**Autor: Esther Gutiérrez Callejo**

**Septiembre - 2015**



<b>TÍTULO</b>	<b>Tratamientos ácidos de materiales nanoporosos silícicos. Estudio de las modificaciones texturales</b>		
<b>AUTOR</b>	<b>Esther Gutiérrez Callejo</b>		
<b>DIRECTOR / PONENTE</b>	<b>Carmen Pesquera /Fernando González</b>		
<b>TITULACIÓN</b>	<i>Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales</i>	<b>FECHA</b>	21/9/15

## **PALABRAS CLAVE**

Materiales nanoporosos silícicos, MCM41, ataque ácido

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Los materiales nanoporosos silícicos tipo MCM-41 poseen unas propiedades texturales muy definidas en la zona mesoporosa. Esto le convierte en un material con potenciales aplicaciones catalíticas, las cuales pueden ser ajustadas mediante la incorporación de diferentes metales tales como el titanio o aluminio, en su esqueleto. Cuando a éstos materiales se les quiere usar como catalizadores o como soportes de catalizadores puede surgir el problema de que tengan una falta de estabilidad en la estructura porosa frente a posibles tratamientos ácidos.

Por ello, el planteamiento del presente trabajo será realizar tratamientos químicos con ácido a distintas concentraciones, temperaturas y tiempos a un material silícico, tipo MCM-41. Posteriormente, comprobar la estabilidad de la estructura porosa de éste tipo de materiales frente a posibles ataques ácidos.

## **DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO**

En el presente trabajo se han sintetizado, modificado y caracterizado nanomateriales tipo MCM-41. Una vez sintetizado el material MCM-41, se modificó para estudiar la estabilidad de su estructura mediante un proceso post-síntesis basado en el tratamiento ácido. Para ello, se han utilizado diferentes variables de trabajo, con el fin de estudiar la posible influencia que tengan dichas variables en la estabilidad de la red del material mesoporoso, por tanto en las propiedades del mismo, tanto desde el punto de vista estructural como textural.



Los distintos productos sintetizados se han caracterizado mediante diferentes técnicas fisicoquímicas. Con objeto de conocer las propiedades estructurales de los mismos se ha utilizado el análisis termogravimétrico y la espectroscopía infrarroja. Asimismo, mediante las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se ha analizado la superficie específica y la porosidad de los mismos, obteniéndose información de los poros generados.

## CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se ha sintetizado un material mesoporoso con una alta superficie específica (977 m<sup>2</sup>/g) y una distribución de poro homogénea con un radio medio de poro de 1.36 nm.
- A partir de los tratamientos ácidos realizados sobre la muestra mesoporosa, MCM41, se puede indicar que:
  - A) Las propiedades estructurales y texturales del material apenas se modifican con las distintas concentraciones de ácido ensayadas a bajas temperaturas (60°C) y bajos tiempos.
  - B) Para tiempos de tratamiento superiores a 24h, alta concentración de ácido y temperatura de la mezcla de ebullición, las propiedades estructurales y texturales de las muestras se modificaron de manera considerable.

## BIBLIOGRAFÍA

1. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Acad. Press, London (1982).
2. K.S.W. Sing, R.A.W. Haul, Pure Appl. Chem. (1985) 57, 604.
3. M. J. Verhoef, P.1. Koyman, J.A. Peters, H. Van Bekkum, Micropor. Mesopor. Mater., (1999) 365.
4. D. Brunel, A. Canvel, F. Fajula, F. Di Renzo, Stud. Surf. Sci. Catal., 97 (1995)173.

# ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	2
1.1	INTRODUCCIÓN.....	2
1.1.1	Síntesis de los MCM-41.....	5
1.1.2	Aplicaciones potenciales de los materiales M41S .....	7
1.2	OBJETIVOS.....	9
2	DESARROLLO.....	10
2.1	METODOLOGÍA .....	10
2.1.1	Reactivos.....	10
2.1.2	Síntesis del material MCM-41 con dos fuentes de silicio .....	10
2.1.3	Tratamiento post-síntesis del MCM41.....	12
2.2	TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	14
2.2.1	Caracterización textural .....	15
2.2.2	Caracterización estructural .....	20
3	RESULTADOS.....	26
3.1	CARACTERIZACIÓN TEXTURAL .....	26
3.1.1	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.....	26
3.1.2	Distribución del tamaño de poro (Método BJH).....	34
3.2	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	40
3.2.1	Análisis termogravimétrico .....	40
3.2.2	Espectroscopía de infrarrojos .....	43
4	CONCLUSIONES.....	47
5	BIBLIOGRAFÍA.....	48

# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 INTRODUCCIÓN

Se puede considerar un sólido poroso aquel compuesto por dos fases: una matriz sólida y en su interior, un sistema de huecos (poros) que pueden o no estar interconectados entre sí. Estos últimos pueden tener geometrías, tamaños y tipologías varias, dependiendo del origen de su formación.

Los sólidos porosos desordenados se encuentran presentes tanto en nuestra vida diaria como en las diferentes ramas de la ciencia y la tecnología. En concreto, éste tipo de materiales están presentes en diversos procesos industriales como adsorbentes, soportes para catalizadores, tamices moleculares, membranas de filtración, espumas, etcétera.

Es por ello que la caracterización de las propiedades estructurales y texturales de los sólidos porosos (superficie específica, cristalinidad, tamaño de poro), y de los procesos que en ellos ocurren tienen un gran interés, tanto científico como económico, llevándose a cabo desde hace décadas su estudio experimental y teórico.

En este sentido, los procesos de transporte y adsorción en el interior del poro están fuertemente influenciados por su dimensión. Por lo tanto, conocer el tamaño de poro en esta clase de sólidos es fundamental para su potencial aplicabilidad.

Una clasificación de los poros de acuerdo a su dimensión transversal fue propuesta originariamente por Dubinin<sup>1</sup> y por Gregg y Sing<sup>2</sup>, y posteriormente adoptada oficialmente por la Internacional Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC<sup>3</sup>). Atendiendo a dicha clasificación los materiales porosos se agrupan en tres categorías:

- Materiales microporosos, se caracterizan por tener un diámetro de poro menor de 20 Å, pertenecientes a este grupo son materiales como la sílice amorfa, geles inorgánicos, materiales cristalinos como las zeolitas (aluminosilicatos)<sup>4</sup>, aluminofosfatos y otros materiales relacionados.
- Materiales mesoporosos, que tienen un rango de diámetro de poro que oscila desde 20 a 500 Å.

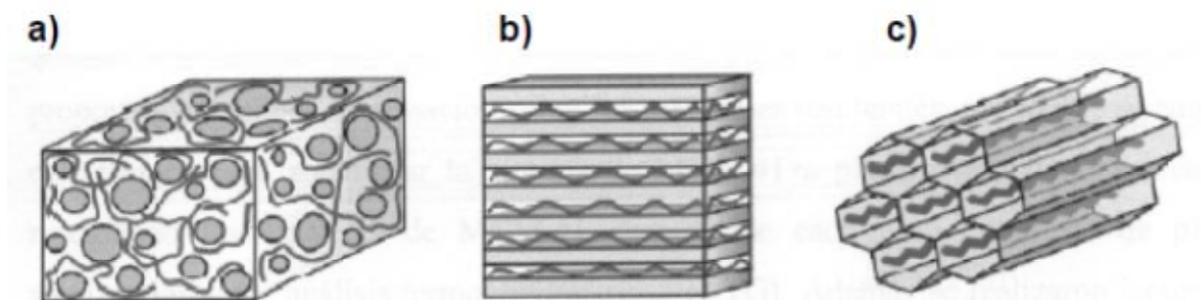
- Materiales macroporosos, que tienen diámetros de poro superiores a los 500 Å.

Dentro del grupo de los materiales microporosos, destacan los materiales zeolíticos, ya que son ampliamente utilizados como catalizadores en las industrias del refino y petroquímica y en la síntesis de compuestos químicos de alto valor añadido. Su comportamiento catalítico se debe a la presencia en estos materiales de centros activos de elevada acidez, que permiten catalizar un gran número de reacciones de gran interés industrial. Poseen una estructura cristalina en la que existen cavidades y canales microporosos, cuyo acceso está limitado por poros cuyo diámetro es siempre inferior a 5 Å, y en la mayoría de los casos no excede de los 15 Å, aunque el tamaño de las cavidades y canales presentes en la estructura de la zeolita y de los materiales zeolíticos es adecuado para transformar o producir moléculas que sean suficientemente pequeñas, es a menudo excesivamente pequeña para realizar la transformación de moléculas voluminosas, que no pueden acceder al interior del sistema microporoso. Esto supone una severa limitación para el empleo de las zeolitas y materiales zeolíticos en numerosos procesos químicos de interés industrial.

Consecuentemente, debido a las restricciones de uso que presentan las zeolitas y los materiales zeolíticos, se hace necesaria la búsqueda de nuevos métodos de síntesis capaces de incrementar el tamaño de poro y al mismo tiempo conservar la estructura cristalina tan beneficiosa de las zeolitas.

La síntesis a principios de los 90 de una nueva familia de materiales mesoporosos o nanoporosos llamados M41S, por Mobil Research and Development Corporation, aumentó las posibilidades de la catálisis heterogénea<sup>5</sup>.

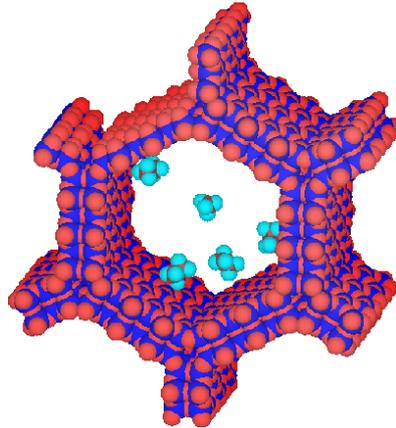
Estos materiales fueron sintetizados empleando agregados moleculares autoensamblados o ensamblados supramoleculares como agentes directores de la estructura. Los miembros más destacados de esta familia son: el MCM-48 con una estructura cúbica y tridimensional, los MCM-50 con una inestable estructura laminar y los MCM-41 con una estructura de poro hexagonal y unidimensional<sup>6</sup> (Ver Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Esquemas de las estructuras de los materiales M41S. a) Estructura del MCM-48, b) estructura del MCM-50, c) estructura del MCM-41.

Siendo el MCM-41 el miembro más destacado de su familia, el cual posee un sistema de poros regular que consiste en una formación hexagonal y unidimensional (Figura 1.2), similar a un panal de abejas. Este es su rasgo más interesante pero no el único, ya que también cabe destacar que: su diámetro de poro varía entre 15 y 100 Å, posee gran superficie específica (mayor de 1500 m<sup>2</sup>/g) y alta estabilidad térmica, así como un volumen específico de poro mayor de 1,3 cm<sup>3</sup>/g. Todo ello le convierte en un material con potenciales aplicaciones catalíticas, las cuales pueden ser ajustadas mediante la incorporación de diferentes metales tales como el titanio o aluminio, en su esqueleto.

Recientemente se ha mostrado que puede sintetizarse MCM-41 de alta calidad ajustando el pH durante la síntesis hidrotérmica<sup>7</sup>. Algunos estudios<sup>8</sup> mostraron que el análisis termogravimétrico de alta resolución (ATG) de las muestras mesoestructuradas proporcionan valiosa información sobre los materiales resultantes, por lo que se emplea esta técnica para supervisar la síntesis de MCM-41 a pH ajustado. Esto se realizó recogiendo las muestras de MCM-41 después de cada paso de ajuste de pH y analizándolas por análisis termogravimétricos (ATG). Además se realizaron isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras calcinadas para determinar la superficie y las propiedades texturales de los materiales resultantes.

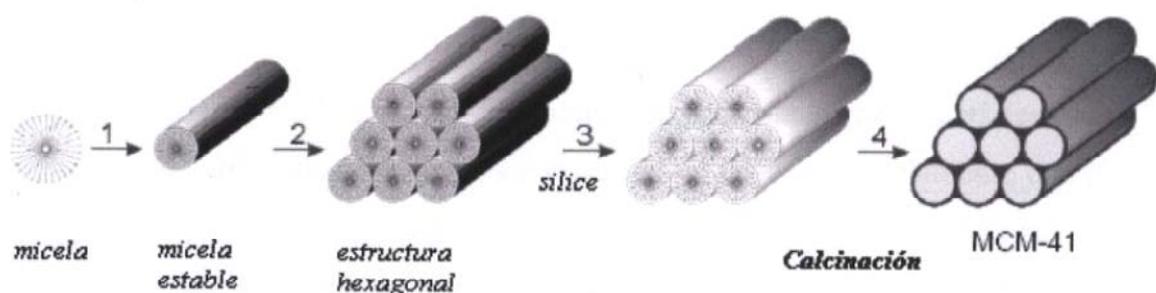


**Figura 1.2.** Estructura hexagonal de un poro de MCM-41.

Su rango de aplicación viene limitado por la inestabilidad de su estructura del poro. Pierden sus propiedades en 3 meses expuestos a temperatura ambiente. El MCM-41 es estable a  $T \leq 1123$  K en aire seco y  $\leq 1073$  K en aire húmedo a baja presión. Se pueden destruir los enlaces Si-O-Si bajo compresión mecánica e hidrólisis mecánica.

### 1.1.1 Síntesis de los MCM-41

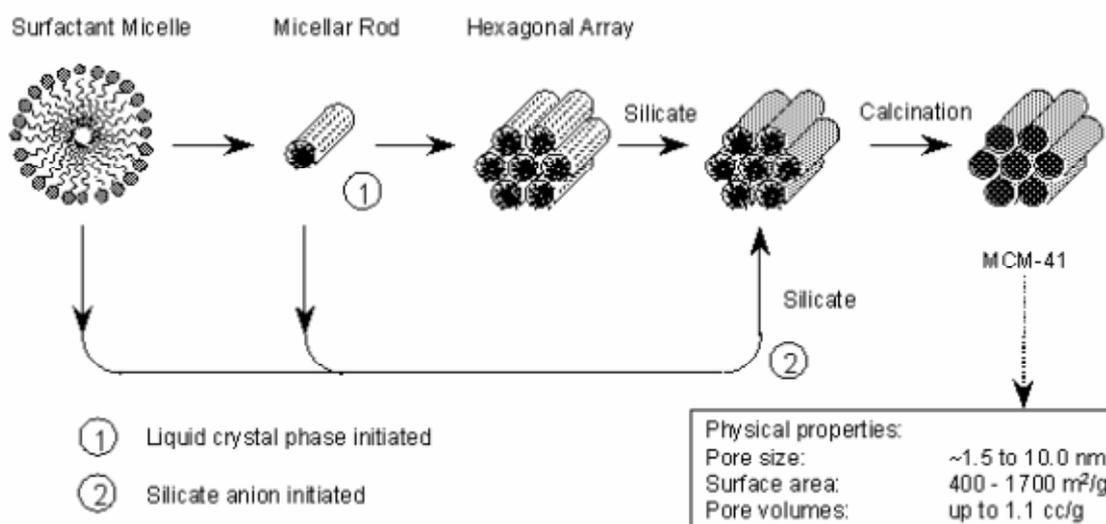
La formación de los materiales mesoporosos MCM-41 se basa en la interacción y posterior ensamblaje de las unidades orgánicas en micelas, las mesoestructuras híbridas orgánica/inorgánica<sup>5</sup> forman geometrías hexagonal, cúbica...donde el agua es sustituida por la fracción orgánica, es decir, las especies de sílice cargadas negativamente interactúan con cationes del surfactante bajo condiciones hidrotérmicas que forman el compuesto mesoestructurado autoensamblado. Después son calcinadas y el esqueleto del silicato o aluminato se obtiene con elevado ordenamiento y un tamaño uniforme de poro (Figura 1.3 y Figura 1.4).



**Figura 1.3.** Proceso de síntesis del material mesoporoso MCM-41.

La mayoría de los compuestos utilizados en la síntesis de M41S son para formar la estructura del material. Para ello se utiliza una fuente de silicio, un disolvente y un catalizador (ácido o base). Los investigadores de la Mobil encontraron que la concentración relativa de las especies presentes en las soluciones de síntesis, tenían una gran importancia en la estructura final de los poros. También demostraron que el diámetro de los poros del MCM-41 aumentaba al aumentar la longitud de la cadena del estructurante encargado de formar el MCM-41. Se descubrió además que el mesitileno era soluble en las micelas, esto hizo a las micelas más voluminosas y los materiales con un diámetro de poro tan grande como 120 Å, aunque algo más irregulares.

Estos materiales exhiben distintas topologías dependiendo del agente estructurante, la composición, el pH y la temperatura en la síntesis de la mezcla. Estos materiales se sintetizan a temperatura ambiente o a reflujo bajo agitación constante o en autoclave de teflón bajo presión utilizando como agente estructurante o temple un hidróxido o haluro cetiltrimetilamonio (CTA-h), este agente debe ser no iónico, polar y con componentes de bajo peso molecular, y como "mineralizador" NaOH o hidróxido de trimetilamonio (TMAOH).



**Figura 1.4.** Esquema de formación de un material mesoporoso MCM-41.

Recientemente se ha descubierto que si se añaden pequeñas cantidades de sales iónicas como sulfatos, fosfatos, cloratos,...etc. en la síntesis de la mezcla precursora se reduce considerablemente la cristalización de microporos (Figura 1.5).

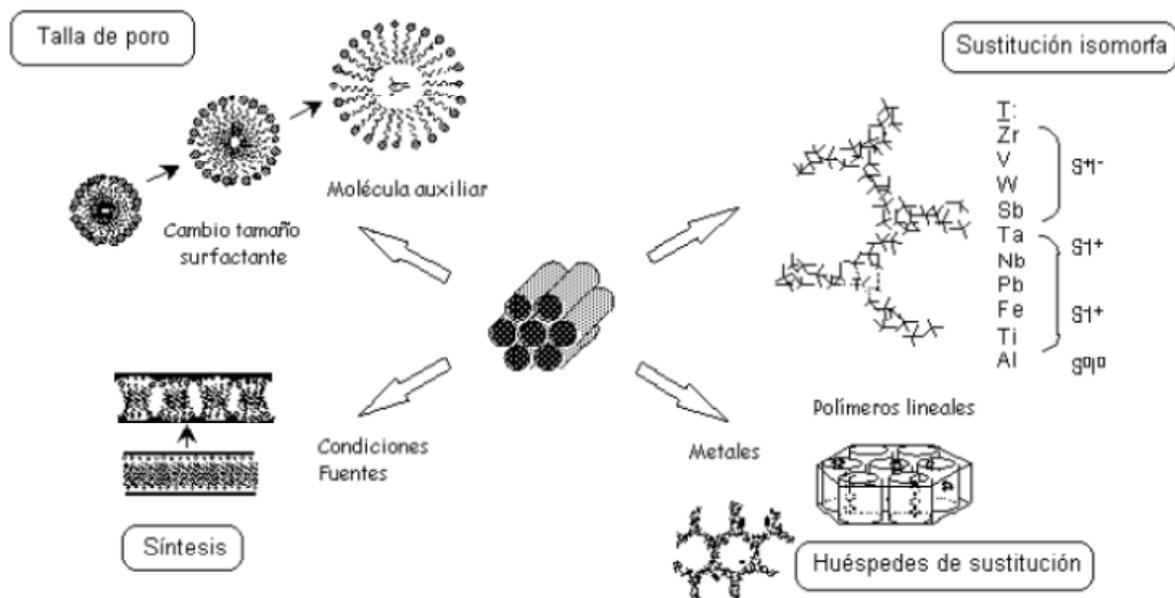


Figura 1.5. Nuevos descubrimientos acerca de los materiales MCM-41.

### 1.1.2 Aplicaciones potenciales de los materiales M41S

- Catálisis ácida:** uno de los principales campos considerados para la aplicación de los materiales M41S es el craqueo catalítico de moléculas grandes, como las provenientes del petróleo y gasolinas.
- Catálisis redox:** las reacciones de oxidación selectiva de parafinas, olefinas y alcoholes han sido satisfactoriamente llevadas a cabo sobre una solución de sílice-titanio, formando el Ti-MCM-4<sup>9</sup>.
- Soportes:** las grandes áreas de superficie de los materiales M41S, hacen a estos materiales muy atractivos como soportes para las fases activas. Las estructuras mesoporosas han sido probadas como soportes para ácidos<sup>10</sup>, bases<sup>11</sup> y metales u óxidos metálicos<sup>12</sup>.
- Films y membranas:** la mayor desventaja que presentan estos materiales para actuar como films o membranas, es que los poros están alineados paralelamente con el sustrato. En las aplicaciones potenciales, como la separación biomolecular de membranas y sensores de moléculas grandes, los poros deberán estar preferiblemente alineados perpendicularmente al sustrato sólido. Una posible solución para este problema es sintetizar un film mesoporoso tridimensional, Tolbert et al<sup>13</sup>.

- e) *Aplicaciones no catalíticas*<sup>14</sup>, dentro de las diversas aplicaciones no catalíticas de estos materiales destacan principalmente tres:
- Empleo de los materiales como soporte cromatográfico, tanto en la cromatografía gaseosa, como en la cromatografía líquida de alta resolución.
  - Eliminación de metales en aguas residuales, y en especial de  $\text{Hg}^{2+}$ .
  - Su aplicación como plantilla de materiales nanotecnológicos.
- f) *Otras aplicaciones*: adsorbentes selectivos de compuestos orgánicos y metales en catálisis heterogénea, catalizadores y soportes de catalizadores.

En el presente trabajo se va a sintetizar, modificar y caracterizar nanomateriales, tipo MCM-41. Una vez sintetizado el material MCM-41, se modificará para estudiar la estabilidad de su estructura mediante un proceso post-síntesis basado en el tratamiento ácido. Para ello, se van a utilizar diferentes variables de trabajo, con el fin de estudiar la posible influencia que tengan dichas variables en la estabilidad de la red del material mesoporoso, por tanto, en las propiedades del mismo, tanto desde el punto de vista estructural como textural.

Los distintos productos sintetizados se caracterizarán mediante diferentes técnicas fisicoquímicas. Con objeto de conocer las propiedades estructurales de los mismos se utilizará el análisis termogravimétrico y la espectroscopía infrarroja. Asimismo, mediante las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se analizará la superficie específica y la porosidad de los mismos, obteniéndose información de los poros generados.

## 1.2 **OBJETIVOS**

En la presente Memoria se pretenden alcanzar los siguientes objetivos:

- Sintetizar y caracterizar el material mesoporoso MCM-41.
- Analizar los cambios texturales producidos en las muestras MCM-41 tratadas con HCl introduciendo como variables de trabajo: concentración, tiempo y temperatura de reacción.
- Comprobar mediante análisis térmico y espectroscopia IR la estabilidad de la estructura de los materiales MCM-41 tratados con HCl en las distintas condiciones de trabajo empleadas.

## 2 DESARROLLO

### 2.1 METODOLOGÍA

#### 2.1.1 Reactivos

Los reactivos que se han utilizado para la síntesis del material mesoporoso en este proyecto han sido los descritos a continuación:

- Sílice ( $\text{SiO}_2$ , 99.8 %, SIGMA)
- Silicato de sodio [ $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , solución acuosa, ( $\text{Na}_2\text{O}$ , 7.5-8.5%,  $\text{SiO}_2$ , 25.5-28.5%) MERCK]
- Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH o  $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$ , 25% en  $\text{H}_2\text{O}$ , FLUKA)
- Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr o  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ , 99% pureza, SIGMA).

#### 2.1.2 Síntesis del material MCM-41 con dos fuentes de silicio

Para llevar a cabo la síntesis de los distintos materiales MCM-41, y partiendo de estudios realizados con anterioridad<sup>15,16</sup>, que han determinado que la síntesis de materiales mesoporosos utilizando dos fuentes de silicio, sílice y silicato sódico, su superficie específica se incrementa al aumentar el contenido de TMAOH de las mismas, independientemente de las condiciones hidrotérmicas empleadas, se va a sintetizar una única muestra a partir de la cual se efectuarán los diferentes estudios de ataques ácidos en procesos post-síntesis.

La muestra que presenta una gran cristalinidad y unas características fisicoquímicas apropiadas que la hace apta para un posterior uso como adsorbente o catalizador, y que se quiere sintetizar posee la siguiente estequiometría:

MUESTRA	ESTEQUIOMETRÍA
MCM-41 con dos fuentes de silicio (MCM41)	$\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{SiO}_3 = 1 / 0.25$

Las relaciones molares empleadas en la síntesis a reflujo<sup>14</sup> de esta muestra serán:

$$\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{SiO}_3 = 1/0.25$$

$$\text{SiO}_2 / \text{TMAOH} = 1/0.1$$

$$\text{SiO}_2 / \text{CTABr} = 1/0.25$$

$$\text{SiO}_2 / \text{H}_2\text{O} = 1/100$$

Una vez realizados los cálculos estequiométricos necesarios para obtener las cantidades requeridas de cada reactivo para proceder a la síntesis del material nanoporoso se opera como a continuación se describe:

En primer lugar se ha de calcular la cantidad exacta de agua desionizada que se va a utilizar en todo el proceso, de esta cantidad se toma un volumen determinado, los cuales se añaden a los gramos necesarios de silicafumed (Sílice) que se han pesado previamente en una balanza, se agita con una varilla de vidrio durante unos instantes hasta conseguir que se forme un gel.

Posteriormente, se añade una cantidad determinada de solución de Silicato Sódico, mediante una pipeta automática para mayor precisión, los cuales se añaden a la disolución anterior y se agita, de esta forma se obtiene un gel en el que están presentes las dos fuentes de silicio: Sílice y Silicato.

A continuación, se añade un volumen de solución de TMAOH a la disolución anterior, mediante una pipeta automática, y se deja agitando durante una hora a temperatura ambiente en un agitador magnético, para que se forme una mezcla homogénea.

Por otra parte, se disuelve una cantidad determinada del reactivo CTABr en un vaso de precipitados con un volumen determinado de agua desionizada y se deja envejecer durante una hora en un agitador magnético y a temperatura ambiente.

El resto de agua desionizada sobrante se emplea para lavar los restos y no dejar sólido en el material de vidrio utilizado.

Transcurrida una hora, se mezclan las dos disoluciones, la de Sílice y la de CTABr, y se añade el agua sobrante. Se agita la disolución resultante durante cinco minutos en el agitador magnético para que se homogenice. Dicha mezcla se pone sobre una placa calefactor-agitadora, donde será sometida a un tratamiento térmico a reflujo con agitación constante durante 48 horas y a presión atmosférica. Para evitar que la

disolución se evapora, ésta será conectada a un refrigerante por el que circula agua fría por el exterior.

Pasadas las 48 horas de agitación de la disolución se realiza una filtración a vacío en un embudo Büchner, con dos papeles de filtro en un kitasato, obteniendo todo el sólido. Seguidamente, se lava el sólido con agua desionizada y se filtra hasta que el sólido quede seco.

Finalmente se pone el sólido a secar en una estufa a 60°C durante unas 12 horas. Transcurrido este tiempo se extrae de la estufa y se pulveriza el sólido en un mortero de ágata. Se separa una pequeña muestra de sólido sin calcinar para proceder a su caracterización estructural. El resto de la muestra se coloca en una cápsula de cerámica que se introduce en una mufla, previamente programada para alcanzar los 550°C con incremento de temperatura de 2.5°C, durante seis horas para proceder a la calcinación del sólido, en esta etapa se consigue la eliminación de la materia orgánica, obteniendo así el material mesoporoso MCM-41, que se va a denominar a lo largo del trabajo como: MCM41.

### **2.1.3 Tratamiento post-síntesis del MCM41**

En el presente proyecto se han ensayado ataques ácidos con ácido clorhídrico a distintas concentraciones, a distintas temperaturas y con diferentes tiempos de reacción.

Reactivo utilizado: ácido clorhídrico (HCl, 37 %, 1.19 g/mL, MERCK).

#### **Tratamiento post-síntesis con HCl a 60°C 2 horas**

La proporción cantidad de sólido / volumen de disolución utilizada en este proceso es de 0,5 g de sólido mesoporoso MCM41 / 50 mL de disolución de HCl a distintas concentraciones. Se han sintetizado muestras por tratamiento post-síntesis con disoluciones de ácido clorhídrico 1M, 2M y 3M.

Para llevar a cabo este tratamiento post-síntesis se han pesado 0,5g de muestra (secada previamente en estufa durante una noche para eliminar la humedad que la muestra pudiera contener).

Por otro lado, se preparan 50 mL de la disolución de HCl a emplear en un matraz aforado.

Tras mezclar el sólido y la disolución en un matraz aforado de fondo redondo de dos bocas, se coloca el matraz sobre una placa calefactora, se conecta el refrigerante en la boca superior del matraz y se coloca el termopar en la otra boca. Se deja agitar la disolución durante un tiempo de dos horas, iniciándose el cronómetro justo cuando el termopar alcance la temperatura deseada. Se agita a 700 r.p.m., a una temperatura constante de 60°C mantenida por medio de un termostato, y a presión atmosférica (Figura 2.1).



**Figura 2.1.** Esquema del tratamiento ácido post-síntesis a 60°C del material MCM41.

Transcurridas las dos horas de agitación constante se deja enfriar la muestra y se procede al lavado para eliminar el ácido clorhídrico y los cloruros. Para ello se reparte la muestra en dos tubos de la centrifugadora y se añade agua desionizada hasta completar 50 mL en cada tubo. Se centrifuga y se retira el agua de la parte superior de cada tubo. Se añade nuevamente agua desionizada hasta completar los 50 mL y se repite la operación. Después de cada lavado con agua desionizada, se mide la conductividad del agua retirada. Cuando esta agua retirada tiene una conductividad menor de 30  $\mu\text{S}/\text{cm}$  se considera que se han eliminado los cloruros y finaliza el lavado, dejándose la muestra en la estufa para secar.

Las muestras obtenidas mediante el proceso anteriormente descrito se van a denominar a lo largo del presente trabajo: 1M 60°C 2h, 2M 60°C 2h y 3M 60°C 2h.

### **Tratamiento post-síntesis con HCl a reflujo 2 horas**

Para llevar a cabo la síntesis de estas muestras se ha procedido como en el caso anterior, utilizando las mismas concentraciones de HCl (1M, 2M y 3M) pero, variando la temperatura del tratamiento que, en este caso ha sido a reflujo.

Por este motivo, el matraz aforado de fondo redondo que se ha utilizado es de una boca. (Figura 2.2).



**Figura 2.2.** Esquema del tratamiento ácido post-síntesis a reflujo del material MCM41.

Las muestras obtenidas mediante el proceso anteriormente descrito se van a denominar a lo largo del presente trabajo: 1M R-2h, 2M R-2h y 3M R-2h.

### **Tratamiento post-síntesis con HCl 24 y 48 horas**

Para llevar a cabo la síntesis de estas muestras se ha procedido como en el caso anterior (temperatura del tratamiento a reflujo) con una concentración 3M y con un tiempo de reacción de 24 y 48 horas.

Las muestras obtenidas mediante estas condiciones se van a denominar a lo largo del presente trabajo: 3M R-24h y 3M R-48h.

## **2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

Para la caracterización de los materiales se han utilizado las siguientes técnicas analíticas:

- Adsorción-desorción de Nitrógeno
- Análisis termogravimétrico
- Espectroscopía de infrarrojos.

## **2.2.1 Caracterización textural**

### **Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno**

La isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> está basada en el estudio de las cantidades de gas que son adsorbidas por un sólido, en función de la presión relativa del gas en contacto, a temperatura constante.

La curva característica de estas medidas, de cantidad de volumen de gas adsorbido por el sólido, es la isoterma de adsorción, la cual puede obtenerse por aplicación de distintos métodos.

Basando su análisis a la temperatura normal de saturación del gas Nitrógeno (77K), sobre la superficie de un sólido, se procede a la caracterización de la estructura porosa y superficial de los distintos materiales<sup>2</sup>.

El método volumétrico estático es el usado normalmente en el que se mide el volumen de gas adsorbido en la muestra cuando se produce una disminución de la presión en la fase gaseosa. Se introduce una cantidad conocida de gas puro en un volumen cerrado que contiene el adsorbente (muestra), manteniendo una temperatura constante, a medida que la adsorción progresa, la presión en el volumen cerrado va disminuyendo hasta que se establece el equilibrio.

La cantidad del gas adsorbida a la presión de equilibrio, viene dada por la diferencia existente entre la cantidad de gas introducida y la cantidad de gas requerida para llenar el espacio alrededor del material adsorbente, es decir, el volumen muerto, a la presión de equilibrio.

La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante la introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y con la aplicación de las leyes de los gases.

El volumen muerto se conoce con precisión por admisión de un gas cuya adsorción es despreciable, como es el caso del Helio.

Antes de la determinación de una isoterma de adsorción es necesario desgasificar la muestra, es decir, eliminar todas las especies fisisorbidas de la superficie de la misma.

Una vez alcanzadas, mediante adsorciones sucesivas de gas, presiones relativas próximas a la unidad, es posible determinar la cantidad de adsorbato que permanece retenido para valores decrecientes de  $P/P_0$ . La curva resultante es la isoterma de desorción. Ambas curvas, desorción y adsorción, no tienen por qué coincidir en todo el rango de presiones relativas. La diferencia entre una y otra se conoce como curva de histéresis.

Para un tipo de sólido la forma de la isoterma y del ciclo de histéresis están determinados 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.

#### *Área superficial:*

Para su medida, la IUPAC recomienda la utilización del método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET<sup>17</sup>).

Los autores propusieron un método de análisis e interpretación de resultados basados en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a las de condensación de los mismos.

Este método se basa en las siguientes premisas:

- Los experimentos deben realizarse de manera que la quimisorción no sea relevante.
- El mecanismo de adsorción es interpretado suponiendo que la superficie del sólido es completamente homogénea (ecuación tipo Langmuir).
- El estado físico de las moléculas adsorbidas se identifica con el estado líquido, y de los datos en este estado se obtienen los parámetros que se emplearán en el método.
- El calor de adsorción de la segunda capa es menor que el calor de adsorción de la primera capa e igual que el de las sucesivas capas.
- Se desprecia la interacción lateral entre los adsorbatos en direcciones paralelas a la superficie.

En la mayor parte de los casos reales no se cumplen estas condiciones. Sin embargo, la teoría se ha revelado útil incluso para estos casos, permitiendo datos reproducibles.

Mediante consideraciones cinéticas bajo las suposiciones anteriores se obtiene la ecuación BET:

$$\frac{P}{V_{ads} \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde:

'P' es la presión parcial del gas que se absorbe.

'P<sub>0</sub>' es la tensión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción.

'V<sub>m</sub>' es el volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa.

'C' es la constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato.

'V<sub>ads</sub>' es el volumen de gas adsorbido a la presión 'P'.

Utilizando los datos experimentales correspondientes a la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de  $\frac{P}{V_{ads} \cdot (P_0 - P)}$  frente a  $\frac{P}{P_0}$  será una línea recta según la Ecuación 2.1. En esa recta, a partir de la pendiente y de la ordenada al origen se pueden calcular 'C' y 'V<sub>m</sub>'.

En la práctica, esta linealidad se presenta para un determinado intervalo de valores de  $\frac{P}{P_0}$ . Gregg y Sing<sup>2</sup> muestran distintas condiciones en que se cumple esta relación lineal para diversos sistemas. La representación de los datos experimentales indica, en cada caso, el intervalo de  $\frac{P}{P_0}$  adecuado para la aplicación de la ecuación BET.

Una vez conocido el volumen de la monocapa, la superficie específica viene dada por:

$$S_g = \frac{V_m \cdot N \cdot A_m}{M_g} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde:

'N' es el número de Avogadro.

'V<sub>m</sub>' es el volumen molar.

'M<sub>g</sub>' es el peso de la muestra de adsorbente empleado.

' $A_m$ ' es la superficie ocupada por la molécula adsorbida, que se puede calcular asimilando el estado adsorbido al estado líquido. Para el caso del  $N_2$ , a la temperatura de condensación (-196 °C) se admite 0.162 nm<sup>2</sup> (IUPAC).

#### *Distribución del tamaño de poros:*

En el presente Trabajo se va a realizar el estudio de la microporosidad y la mesoporosidad de las muestras. Para ello vamos a presentar la clasificación que realiza la IUPAC, de la porosidad en función del tamaño de poro.

- Microporos: menor de 2 nm.
- Mesoporos: entre 2 y 50 nm.
- Macroporos: mayor de 50 nm.

En este Proyecto se han utilizado el método BJH<sup>18</sup> (Barret, Joyner, Halenda) para poder determinar la distribución del tamaño de poro en el rango mesoporoso.

#### *Mesoporosidad:*

El método BJH utiliza los valores del espesor de la multicapa de Harkins y Jura. Se ha aplicado el método BJH a los datos de la rama de adsorción de las isothermas, para estudiar el volumen acumulado y la distribución del tamaño de poro de las distintas muestras sintetizadas.

#### *Condiciones de trabajo:*

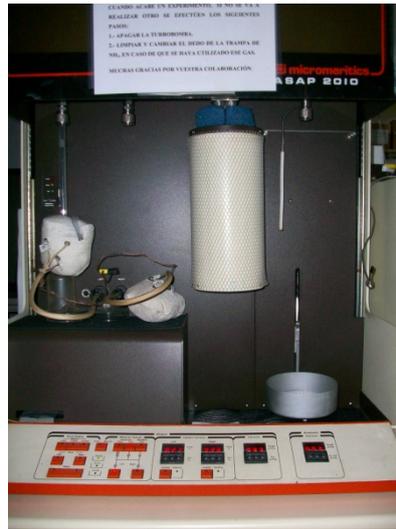
Las muestras de aproximadamente 0.3 gramos se desgasificaron con anterioridad a 140°C durante aproximadamente 18 horas, hasta llegar a completar el proceso, con una presión final del orden de 10<sup>-3</sup> mmHg.

El análisis fue realizado en un portamuestras de vidrio a temperatura del Nitrógeno líquido, -196°C (77 K).

Se escogió una tabla de presiones adecuadas para la toma de datos haciendo un estudio previo, tanto para la adsorción como para la desorción. De los primeros datos, a presiones relativas inferiores a 0.2, se obtuvo la superficie específica (Ecuación 2.2), tomando como referencia la superficie transversal de la molécula de  $N_2$  (0.162 nm<sup>2</sup>) y aplicando la ecuación BET (Ecuación 2.1).

*Equipo de trabajo:*

Para realizar el análisis de las muestras se ha utilizado un equipo volumétrico de adsorción – desorción de Nitrógeno, de la marca Micromeritics ASAP-2000 (Figura 2.3) con las principales características:



**Figura 2.3.** Equipo volumétrico de adsorción – desorción.

- Medidas de presión:
  - Rango: de 0 a 950 mmHg.
  - Relación de presiones ( $\frac{P}{P_0}$ ) mínima: 0.00007.
  - Resolución de N<sub>2</sub>: 0.052 mmHg.
  - Precisión del transductor: ± 0.1% en lectura a escala total.
- Sistema de vacío:
  - Bombas rotatorias: dos bombas de tipo Edwards independientes para realizar la desgasificación y el análisis.
  - Vacío alcanzado: 5·10<sup>-4</sup> mmHg.
- Sistema de desgasificación:
  - Rango de temperatura: desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 350°C.
  - Selección: digital, con incrementos de 1°C.
  - Precisión: ± 10°C.
  - Gas de llenado: Nitrógeno.

- Sistema de Nitrógeno:
  - Capacidad: Dewar de 1.9 litros que mantiene su nivel para el análisis durante aproximadamente 60 horas sin necesitar reposición.

La incorporación de datos de la muestra y de las condiciones de análisis es controlada por un ordenador con el paquete informático de Micromeritics ASAP-2010, bajo Windows 3.1.

## **2.2.2 Caracterización estructural**

### **Análisis termogravimétrico**

El objetivo fundamental de esta técnica consiste en estudiar los procesos físico-químicos que tienen lugar en un material cuando éste se calienta. En este proceso se mide el porcentaje de peso perdido por la muestra en el mismo. Junto a la curva ATG se suele representar su derivada (DTG).

Es una técnica ampliamente utilizada en el campo de los materiales y en concreto, para el estudio de los materiales MCM41. Éstos, dependiendo de cuál sea su estructura cristalina, pierden el agua y la materia orgánica que contienen a distintas temperaturas y en diferentes cantidades.

Dicha técnica consiste en someter a la muestra a una secuencia térmica, que en la mayoría de los casos es de calentamiento a una cierta velocidad, y medir los cambios que esta secuencia produce en determinados parámetros. Los datos son normalmente presentados como una función de la temperatura o del tiempo de análisis.

#### *Condiciones de trabajo:*

Para realizar el análisis termogravimétrico se debe colocar la muestra en una microbalanza, la cual está introducida en un horno de alta precisión.

Se trabaja con cantidades de muestra de unos 25 mg y con un rango de temperaturas desde los 30°C hasta los 900°C aproximadamente, bajo atmósfera de aire. La velocidad de calentamiento es de 10°C/min y el flujo de aire de 20 cm<sup>3</sup>/min.

### *Equipo de trabajo:*

El equipo TG-DSC termogravimétrico utilizado es un SETARAM, cuyo rango de temperatura abarca desde la temperatura ambiente hasta los 1500°C. Es un equipo modular que incluye la posibilidad de utilizar simultáneamente diferentes tipos de técnicas basadas en el análisis térmico (ATG y CDB) y sus principales características son:

- Permite una velocidad de calentamiento entre 0 y 99,99°C/min.
- Posee una sensibilidad de 0,1 µg.
- Permite realizar medidas en un régimen dinámico de flujo de gases.
- Consta de un sistema de vacío primario.
- Posibilidad de elección de diferentes tipos de atmósferas durante el análisis:
  - Atmósferas inertes : N<sub>2</sub>, Ar o He
  - Atmósferas reactivas: O<sub>2</sub> o aire.



**Figura 2.4.** Equipo termogravimétrico.

### **Espectroscopía de infrarrojos**

Los métodos espectroscópicos se basan en la absorción o emisión de radiación por una molécula (o grupo funcional químico de un material dado) mediante el caso de un nivel cuántico bajo a otro superior (absorción), o viceversa (emisión), cuando es ubicado ante un campo electromagnético.

La diferencia de energía entre estos estados cuánticos está dada por:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde  $h$  es la constante de Planck, igual a  $6,63 \times 10^{-27}$  ergios/seg y  $\nu$  es la frecuencia de la radiación incidente, a la cual se produce la absorción (si  $\Delta E < 0$ ). Por tanto la energía de la radiación incidente tiene que ser  $E_i = h\nu$ , para que se produzca este salto cuántico en energía.

Para una determinada molécula, cuando la energía es  $E_i$  (en conjunto con ciertas reglas de selección mecánico-cuántica) se puede obtener un espectro único para dicha molécula. Este espectro es generalmente representado por el porcentaje de la intensidad de la radiación absorbida o transmitida en función de la frecuencia y los picos aparecen cuando se satisface la ecuación 2.3.

Generalmente, para señalar posiciones en un espectro se utiliza el número de onda en  $\text{cm}^{-1}$  y definido por la ecuación 2.4:

$$n = 1/\lambda \quad \text{Ecuación 2.4}$$

en la región del infrarrojo -IR- ( $5000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ ), los estados de excitación que se producen son de vibración-rotación, que se refieren a las deformaciones que se producen en los enlaces de los átomos en la molécula-estudio.

Las diferentes combinaciones de masas atómicas y energía de enlace constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética. Además los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula producen absorción característica a diferentes números de onda. Por lo tanto, con radiación en el rango IR (espectroscopía IR), se pueden determinar grupos funcionales químicos en una determinada muestra, comparando las frecuencias de vibración obtenidas con las conocidas en bibliografía.

La espectroscopía IR es una técnica aplicada desde varias décadas atrás pero su gran auge se presenta desde 1975, cuando aparecen en el mercado los espectrómetros con Transformada de Fourier. Un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (IR-TF) consta de tres componentes básicos: una fuente, un interferómetro de Michelson y un detector. Básicamente, el principio de funcionamiento es el siguiente:

Un barrido en IR-TF es un desplazamiento mecánico completo (ida y vuelta) de un espejo móvil de velocidad constante. La fuente de infrarrojo, de banda ancha (entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  en número de onda), emite radiación sobre el interferómetro. El haz emitido se divide en dos ramas de igual intensidad, una a través de un espejo fijo y otra a través del móvil que luego se recombinan para incidir sobre la muestra y de allí al detector, en el caso en que la muestra se interponga al detector. El espejo móvil varía el camino óptico de la radiación y, para ciertas diferencias de camino, aparecen interferencia constructivas o destructivas en la recombinación de los rayos, dando un interferograma o espectro en el tiempo (donde el tiempo está referido a la posición del espejo). En el caso de no interponer una muestra, el interferograma da la intensidad de la radiación emitida en función del tiempo para todo el rango de frecuencias de la radiación.

Si la intensidad de la radiación es policromática ( $B(\nu)$ )(Ecuación 2.5), puede ser representada en función del tiempo por la transformada de Fourier donde  $\nu$  es la frecuencia de la radiación:

$$I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu)e^{2\pi i\nu t} d\nu \quad \text{Ecuación 2.5}$$

su transformada inversa es:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)e^{-2\pi i\nu t} dt \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Por lo que la transformada de Fourier (Ecuación 2.6) del interferograma ( $I(t)$ ) da el espectro infrarrojo, que es la intensidad de la radiación en función de la frecuencia.

Cuando la radiación incide sobre la muestra, parte de ella se transmite, parte se absorbe y parte se refleja. El porcentaje de radiación transmitida para cada frecuencia está dada por

$$\%T = 100 \left( \frac{I_M}{I_0} \right)_\nu$$

Donde  $I_M$  es la intensidad detectada a través de la muestra  $I_0$  es la intensidad de la radiación sin muestra. Se puede representar así el %T en función de  $\nu$ , obteniendo el espectro en estudio (espectroscopía de transmisión).

### *Condiciones de trabajo*

Para el estudio de los grupos funcionales presentes en las distintas muestras se prepara una pastilla de cada una de ellas, siendo introducidas posteriormente en un portamuestras para realizar el correspondiente espectro de IR.

La técnica consiste en preparar pastillas de KBr, el cual es transparente a la radiación IR, con un bajo porcentaje de la muestra a analizar. Para obtener dichas pastillas se introduce el KBr mezclado con un porcentaje de muestra dentro de la matriz de un troquel. Para una concentración del 0,5%.

El primer paso es poner en la estufa a 90°C una cantidad de KBr y dejarlo, al menos, 24 horas. A continuación, se pesa en una balanza analítica en un vidrio de reloj la cantidad exacta de KBr y de la muestra y se pulveriza en un mortero de Ágata hasta obtener una mezcla homogénea.

Es importante tener en cuenta la presión que será necesaria aplicar. En este caso, la presión ha sido en torno a 5 toneladas durante 5 minutos.

### *Equipo de trabajo*

El equipo que se utiliza para hacer pastillas de KBr está formado por una prensa hidráulica que puede alcanzar un máximo de 25 toneladas y un troquel cuya matriz tiene un diámetro de 13 mm.

El equipo infrarrojo utilizado es de la casa comercial JASCO, modelo IRTF-4200 con las siguientes características:

- Intervalo: 4000-400  $\text{cm}^{-1}$
- Resolución: 4  $\text{cm}^{-1}$
- Número de barridos: 64
- Velocidad de barrido: 2 mm/s.



**Figura 2.5.** Equipo de IR.

## 3 RESULTADOS

### 3.1 CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

El estudio textural de los materiales nanoporosos tipo MCM41 es de gran importancia ya que tienen una gran aplicación como adsorbentes y catalizadores. Estos usos se encuentran relacionados con su capacidad de adsorción y por ello, es necesario conocer su superficie y porosidad.

A continuación, se procederá a la caracterización textural de la muestra MCM41 de partida sintetizada y de las muestras posteriormente sometidas a distintos tratamientos ácidos, para lo cual es necesario determinar e interpretar los parámetros texturales.

#### 3.1.1 **Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno**

La isoterma de adsorción de nitrógeno está basada en el estudio de las cantidades de gas que son adsorbidas por un sólido, en función de la presión relativa del gas en contacto, a temperatura constante.

En el poro el mecanismo de adsorción de nitrógeno es el siguiente: la pared del poro irá adsorbiendo moléculas de nitrógeno en sucesivas capas hasta que las capas de lados opuestos se encuentran tan próximas entre sí que se solapan, momento en el que el gas condensa y el poro se ha completado. A medida que aumenta  $P/P_0$  el poro adsorbe una nueva capa si es que aún no ha terminado de completarse. Luego, cuanto mayor sea el diámetro de poro, más capas de nitrógeno podrá contener y por tanto mayor será la  $P/P_0$  a la que adsorbe (mayores presiones relativas suponen un mayor diámetro de poro).

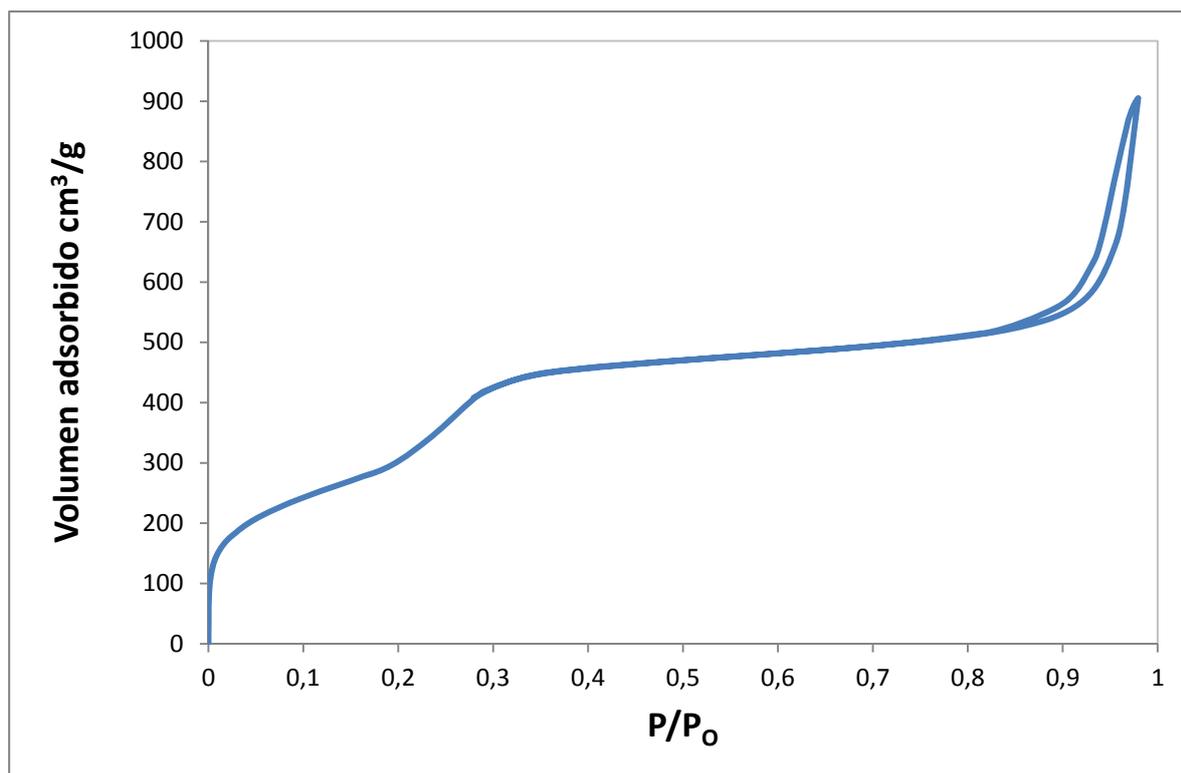
La curva característica de las medidas de cantidad de gas adsorbido es la isoterma de adsorción, curva que presentará dos saltos: un primer salto que se desarrolla entre un rango de presiones relativas denominado  $(P/P_0)_{\text{salto}}$ , y un segundo salto el cual comienza en un valor de  $P$  relativa denominado  $(P/P_0)_{\text{cc}}$  (presión relativa de condensación).

La zona de los mesoporos se considera a partir de  $P/P_0 = 0.15$ , luego el primer salto en las isotermas de las muestras del presente trabajo, que como a continuación

veremos tiene lugar en torno a valores de  $P/P_0$  mayores de 0.15, corresponde a la zona mesoporosa.

### Muestra MCM41

En la Figura 3.1 se representa la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del material de partida, MCM41.



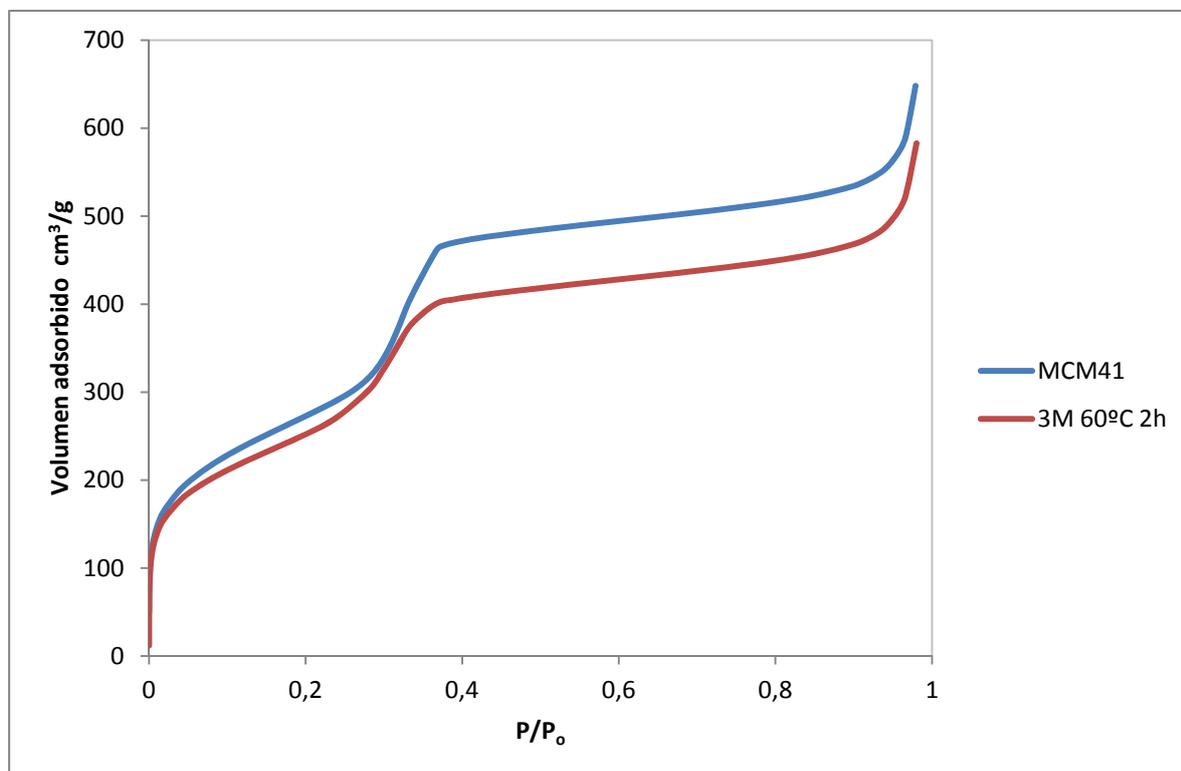
**Figura 3.1.** Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno del MCM41.

En dicha Figura 3.1 se observa que la curva de adsorción y de desorción coincide prácticamente en todo el rango de presiones relativas de trabajo, a excepción de un pequeño bucle de histéresis que aparece en la zona de altas presiones relativas. Por este motivo, en las demás isothermas que se van a representar en el presente trabajo no se ha trazado la curva de desorción por no aportar ninguna información de interés.

Por otra parte, se observa en la Figura 3.1 que el salto que se produce en el volumen adsorbido de gas nitrógeno tiene lugar para un intervalo de presión relativa de (0.27-0.37) para la muestra MCM41 de partida.

**Muestras: MCM41 y 3M 60°C 2h**

En la Figura 3.2 se representan las isotermas de adsorción de nitrógeno del material de partida, MCM41 y de la muestra 3M 60°C 2h.



**Figura 3.2.** Isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras MCM41 y 3M 60°C 2h.

Al comparar las isotermas de la muestra de MCM41 sin tratar con la muestra tratada con HCl 3 M a 60°C (Figura 3.2), se observa una forma similar en las curvas. El volumen adsorbido por la muestra tratada con ácido es un poco menor. Además, el primer salto de volumen adsorbido es similar en las dos muestras.

En la tabla 3.1 se recogen los parámetros texturales obtenidos a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno para las muestras MCM41 y 3M 60°C 2h.

Estos parámetros texturales consisten en:

$S_{BET}$  : representa la superficie específica en  $m^2/g$ .

$V_{ads}$  : representa el volumen adsorbido de nitrógeno en estado líquido a la presión relativa de 0.98.

$(P/P_o)_{salto}$  : es el intervalo de presión relativa a la cual se produce la primera gran adsorción de nitrógeno. En este intervalo tiene lugar la primera condensación de mesoporos y por ello, se produce un gran aumento de volumen. Este aumento de volumen de nitrógeno adsorbido en unas muestras se va a producir de forma brusca y en otras suavemente.

En ellos se comprueba que la superficie específica ha disminuido menos de un 10%, y que el intervalo de presiones relativas del primer salto brusco de adsorción correspondiente al rango de mesoporos es muy parecido.

**Tabla 3.1.** Parámetros texturales de las muestras: MCM41 y 3M 60°C 2h.

Muestra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{ads}$ (cc/g)	$(P/P_o)_{salto}$
MCM41	977	1.01	0.27-0.37
3M 60°C 2h	897	0.91	0.23-0.36

A continuación se presenta la tabla 3.2 que recoge otros parámetros texturales obtenidos también a partir de las isotermas, los cuales consisten en:

$V_{cc}$ : representa el volumen adsorbido de nitrógeno líquido (cc/g) sólo que esta vez medido a la presión relativa de condensación, es decir, presión relativa a la que ocurre el segundo salto a  $P/P_o$  altas, es decir, antes del llenado de los macroporos o huecos interparticulares (se toma  $(P/P_o)_{cc}$  aproximadamente 0,90)

$R_p$ : representa el radio medio de poro medido en nm. Considerando que los poros tienen geometría cilíndrica se puede calcular el radio medio de poro a partir de la siguiente expresión:

$$R_p = 2 \cdot (V_{cc}) / S_{BET}$$

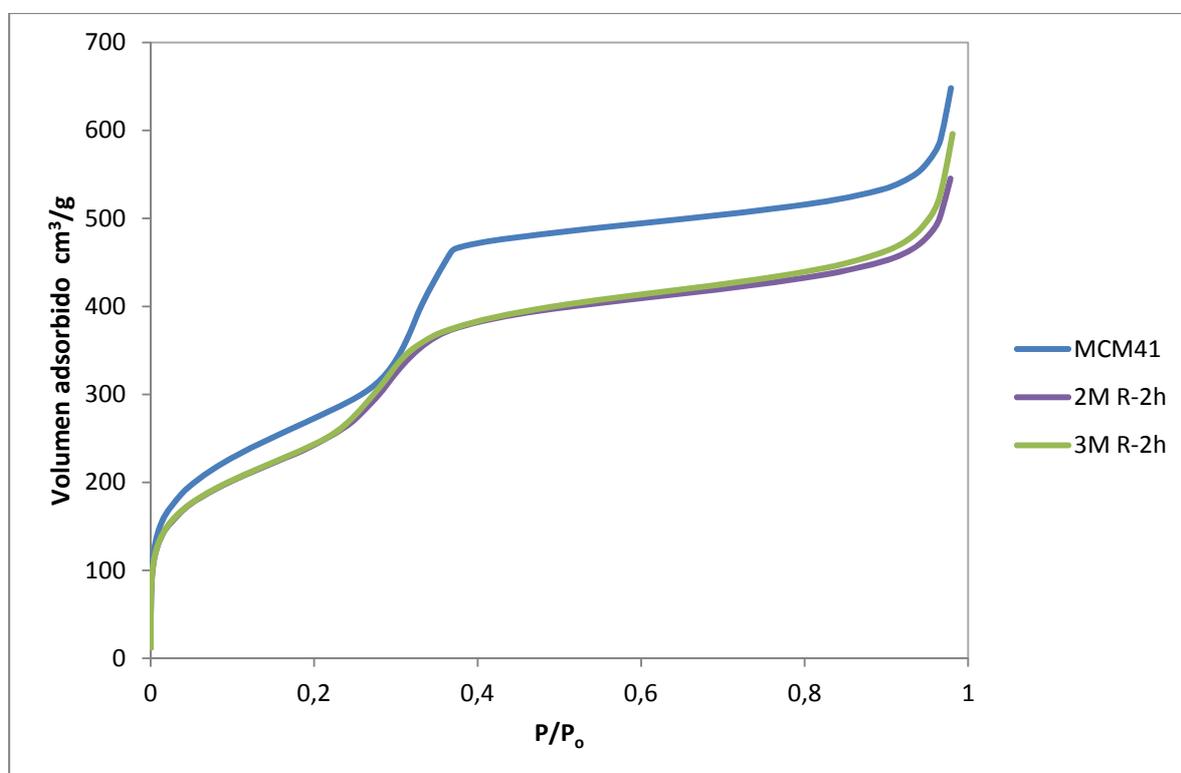
**Tabla 3.2.** *Parámetros texturales de las muestras: MCM41 y 3M 60°C 2h.*

Muestra	V <sub>cc</sub> (cc/g)	R <sub>p</sub> (nm)
MCM41	0.83	1.70
3M 60°C 2h	0.73	1.63

A la vista de estos resultados obtenidos para la muestra 3M 60°C 2h, las muestras de MCM41 tratadas con HCl 1M y 2 M a 60°C durante 2 horas no se analizaron por considerarse que el ataque ácido sería mínimo.

#### **Muestras: MCM41, 2M R-2h y 3M R-2h**

En la Figura 3.3 están representadas las isotermas de adsorción de nitrógeno del material de partida, MCM41 y de las muestras 2M R-2h y 3M R-2h.



**Figura 3.3.** Isotermas de adsorción de nitrógeno de la muestra MCM41 y 2M R-2h y 3M R-2h.

En la Figura 3.3 se observa que la isoterma de la muestra de partida MCM41 y de las dos muestras tratadas a reflujo durante 2h a diferentes concentraciones (2 y 3M) son muy similares en cuanto a forma. Si bien en este tratamiento se observa un menor volumen adsorbido para las muestras tratadas con ácido que, cuando el tratamiento ácido se realizó a 60°C. El salto producido en la adsorción de Nitrógeno se encuentra ligeramente desplazado hacia la izquierda y es menos pronunciado para ambas muestras tratadas, lo que indica que tienen un menor tamaño de poro, pero con muy poca diferencia con respecto al de la muestra MCM41 de partida.

También se puede observar en la Figura 3.3 que para todas las muestras se produce otro aumento de adsorción de nitrógeno a presiones relativas altas, esto es debido a que estos materiales presentan un tamaño de poro más grande en la zona de macroporos.

En la tabla 3.3 se reflejan los parámetros texturales obtenidos a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno para las muestras MCM41 y 2M R-2h y 3M R-2h.

**Tabla 3.3.** Parámetros texturales de las muestras: MCM41 y 2M R-2h y 3M R-2h.

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{ads}}$ (CC/g)	$(P/P_o)_{\text{salto}}$
MCM41	977	1.01	0.27-0.37
2M R-2h	882	0.85	0.19-0.34
3M R-2h	888	0.93	0.24-0.35

En la tabla 3.3 se observa que la muestra de partida MCM41 es la que presenta mayor superficie específica BET, este valor es menor para las muestras tratadas con ácido a reflujo por lo que, su capacidad de adsorción de gases será algo menor.

De forma paralela, también se puede apreciar que el volumen adsorbido por cada una de las muestras tratadas con ácido a reflujo es algo menor que el de la muestra de partida y, que el radio medio de poro es algo menor en las dos muestras.

**Tabla 3.4.** Parámetros texturales de las muestras: MCM41 y 2M R-2h y 3M R-2h.

<b>Muestra</b>	<b>V<sub>cc</sub> (cc/g)</b>	<b>R<sub>p</sub> (nm)</b>
MCM41	0.83	1.70
2M R-2h	0.70	1.60
3M R-2h	0.72	1.63

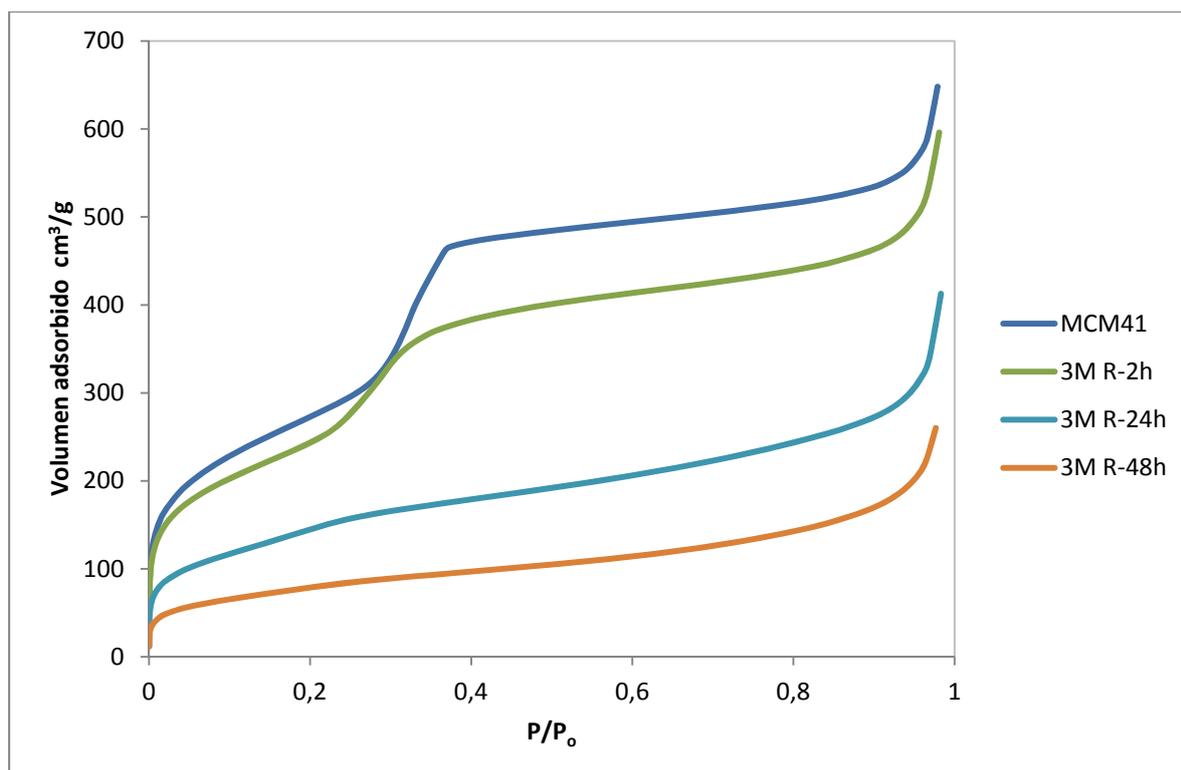
A partir de los parámetros texturales obtenidos de las muestras 2M R-2h y 3M R-2h (Tabla 3.4) se aprecia que el tratamiento a reflujo durante dos horas prácticamente no modifica los valores.

#### **Muestras: MCM41, 3M R-24h y 3M R-48h**

Dado que la muestra tratada a reflujo con HCl 3 M durante 2 horas es la que ha mostrado mayor variación en los parámetros texturales, se sintetizaron dos nuevas muestras tratadas con HCl 3 M a reflujo durante mayor tiempo: a 24 horas y 48 horas.

En la Figura 3.4 se representan las isotermas de adsorción de nitrógeno del material de partida, MCM41 y de las muestras 3M R-2h, 3M R-24h y 3M R48h.

En las isotermas de las muestras tratadas con ácido 3M a reflujo a mayor tiempo (Figura 3.4) se observa claramente que la forma de la isoterma ha cambiado y que se produce un menor volumen adsorbido a mayor tiempo de ataque ácido. En las isotermas de las muestras tratadas durante 24 y 48 horas desaparece el salto de adsorción de nitrógeno lo que indica un menor número de poros en la zona nanoporosa y una amplia distribución del tamaño de poro.



**Figura 3.4.** Isothermas de adsorción de nitrógeno de las muestras: MCM41 y 3M R-2h, 3M R-24h y 3M R-48h.

En la tabla 3.5 se observa que las muestras tratadas durante tiempos más largos (24 y 48h), han disminuido de forma drástica tanto la superficie específica como el volumen adsorbido y que ya no presentan ningún salto correspondiente a la adsorción de gran cantidad de nitrógeno en la zona mesoporosa, indicando que el material se encuentra bastante deteriorado por ese tratamiento.

**Tabla 3.5.** Parámetros texturales de las muestras: MCM41 y 3M R-24h y 3M R-48h.

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{ads}}$ ( $\text{cc}/\text{g}$ )	$(P/P_0)_{\text{salto}}$
MCM41	977	1.01	0.27-0.37
3M R-2h	888	0.93	0.24-0.35
3M R-24h	504	0.64	-
3M R-48h	279	0.40	-

Por otra parte, de los datos texturales de las muestras recogidos en la Tabla 3.6 se aprecia claramente una disminución muy grande del volumen adsorbido en las muestras tratadas a tiempos más largos.

**Tabla 3.6.** *Parámetros texturales de las muestras: MCM41 y 3M R-24h y 3M R-48h.*

<b>Muestra</b>	<b>V<sub>cc</sub> (cc/g)</b>	<b>R<sub>p</sub> (nm)</b>
MCM41	0.83	1.70
3M R-2h	0.72	1.63
3M R-24h	0.42	1.68
3M R-48h	0.26	1.88

### 3.1.2 Distribución del tamaño de poro (Método BJH)

Del estudio de los datos de la rama de adsorción de las isothermas de las distintas muestras y aplicando el **método BJH** ("Barrett, Joyner y Halenda") se obtienen las siguientes gráficas en las cuales se representa el diámetro medio de poro frente al volumen acumulado de N<sub>2</sub> y frente a la relación incremento de volumen entre incremento de diámetro de poro ( $\Delta V/\Delta D$ ).

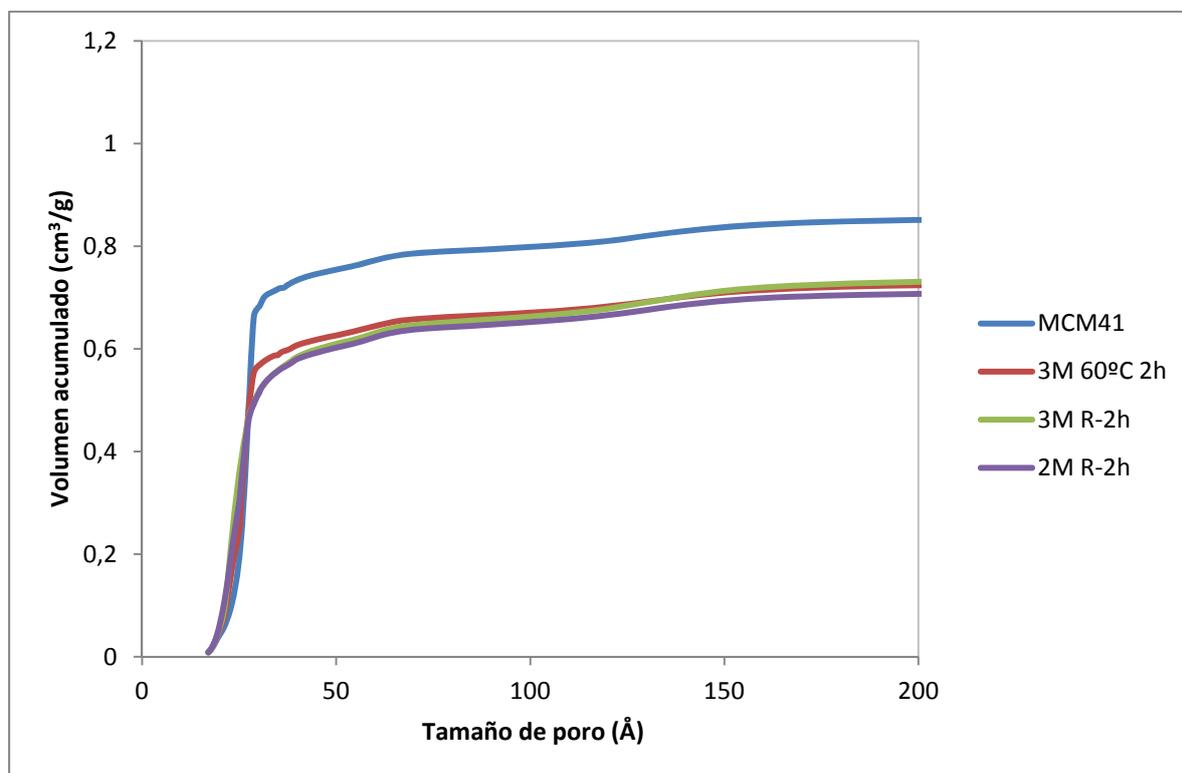
#### **Muestras: MCM41, 3M 60°C 2h, 2M R-2h y 3M R-2h**

Volumen acumulado:

En la Figura 3.5 se representa el volumen de nitrógeno acumulado por la muestra de partida, así como las muestras: 3M 60°C 2h, 2M R-2h y 3M R-2h, en función de su diámetro medio de poro.

Se observa que todas las muestras tratadas con ácido, independientemente de la concentración o temperatura, acumulan un volumen de nitrógeno similar y, menor que el de la muestra de partida.

Además, se aprecia que en cada curva la zona en la que mayor volumen se acumula, que se corresponde con el primer salto que se producía en las isothermas de adsorción de nitrógeno a  $P/P_0$  relativamente bajas, es similar para todas las muestras.



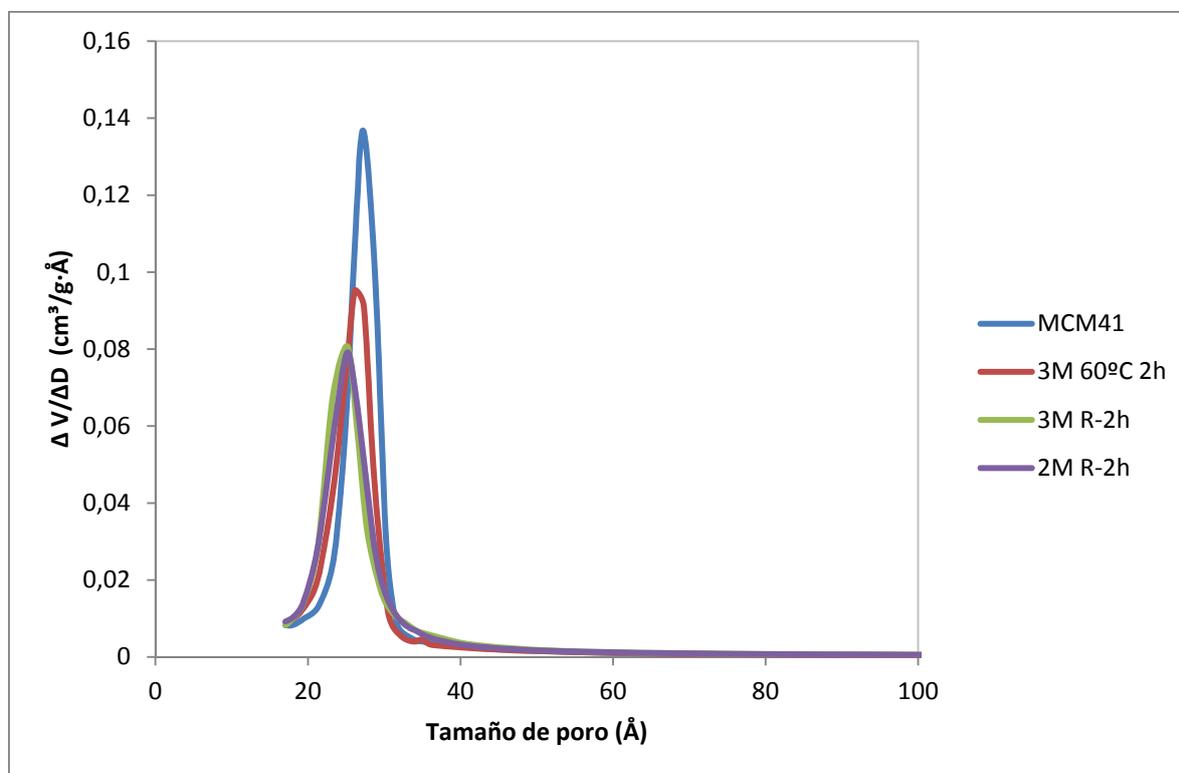
**Figura 3.5.** Volumen acumulado de las muestras: MCM41, 3M 60°C 2h, 3M R-2h y 2M R-2h.

Distribución del tamaño de poro:

En la Figura 3.6 se representa la distribución del tamaño de poros de la muestra de partida MCM41, así como las muestras: 3M 60°C 2h, 2M R-2h y 3M R-2h. En dicha Figura 3.6 se aprecia que el diámetro medio de los poros de la muestra sin tratar con ácido es ligeramente superior al de las muestras tratadas con él. Con respecto a las muestras tratadas con ácido, se observa que el tamaño de poro apenas varía con los ataques ácidos menos agresivos, para reacciones a 60°C y a reflujo 2 horas.

La distribución del tamaño de poros viene determinada por la anchura de la base del cono: cuánto más ancha sea la base mayor será el rango del diámetro de poros. Por lo tanto, de la Figura 3.6 se deduce que la distribución más favorable del tamaño de poros es la que presenta la muestra de partida, MCM41 cuyo rango de diámetro es

20-31Å. Si bien, para las muestras tratadas con ácido, aunque el tamaño y número de poros es menor al de la muestra de partida, la anchura del cono es muy similar.



**Figura 3.6.** Distribución del tamaño de poro de las muestras: MCM41, 3M 60°C 2h, 3M R-2h y 2M R-2h.

En la tabla 3.5 se recogen los resultados del método BJH, es decir, los valores obtenidos del volumen acumulado y de radio medio de poro para cada una de las muestras. Siendo:

- $V_{\text{acum.}}$  : la representación del máximo volumen acumulado por cada muestra y se obtiene de la gráfica de volumen acumulado (Figura 3.5), siendo el valor que el volumen toma cuando la curva se aproxima a una recta tras el salto.
- $R_p$  : representa el radio medio de poro y se obtiene de la gráfica  $\Delta V/\Delta D$  (Figura 3.6), dividiendo entre dos el diámetro medio de poro que marca el pico de la curva, para obtener el radio ( $R_p = D_p/2$ ).

**Tabla 3.5.** Resultados del método BJH en las muestras: MCM41, 3M 60°C 2h, 2M R-2h y 3M R-2h.

<b>Muestra</b>	<b>V<sub>acum</sub>(cc/g)</b>	<b>Rp (Å)</b>
MCM41	0.84	13.6
3M 60°C 2h	0.72	13.1
2M R-2h	0.70	12.6
3M R-2h	0.72	12.6

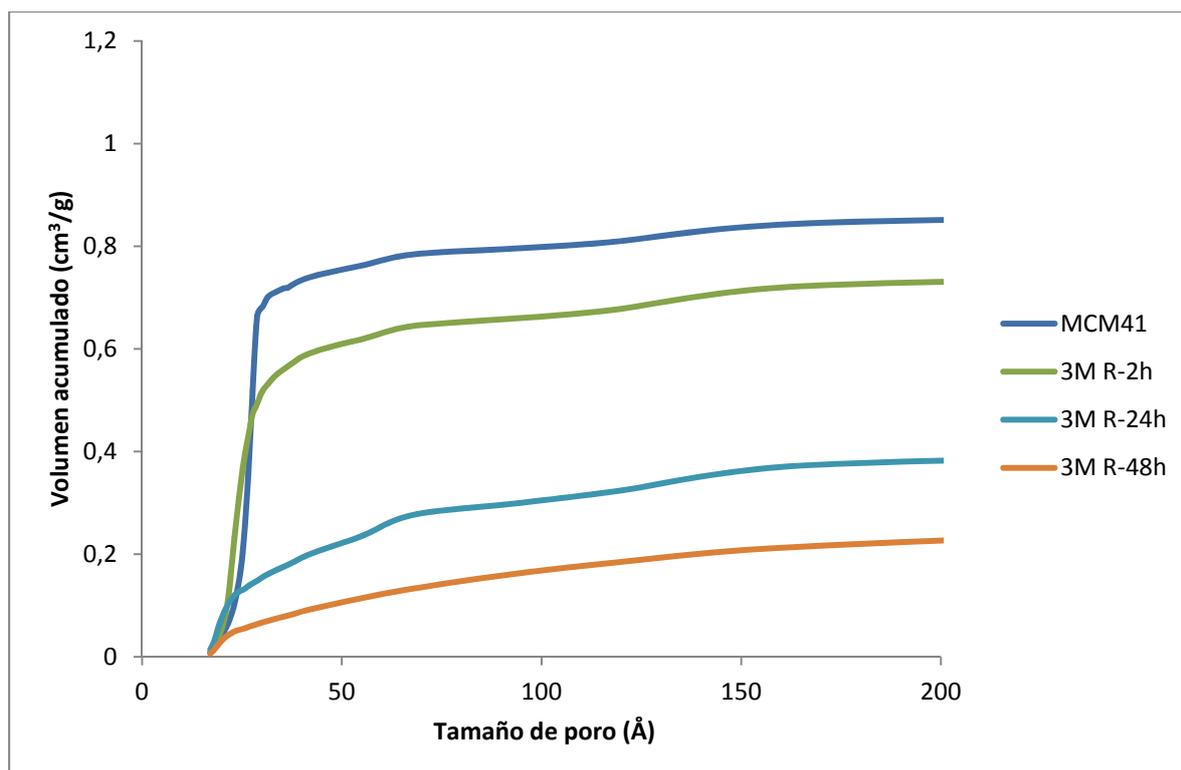
En los datos recogidos en la Tabla 3.5 se aprecia que prácticamente no ha disminuido ni el volumen acumulado, ni el radio medio del poro con los tratamientos ácidos utilizados.

### **Muestras: MCM41, 3M R-2h, 3M R-24h y 3M R-48h**

Volumen acumulado:

En la Figura 3.7 se representa el volumen de nitrógeno acumulado por la muestra de partida, así como las muestras: 3M R-2h, 3M R-24h y 3M R-48h, en función de su diámetro medio de poro.

En dicha Figura 3.7 se aprecia una fuerte disminución del volumen de nitrógeno acumulado para las muestras a reflujo durante 24 y 48 horas con respecto al mismo tratamiento pero sólo dos horas y con la muestra de partida. Además, se aprecia claramente que ya no existe el salto brusco de adsorción de nitrógeno en un rango de poro determinado.

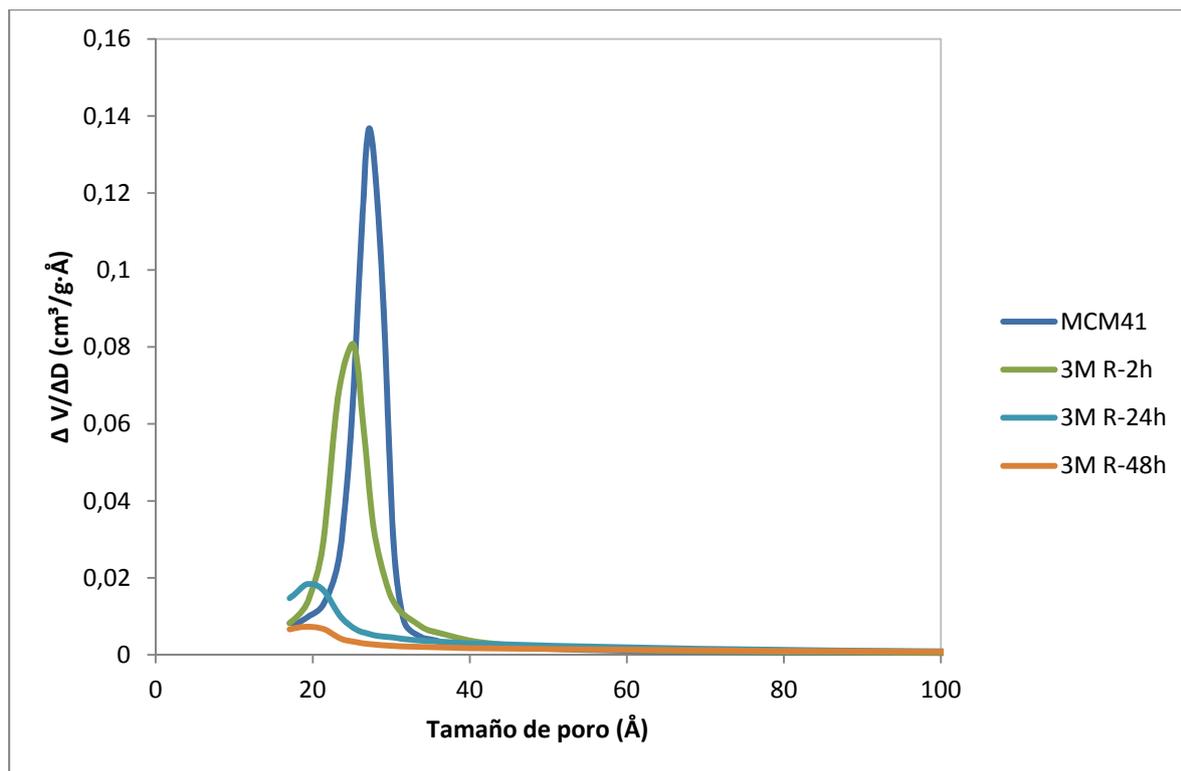


**Figura 3.7.** Volumen acumulado de las muestras: MCM41, 3M R-2h, 3M R-24h y 3M R-48h.

Distribución del tamaño de poro:

En la Figura 3.8 se representa la distribución del tamaño de poros de la muestra de partida MCM41, así como las muestras: 3M R-2h, 3M R-24h y 3M R-48h, en función de su diámetro medio de poro.

De forma paralela a lo que ocurría con el volumen de nitrógeno acumulado, en la distribución del tamaño de poro para las muestras tratadas con ácido durante más tiempo (Figura 3.8), se observa que para la muestra tratada a reflujo durante 48 horas no se aprecia una distribución homogénea, y que para la muestra tratada con ácido 24h, el tamaño y la cantidad de poros es mucho menor a las otras muestras.



**Figura 3.8.** Distribución del tamaño de poro de las muestras: MCM41, 3M R-2h, 3M R-24h y 3M R-48h.

A partir de los datos que aparecen en la Tabla 3.6 sí que se observa que para tratamientos ácidos superiores a 2 h, ha disminuido en gran proporción el volumen acumulado, y también el radio medio del poro. Además, para la muestra tratada durante 48h, se observa claramente que ya no existe una distribución homogénea del tamaño de poro del material.

**Tabla 3.6.** Resultados del método BJH en las muestras: MCM41, 3M R-2h, 3M R-24h y 3M R-48h.

Muestra	V <sub>acum</sub> (cc/g)	Rp (Å)
MCM41	0.84	13.6
3M R-2h	0.72	12.6
3M R-24h	0.37	9.7
3M R-48h	0.23	-

## 3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

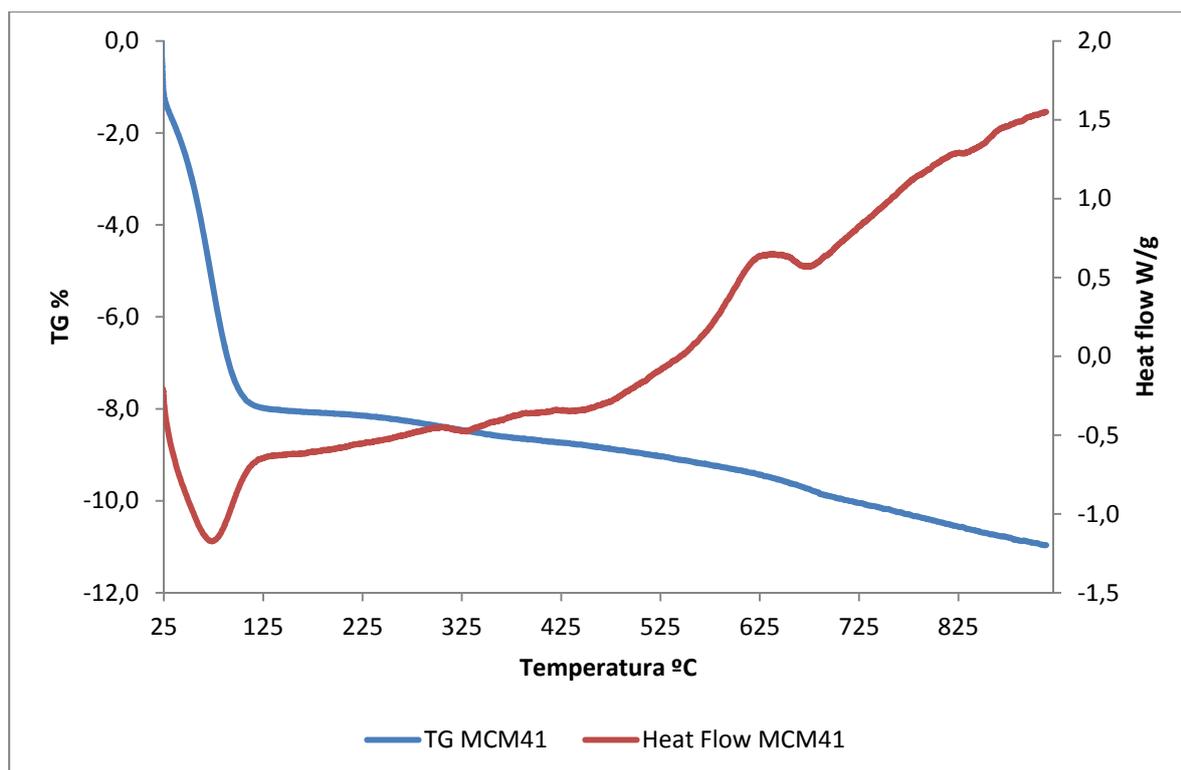
### 3.2.1 Análisis termogravimétrico

A partir del estudio del análisis térmico de muestras sólidas, en general, se puede obtener la siguiente información:

1.- La estabilidad térmica de la muestra teniendo en cuenta la pérdida de peso que tiene lugar con el aumento progresivo de la temperatura.

2.- El carácter exotérmico o endotérmico de los cambios de calor que se producen en el mismo con dicho aumento de temperatura (DSC).

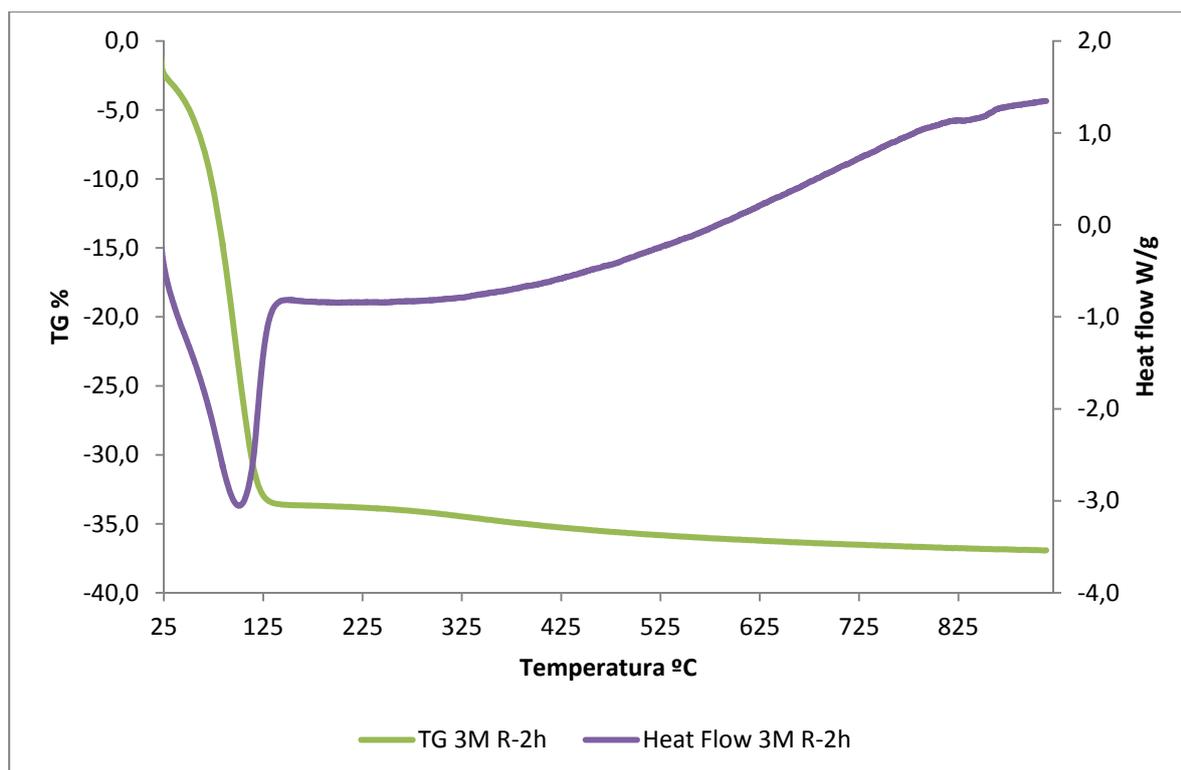
En este apartado de la Memoria se van a presentar los resultados de los cambios de calor producidos en la muestra sintetizada MCM41 y posteriormente tratada con ácido clorhídrico en distintas condiciones.



**Figura 3.9.** Análisis térmico de la muestra MCM41 en función de la temperatura.

En la Figura 3.9 están representadas las curvas correspondientes a los cambios de calor, exotérmico y endotérmico, así como las pérdidas de peso que tienen lugar en la muestra MCM41 en función de la temperatura, al ser sometidas a un calentamiento continuo desde la temperatura ambiente hasta 900°C bajo atmósfera de aire.

En primer lugar, se observa que para la muestra de partida MCM41 aparece un pico endotérmico cuyo mínimo tiene lugar a 70°C. La extensión de este pico es producido por la pérdida del agua superficial absorbida en la muestra que se encuentra reflejado en la curva del análisis termogravimétrico (TG) en donde aparece un salto brusco (8.04%) para luego, producirse una suave disminución de la curva conforme aumenta la temperatura hasta terminar el calentamiento a 900°C (2.84%). Estos cambios de calor tienen lugar desde la temperatura de 25°C hasta aproximadamente 115°C para el primer salto y posteriormente, la señal comienza a aumentar ligeramente para recuperar el cero. A la temperatura de 637°C se observa claramente un pequeño pico exotérmico.



**Figura 3.10.** Análisis térmico de la muestra 3M R-2h en función de la temperatura.

En la Figura 3.10 se encuentran las curvas correspondientes a los cambios de calor, exotérmico y endotérmico, así como las pérdidas de peso que tienen lugar en la muestra 3M R-2h en función de la temperatura, al ser sometidas a un calentamiento continuo desde la temperatura ambiente hasta 900°C bajo atmósfera de aire. No se han representado el resto de las muestras dado que todas las curvas presentan la misma forma.

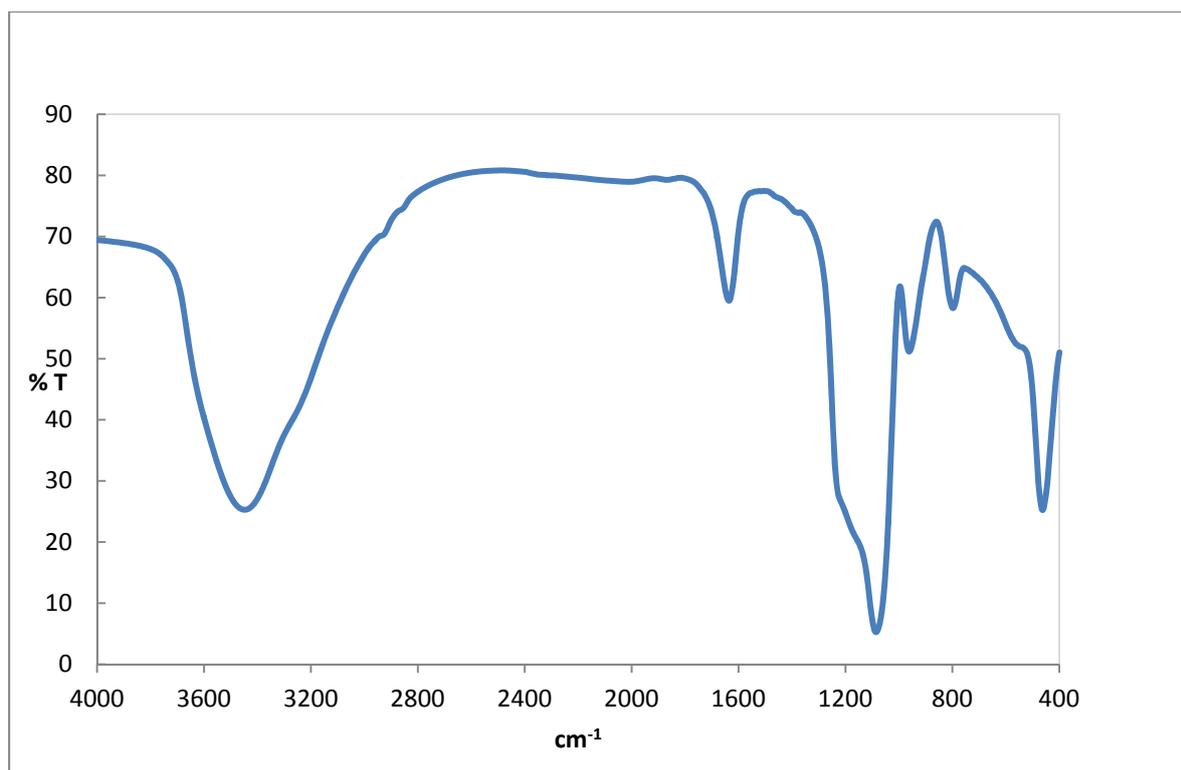
En la Tabla 3.7 están recogidos las pérdidas de peso de todas las muestras analizadas, correspondientes a los dos intervalos anteriormente descritos. En ella se puede observar que para las muestras cuya estructura porosa está más deteriorada debido a un mayor tiempo a reflujo del tratamiento ácido, el porcentaje de pérdida de peso de la muestra debido al agua adsorbida en la superficie ha disminuido mucho con respecto a la muestras 3M R-2h.

**Tabla 3.7.** Porcentajes de pérdida de peso y sus intervalos de temperatura correspondiente a las muestras: MCM41, 3M R-2h, 3M R-24h y 3M R-48h.

<b>Muestra</b>	<b>30-175°C</b>	<b>175-900°C</b>
MCM41	8.04	2.84
3M R-2h	34.60	3.22
3M R-24h	15.29	3.54
3M R-48h	10.46	3.07

### 3.2.2 Espectroscopía de infrarrojos

Mediante la técnica de infrarrojos se han analizado únicamente las muestras tratadas a reflujo con HCl 3M a diferentes tiempos de reacción, ya que al realizar la caracterización textural de las muestras mediante adsorción de nitrógeno se observó que el resto de muestras tratadas mostraban similares isotermas a la del MCM41 tratado a 3M a reflujo 2 horas.

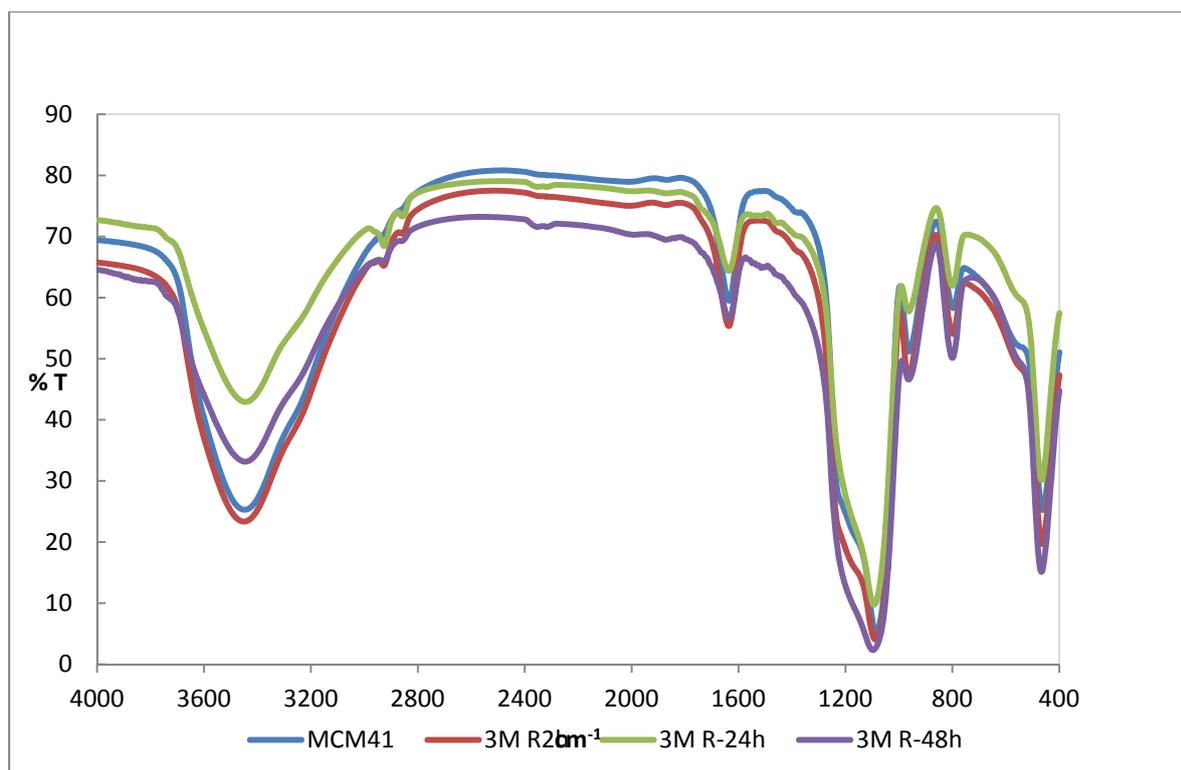


**Figura 3.11.** Espectro infrarrojo de la muestra de partida MCM41.

En la tabla 3.8 se muestran las diferentes longitudes de ondas de vibración de los diferentes grupos funcionales que se pueden encontrar en las muestras a analizar.

**Tabla 3.8.** Número de onda y grupos funcionales de las bandas de IR de la muestra MCM41.

Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional
$\approx 460$	Modos de vibración de deformación de los enlaces O-Si-O
$\approx 860, \approx 800$	Modos de vibración de deformación de los puentes Si-O-Si
$\approx 1086, \approx 964$	Modos de vibración de tensión interna y externa de los enlaces de O-Si-O
1636	Modos de vibración de deformación de los enlaces H-O-H de las moléculas de agua adsorbida e intersticial
$\approx 3450$	Modos de vibración de tensión de los grupos silanol y de los enlaces -O-H del agua de hidratación



**Figura 3.12.** Espectro infrarrojo de la muestra de partida MCM41 y de las muestras con tratamiento ácido.

A partir de los espectros IR obtenidos por las muestras tratadas con ácido (Figura 3.12) se puede indicar que no se observan grandes variaciones con respecto a la muestra de partida, MCM41.

Lo más destacado es la variación en la intensidad de varias bandas y que han sufrido pequeños desplazamientos en el nº de onda. Por ejemplo, la banda que aparece a  $\approx 3450 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los modos de vibración de tensión de los grupos silanol y de los enlaces  $\text{-O-H}$  del agua de hidratación posee una mayor intensidad para la muestra tratada con HCl 3 M a reflujo durante 2 horas. Este hecho ya se había observado en la mayor cantidad de agua adsorbida presente en esta muestra al realizar el análisis térmico de la misma.

Igualmente, la banda que aparece a  $\approx 1636 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los modos de vibración de deformación de los enlaces H-O-H de las moléculas de agua adsorbida e intersticial, se observa que en la muestra 3M-2h es ligeramente más pronunciado que el de la muestra de MCM41 sin tratar, siendo las bandas de las muestras de 24 y 48 horas menos pronunciadas.

De forma paralela se observa que, la banda a  $\approx 1086 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los modos de vibración de tensión interna de los enlaces de O-Si-O, se ensancha y se desplaza a mayores longitudes de onda.

También, las bandas a  $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$  y  $\approx 462 \text{ cm}^{-1}$  aumentan y se desplazan un poco hacia mayores  $n^\circ$  de onda indicando formación de sílice amorfa con el tratamiento ácido.

## 4 CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se ha sintetizado un material mesoporoso con una alta superficie específica (977 m<sup>2</sup>/g) y una distribución de poro homogénea con un radio medio de poro de 1.36 nm.
- A partir de los tratamientos ácidos realizados sobre la muestra mesoporosa, MCM41, se puede indicar que:
  - A) Las propiedades estructurales y texturales del material apenas se modifican con las distintas concentraciones de ácido ensayadas a bajas temperaturas (60°C) y bajos tiempos.
  - B) Para tiempos de tratamiento superiores a 24h, alta concentración de ácido y temperatura de la mezcla de ebullición, las propiedades estructurales y texturales de las muestras se modificaron de manera considerable.

## 5 BIBLIOGRAFÍA

1. M.M. Dubinin, en: P.L. Walker (Ed.), "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, New York, (1996) 2, 51.
2. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Acad. Press, London (1982).
3. K.S.W. Sing, R.A.W. Haul, Pure Appl. Chem.,57(1985) 604.
4. J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, "Synthesis, Characterization and use of zeolitic microporous materials", Decagen, Szeged (1998).
5. C.T. Kresge, M. E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature, 359 (1992) 710.
6. Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky, Nature, 368 (1994) 317.
7. R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Ko, Stud. Surf. Sci. Catal., 117 (1998) 151.
8. P. Behrens, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 35 (1996) 515.
9. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, J. B. Montón, J. Catal., 153 (1995) 18.
10. M. J. Verhoef, P.1. Koyman, J.A. Peters, H. Van Bekkum, Micropor. Mesopor. Mater., (1999) 365.
11. D. Brunel, A. Cavel, F. Fajula, F. Di Renzo, Stud. Surf. Sci. Catal., 97 (1995)173.
12. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, J.B. Montón, J. Catal., 153 (1995) 25.
13. S.H. Tolbert, T.E. Shafler, J.L. Feng, P.K. Hausma, Chem. Mater., 9 (1997) 1962.
14. J.G. Martínez, J.P. Pariente, "Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones", Publicaciones de la Universidad de Alicante, Capítulo III (2002).
15. C. Tejada, Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Cantabria (2003).
16. H. Gutiérrez, Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Cantabria (2003).
17. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc.,60(1938) 309.

18. E. P. Barret, L. G. Joyner, P. Halenda, J. Am. Chem. Soc.,73(1951) 373.