



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**SÍNTESIS DE COMPÓSITOS SÍLICE-CARBÓN POR VÍA
NO CONVENCIONAL: DISEÑO DE MATERIALES CON
PROPIEDADES AVANZADAS PARA ADSORCIÓN Y
CATÁLISIS**

TESIS

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

PRESENTA:

M.C. GERASYMENKO NATALIYA

Director de tesis:

Dr. Portillo y Reyes Roberto I.

Asesor de tesis:

Dr. Sánchez Mora Enrique

JULIO 2021



BUAP

A QUIEN CORRESPONDA:

Por este conducto la Comisión Revisora formada por la Dra. María Patricia Amador Ramírez, Dr. Geolar Fetter, Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales, Dra. Delia López Velázquez y el Dr. Arturo Barrera Rodríguez, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **"Síntesis de compositos silicio-carbón por vía no convencional: Diseño de materiales con propiedades avanzadas para adsorción y catálisis"**, que presenta la alumna M.C. **Nataliya Gerasymenko** para obtener el grado de Doctora en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los veinticinco días del mes de junio del año dos mil veintiuno.

ATENTAMENTE

Dra. María Patricia Amador Ramírez

Dr. Geolar Fetter

Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales

Dra. Delia López Velázquez

Dr. Arturo Barrera Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los doctores Roberto Portillo Reyes y Enrique Sánchez Mora, bajo cuya dirección y asesoría se ha llevado a cabo este trabajo, por brindarme su constante apoyo y guiarme a lo largo de estos años.

Al CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por la concesión de una beca para llevar a cabo mi trabajo en la tesis doctoral.

A los doctores Efraín Rubio Rosas y Jorge R. Cerna Cortez por su apoyo en la realización de los estudios indispensables para el trabajo.

A mi familia por estar siempre a mi lado y confiar en mí.

A mis compañeros de estudios por su ayuda y paciencia.

ÍNDICE GENERAL

	Pagina
ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABLAS	vi
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
CAPITULO 1 ANTECEDENTES	5
1.1 Materiales porosos	5
1.2 Sílices mesoestructuradas	7
1.3 Materiales de carbón mesoporoso	10
1.4 Materiales compuestos (compósitos) sílice/carbón	12
1.5 Carbones activos sustentables	14
1.6 Justificación de la investigación	16
1.7 Objetivos:	20
1.7.1 Objetivo general	20
1.7.2 Objetivos específicos	20
CAPITULO 2 PARTE EXPERIMENTAL	21
2.1 Reactivos	21
2.2 Síntesis de materiales	22
2.2.1 Síntesis de materiales híbridos	23
2.2.2 Síntesis de sílices mesoestructuradas	26
2.2.3 Síntesis de compósitos sílice/carbón	26
2.2.3a Método convencional	26
2.2.3b Método directo	28
2.2.4 Funcionalización de compósitos sílice/carbón	30
2.2.4a Funcionalización con grupos ácidos oxigenados	32
2.2.4b Funcionalización con grupos ácidos sulfónicos	32
2.3 Caracterización de materiales	32
2.3.1 Caracterización morfológica: Microscopía electrónica de barrido (HRSEM)	33

2.3.2 Caracterización estructural: Difracción de rayos-X (XRD)	33
2.3.3 Caracterización textural: Adsorción física de nitrógeno	34
2.3.4 Caracterización de composición y reactividad química de materiales sintetizados	35
2.3.4a Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDX)	35
2.3.4b Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIRS)	35
2.3.4c Desorción a temperatura programada de amoniaco (TPD-NH ₃)	35
2.3.4d Espectrofotometría de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis)	36
2.3.4e Espectrofotometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (OES-ICP)	37
2.3.4f Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GCMS)	37
2.4 Aplicación de compósitos sílice/carbón funcionalizados	38
2.4.1 Estudios de la capacidad de adsorción	38
2.4.1a Remediación de agua contaminada con azul de metileno	38
2.4.1b Remediación de agua contaminada con especies iónicas de metales pesados	39
2.4.2 Esterificación de ácidos grasos: síntesis de biocombustibles	40
CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
3.1 Caracterización morfológica	42
3.2 Caracterización estructural	46
3.3 Caracterización textural	50
3.4 Caracterización química	65
3.4.1 Composición elemental	65
3.4.2 Grupos funcionales superficiales	68
3.4.3 Desorción a temperatura programada de NH ₃	70

3.5 Remediación de agua contaminada con azul de metileno	73
3.6 Remediación de agua contaminada con especies iónicas de Cromo (Cr ⁶⁺), Arsénico (As ³⁺) y Plomo (Pb ²⁺)	85
3.7 Esterificación de ácidos grasos: Síntesis de biocombustibles	88
CONCLUSIONES	103
PUBLICACION Y PRESENTACION DE RESULTADOS EN DIFERENTES FOROS	105
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	106

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPITULO 1

		página
Figura 1	Ilustración esquemática de los pasos principales de la síntesis de sílice mesoporosa: (a) molécula anfifílica, (b) micela, (c) autoensamblaje, (d) condensación, (e) eliminación de plantilla.	8
Figura 2	Representación de las estructuras de sílices: (a) SBA-15, (b) KIT-6 y (c) MCF.	9
Figura 3	Ilustración esquemática de la síntesis de carbón mesoporoso por técnica de endonanomoldeo: (a) agente director, (b) plantilla impregnada, (c) compuesto sílice/carbón y (d) carbón mesoestructurado.	11
Figura 4	Estructura jerárquica organizada del almidón: (a) molécula formada por polímeros de glucosa, (b) organización de polisacáridos en una estructura jerárquica y (c) estructura organizada del almidón.	15

CAPITULO 2

		página
Figura 5	Rutass de la síntesis de compósitos sílice/carbón y de sus derivados funcionalizados reportados en este trabajo.	22

CAPITULO 3

		página
Figura 6	Micrografías HRSEM mostrando morfología de partículas para los compósitos (a) K/CE8 y (b) M/CP5.	43
Figura 7	Micrografías HRSEM mostrando morfología y sistema de poros para las partículas del material S/CP5S a diferentes ampliaciones: (a) x5000, (b) x50 000, (c) x130 000 y (d) x500 000.	43

Figura 8	Micrografías HRSEM mostrando morfología y sistema de poros para partículas del material M/CP5S a diferentes ampliaciones: (a) x27 000, (b) x110 000, (c) x200 000 y (d) x400 000.	44
Figura 9	Micrografías SEM mostrando morfología de las partículas de los compósitos: (a) MP/CPA4 a ampliación de x100 y x2500, y (b) MP/CPB4 a una ampliación de x10 000.	45
Figura 10	Difractogramas a ángulo alto de los materiales compuestos sílice/carbón: (a) K/CE8 y (b) M/CE8.	46
Figura 11	Difractogramas a ángulo bajo: (a) para sílices puras SMS, SMK y SMM; (b) para compósitos sílice/carbón derivados de la sílice SMS.	47
Figura 12	Difractogramas a ángulo bajo para los compósitos sílice/carbón, (a) obtenidos a partir de sílice SMK; (b) derivados de la sílice SMM.	48
Figura 13	Difractogramas a ángulo bajo de compósitos sílice/carbón obtenidos a partir de almidón como plantilla moldeante.	49
Figura 14	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre las sílices puras SMS, SMK, SMM y SMP.	51
Figura 15	Distribuciones de diámetro de poro en las sílices puras SMS, SMK, SMM y SMP.	53
Figura 16	a) Poro cerrado con forma de “tintero”; (b) Corte transversal de un poro con secciones con forma de “tintero”.	54
Figura 17	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ sobre compósitos sílice/carbón obtenidos a partir del mismo híbrido que SMS; las isotermas se desplazaron por 0, 500, 900, 1100 cm ³ g ⁻¹ para evitar superposición.	56
Figura 18	Distribuciones de tamaño de poro en compósitos sílice/carbón derivados de la sílice SMS.	57

Figura 19	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ sobre compósitos sílice/carbón obtenidos a partir del mismo híbrido que SMK; las isotermas se desplazaron por 0, 300, 800, 1300, 1600 cm ³ g ⁻¹ para evitar superposición.	59
Figura 20	Distribuciones de tamaño de poro en compósitos sílice/carbón derivados de la sílice SMK.	59
Figura 21	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ sobre compósitos sílice/carbón derivados del mismo híbrido que SMM; las isotermas se desplazaron por 0, 700, 1100, 1400 cm ³ g ⁻¹ para evitar superposición.	60
Figura 22	Distribuciones de tamaño de poro en compósitos sílice/carbón derivados de la sílice SMM.	61
Figura 23	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ sobre compósitos sílice/carbón derivados del híbrido almidón/sílice; las isotermas se desplazaron por 0, 500, 1000 cm ³ g ⁻¹ para evitar superposición.	62
Figura 24	Distribuciones de tamaño de poro en compósitos sílice/carbón derivados de la sílice SMP.	63
Figura 25	Espectros XEDS y composición química porcentual evaluada para materiales: (a) M/CE8; (b) M/CP8; (c) MP/CPA4S.	67
Figura 26	Espectros infrarrojos (IR) de compósitos sílice/carbón K/CP, funcionalizados y no funcionalizados.	70
Figura 27	Perfiles de desorción de NH ₃ a temperatura programada para los materiales funcionalizados S/CP5S, K/CP5S y M/CP5S.	71
Figura 28	Curva de calibración a partir de soluciones acuosas estándar de AM.	74
Figura 29	Isotermas de adsorción de AM sobre compósitos M/CP8O, S/CP8O y K/CP8O; desplazadas por 0, 0.1, 0.2 g/g para evitar traslape.	76

Figura 30	Análisis cuantitativo de los datos de adsorción mediante isoterma de Langmuir para composites M/CP80, S/CP80 y K/CP80 desplazadas por 0, 5, 8 para evitar traslape.	77
Figura 31	Análisis cuantitativo de los datos de adsorción mediante isoterma de Freundlich para composites M/CP80, S/CP80 y K/CP80.	78
Figura 32	Coloración de soluciones acuosas de AM (izquierda a derecha): antes del tratamiento (0 min), durante el tratamiento (24 h) y después del tratamiento; el último frasco contiene agua destilada como control.	80
Figura 33	Espectros de absorción UV-Vis muestran comportamiento de C_e para el colorante sobre M/CE80 y M/CP80 como función del tiempo; C^0 es 20 ppm (a) y 300 ppm (b).	82
Figura 34	Porcentajes de AM adsorbido como función del tiempo, desde una solución acuosa estándar conteniendo 20 ppm de colorante (a pH= 6.5 y temperatura ambiente).	84
Figura 35	Reacción de esterificación: síntesis de metiloleato a partir de ácido oleico y alcohol metílico.	89
Figura 36	Evidencia cromatográfica de la formación selectiva de metiloleato usando M/CP5S como catalizador.	90
Figura 37	Rendimientos de oleato de metilo (%) obtenidos en la esterificación catalítica y no catalítica de ácido oleico.	91
Figura 38	Rendimientos de metiloleato (%) en la esterificación de aceites comestibles de maíz, soya y algas marinas, usando M/CP5S como catalizador.	95
Figura 39	Rendimientos de oleato de metilo (%) usando M/CP5S, después de tres ciclos de recuperación, lavado y reactivación del catalizador.	96
Figura 40	Rendimientos de oleato de metilo (%) obtenidos en la	

	esterificación de ácido oleico catalizada por los materiales sustentables MP/CPA4S y MP/ CPB4S.	98
Figura 41	Rendimientos de metiloleato (%) en la esterificación de aceites comestibles de maíz, soya y algas marinas, usando MP/CPA4S y MP/CPB4S como catalizadores.	99
Figura 42	Rendimientos de oleato de metilo (%) después de tres ciclos de recuperación, lavado y reactivación del catalizador MP/CPA4S.	100

ÍNDICE DE TABLAS

		página
Tabla 1	Sílices puras y compósitos sílice/carbón preparados por método convencional.	27
Tabla 2	Relación de compósitos sílice/carbón obtenidos por método directo.	30
Tabla 3	Relación de compósitos sílice/carbón funcionalizados.	31
Tabla 4	Valores para S_{BET} , V_P , D_{BJH} y D_P en materiales sintetizados.	58
Tabla 5	Composición elemental de materiales compuestos estudiados.	66
Tabla 6	Densidad de grupos ácidos superficiales en compósitos funcionalizados representativos.	72
Tabla 7	Cantidad límite de colorante AM adsorbido desde soluciones acuosas estándar.	74
Tabla 8	Análisis cuantitativo mediante el modelo de Langmuir de los datos experimentales de adsorción de AM.	78
Tabla 9	Análisis cuantitativo mediante el modelo de Freundlich de los datos experimentales de adsorción de AM.	79
Tabla 10	Comparación de las capacidades de adsorción de AM sobre materiales Sílice/CP80 con las reportadas en estudios similares.	81
Tabla 11	Cantidades de azul de metileno (AM) adsorbidas sobre materiales tipo Sílice/CP80 y Sílice/CE80 desde soluciones acuosas con concentraciones iniciales diferentes y después de 2 h de contacto.	83
Tabla 12	Cantidad de metal removido desde soluciones acuosas estándar de concentración inicial 1 mM.	85
Tabla 13	Comparación de las capacidades de adsorción de metales pesados sobre materiales tipo Sílice/CP80 con las reportadas en estudios similares.	87

Tabla 14 Comparación del rendimiento catalítico de materiales Sílice/CP5S, Sílice /CPB4S y Sílice /CPA4S con otros catalizadores ácidos usados en la esterificación de ácido oleico.

93

RESUMEN

Una tendencia actual de la industria química es el desarrollo de procesos de síntesis simples, económicos y amigables con el medio ambiente. Por lo tanto, los sólidos con propiedades adsorbentes o catalíticas que se adapten a este propósito y contribuyan a la conversión de los procesos de la industria química en sustentables, también evolucionan constantemente. En este trabajo se reporta la síntesis de diferentes materiales compuestos (compósitos) sílice/carbón y su aplicación como plataformas para la fabricación de materiales mesoestructurados con propiedades avanzadas, los cuales a su vez pueden ser utilizados como catalizadores y adsorbentes. Estos compósitos se prepararon por vía convencional y no convencional, es decir, usando un agente externo o la propia plantilla de moldeo como precursores de una capa de carbón sobre la superficie exhibida por diferentes tipos de sílice mesoestructurada, respectivamente. Entre los materiales preparados por la segunda vía destaca una familia obtenida a partir de materias primas sustentables y económicas, tales como almidón de maíz y silicato sódico líquido. En todos los casos la superficie de la capa de carbón se funcionalizó con grupos de naturaleza ácida y su aplicación potencial en adsorción y catálisis heterogénea se evaluó midiendo su capacidad para retener colorantes y especies iónicas de metales pesados disueltos en medios acuosos, así como por su actividad en reacciones de esterificación de ácidos grasos para la producción de biocombustibles de primera generación. Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados físicamente y químicamente por diversas técnicas.

Los resultados obtenidos muestran que los compósitos sílice/carbón preparados por método no convencional o directo (igual que sus derivados funcionalizados), exhibieron propiedades deseables para aplicaciones en adsorción y catálisis, siendo similares o superiores a sus contrapartes obtenidas por el método convencional, a pesar de contar con capas de carbón menos densas; estas cualidades se traducen en ventajas de sustentabilidad y economía, para adsorbentes y catalizadores fabricados por esta vía no convencional.

ABSTRACT

A current trend of the chemical industry is the development of simple, economical and environmentally friendly synthesis processes. Therefore, solids with adsorbent or catalytic properties that adapt to this purpose and contribute to the conversion of chemical industry processes into sustainable ones, also constantly evolve. This work reports the synthesis of different silica/carbon composite materials and their application as platforms for the manufacture of mesostructured materials with advanced properties, which can be used as catalysts and adsorbents. These composites were prepared by conventional and unconventional route. As precursors of a carbon layer deposited on the surface exhibited by different types of mesostructured silica, an external agent or molding template was used, respectively. Among the materials prepared by unconventional methods, a family obtained from sustainable and economical raw materials, such as corn starch and liquid sodium silicate, stands out. The carbon layer surface of all composites was functionalized with groups of acidic nature. The potential application of materials in heterogeneous adsorption and catalysis was evaluated by measuring their ability to retain dyes and ionic species of heavy metals dissolved in aqueous media and by their activity in esterification reactions of fatty acids for the production of first-generation biofuels. All synthesized materials were characterized structurally, texturally, and chemically by various techniques.

The results of the studies demonstrated that the silica/carbon compounds prepared by unconventional or direct method (just like their functionalized derivatives) have desirable properties for adsorption and catalysis applications, being similar to or superior to the materials obtained by the conventional method, despite having less dense carbon layers. These qualities allow to obtain advantages of sustainability and economy for adsorbents and catalysts manufactured by this unconventional route.

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental se cuenta entre los problemas más importantes que afectan a nuestro planeta actualmente y se presenta como una consecuencia de la actuación poco responsable de las sociedades modernas respecto a sus actividades antropogénicas. Una de las primeras advertencias sobre el peligro de contaminación se dio a conocer en 1962 por la investigadora de Cambridge R. Carson, que en su libro “Silent Spring” [1] mencionaba los efectos perjudiciales de los pesticidas para el medio ambiente, atribuyendo en general la creciente contaminación al desarrollo de la química. Numerosas industrias se basan en algún proceso químico y liberan gran cantidad y variedad de sustancias tóxicas. Así, a pesar de que el desarrollo de la química mejoró la calidad de la vida humana en muchos aspectos, también ha provocado graves problemas ambientales a escala planetaria.

A principios de los años setenta del siglo pasado, la palabra “verde” empezó a asociarse con “ambientalmente inofensivo”. En los años 90s se desarrolló el concepto de “Química Verde” o química sustentable, para referirse al desarrollo de procesos y productos seguros para la humanidad y medio ambiente, así como con la reducción o eliminación del uso y generación de sustancias peligrosas [2]. El concepto introducido en 1998 por P. Anastas y J. Warner en su libro “*Green Chemistry: Theory and Practice*” [3], contempla 12 principios como criterios para valorar en qué grado un proceso o producto químico son respetuosos con el medio ambiente.

Considerando los principios de la Química Verde, actualmente se busca desarrollar procesos químicos reduciendo el número de etapas involucradas, consumo de materias primas y energía, así como la formación de subproductos y residuos [4, 5]. Las reacciones catalíticas satisfacen estos requisitos y contribuyen a la producción limpia y efectiva de una gran diversidad de productos químicos. Como la mayoría de los procesos químicos industriales son procesos catalíticos, el desarrollo de catalizadores activos, no contaminantes y económicos es una tarea de gran importancia dentro de la química sustentable [6].

En la industria se emplean generalmente catalizadores en fase homogénea que resultan ser bastante efectivos y baratos como en el caso de los empleados en catálisis ácido-base, pero generan grandes problemas de corrosión en las instalaciones y de contaminación ambiental, además de aumentan los costos de producción, ya que se requieren etapas adicionales de neutralización y purificación para obtener los productos deseados, o los propios catalizadores son de costo elevado como en el caso de los empleados en reacciones redox. Por estas razones, la investigación actual en catálisis y adsorción está orientada a sustituir catalizadores convencionales homogéneos por heterogéneos [7], pero también a utilizar muchos de estos mismos sólidos como remediadores del medio ambiente, aprovechando sus propiedades adsorbentes para detoxificar aguas residuales industriales o aire atmosférico contaminados con químicos nocivos para los seres vivos. Debido a que los procesos de adsorción y catálisis heterogénea ocurren sobre la superficie de materiales sólidos, como adsorbentes y catalizadores son deseables materiales altamente porosos con elevada área superficial y propiedades químicas superficiales diseñadas para aplicaciones específicas.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan los conceptos principales y se revisan investigaciones previas realizadas sobre el tema desarrollado en este trabajo.

1.1 Materiales porosos

Los sólidos porosos se clasifican por la IUPAC como microporosos con diámetro promedio de poro menor o igual a 2 nm, mesoporosos con poros en el intervalo entre 2 y 50 nm y macroporosos con poros mayores a 50 nm; la microporosidad puede subdividirse en tres subsecuentes categorías: ultramicroporos con diámetros menores que 0.5 nm, microporos entre 0.5 y 1.4 nm y supermicroporos entre 1.4 y 2 nm [8].

Entre los materiales porosos utilizados como catalizadores de reacciones ácido-base se encuentran zeolitas, metales soportados, óxidos metálicos, materiales carbonosos, sílice porosa modificada, etc. Una amplia variedad de sólidos básicos, como zeolitas modificadas, hidrotalcitas, metales alcalinos soportados y óxidos alcalinotérreos, han sido probados en catálisis heterogénea por diferentes grupos de investigadores (H.Hattori y col., [9], Y. Xi y col. [10], G. Arzamendi y col. [11]). Así, por ejemplo, Y. C. Sharma y col. [12] desarrollaron materiales para uso catalítico basados en sólidos básicos y ácidos (zeolitas intercambiadas, nafión, CaO, MgO...), pero con resultados muy lejanos a los alcanzados con catalizadores homogéneos ácidos o básicos convencionales.

Entre los materiales extensamente investigados para su uso como plataformas catalíticas están las zeolitas, las cuales son minerales aluminosilicatos con estructura altamente ordenada y con una distribución estrecha de tamaño de poro menor a 2 nm. Sin embargo, esta cualidad limita en muchos casos su aplicación en adsorción y catálisis, ya que el tamaño reducido de sus poros impide el acceso de grandes moléculas orgánicas a los centros activos situados en el interior de sus canales y cavidades.

Los carbones activos también son materiales porosos muy utilizados como adsorbentes y soportes catalíticos debido a los altos valores de superficie específica

(hasta 2000 m²/g). Además, son materiales cuya superficie es fácil de funcionalizar, estables y presentan diferentes estructuras polimórficas. Por ejemplo, L. Yang y col. [13] han reportado una actividad catalítica significativa para materiales basados en sólidos carbonosos procedentes de la carbonización incompleta de materiales orgánicos naturales (sacáridos, celulosa, etc.). La desventaja de carbones activos también radica en el tamaño de sus poros, generalmente dentro del rango de microporosidad; son eficientes sólo en adsorción de moléculas pequeñas y además su estructura porosa no uniforme (amorfa) dificulta la difusión de adsorbatos o reactivos.

Por estas razones, se han llevado a cabo y se siguen realizando numerosos estudios sobre la síntesis de materiales con sistemas porosos en el rango de la mesoporosidad. Por ejemplo, A. Corma [14] investigó métodos de síntesis, mecanismos de formación, propiedades y actividad catalítica de diferentes materiales mesoporosos con funciones ácidas o redox, adaptados a las necesidades catalíticas en los campos de refinación de petróleo, petroquímica y elaboración de productos químicos. Estudió compuestos mesoporosos obtenidos a partir de la modificación de materiales naturales como zeolitas y arcillas para aplicaciones catalíticas, cambiando su carácter micro a mesoporoso mediante tratamientos de dealuminización; las sílice-alúminas mesoporosas que sintetizó se caracterizaron por una distribución de tamaño de poro estrecha y propiedades catalíticas similares a las de zeolitas, pero sin las restricciones de sus estructuras microporosas. También analizó sílices mesoporosas ordenadas, sintetizadas por el método sol-gel y técnicas de endonanomoldeo (variando fuentes de sílice, proporciones de tensoactivo/silicio, tiempos de maduración y temperatura), incorporando Al en la mesoestructura porosa de los tamices moleculares para obtener materiales ácidos, o metales de transición como Ti, V y Cr, para preparar catalizadores mesoporosos con propiedades redox. Por otro lado, J. Galo y col. [15] compararon distintas estrategias de síntesis de materiales ordenados microporosos y mesoporosos modificados químicamente (para aplicaciones en catálisis, fotocatalisis, sensores, óptica, técnicas de separación, recubrimientos inteligentes, etc.) y detallaron los mecanismos implicados en su formación. Analizaron la síntesis

de tamices moleculares por cristalización hidrotérmica y exploraron rutas no acuosas. Examinaron estrategias de síntesis y mecanismos de formación de estructuras mesoporosas de geometría hexagonal, cúbica y laminar en sílices, aluminosilicatos y materiales no silíceos, obtenidos mediante síntesis hidrotérmica en presencia de un surfactante, responsable de la formación de una red mineral depositada en torno a las estructuras micelares producidas por las moléculas del mismo. Finalmente, también revisaron las perspectivas de sílices con estructuras jerárquicas complejas de poros (meso-macroporosa), que son de gran interés para aplicaciones en procesos catalíticos y de separación, ya que pueden permitir un mejor acceso a los sitios activos sin sufrir bloqueo por reactivos o productos.

1.2 Sílices mesoestructuradas

Mobil Oil Corporation presentó en 1992 una familia de “materiales mesoporosos ordenados de sílice” identificada como M41S, con propiedades texturales notables tales como área superficial elevada, estructura de poros ordenada y distribución de tamaño de poro estrecha. Estos materiales fueron obtenidos a partir de procesos no convencionales relacionados con supraquímica, que abrieron la posibilidad de influir sobre el tamaño y forma de los poros. Por estas vías, la sílice mesoporosa puede ser sintetizada por medio del método sol-gel o la técnica de endonanoldeo, obteniéndose una estructura de poros poco organizada o bien ordenada, respectivamente.

La técnica de nanomoldeo reportada como procedimiento para la síntesis de sílice mesoestructurada, consiste en la utilización de un agente director de estructura que forma una plantilla, la cual actúa como molde para la organización y condensación del precursor inorgánico de la sílice. La plantilla se compone de arreglos micelares formados por moléculas anfifílicas autoensambladas en una estructura tipo cristal líquido. En general, esta síntesis procede en tres etapas:

- 1) auto-organización de las moléculas del surfactante,
- 2) condensación de las moléculas del precursor sobre la superficie de la plantilla
- 3) eliminación de la plantilla.

La plantilla orgánica de moldeo puede ser de diferente tipo de acuerdo con el surfactante empleado (iónico, no iónico o neutro). En la Figura 1 se representa esquemáticamente la síntesis de sílice mesoestructurada, a partir de una plantilla formada por un surfactante iónico. Las moléculas anfifílicas (Figura 1a) se orientan en el medio acuoso de modo que las cabezas polares están en contacto con las moléculas de agua y las colas no polares evitan contactar con el agua para formar los arreglos micelares (Figura 1b). Posteriormente las micelas se organizan en estructuras supramoleculares (Figura 1c) y dirigen la formación de la fase de sílice mesoestructurada (Figura 1d). Al final, la eliminación de la plantilla orgánica de moldeo, por calcinación o extracción con solventes, produce una estructura porosa con alto grado de ordenamiento (Figura 1e).

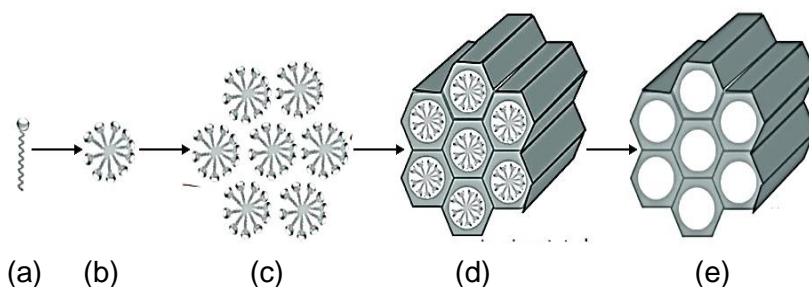


Figura 1. Ilustración esquemática de los pasos principales para la síntesis de sílice mesoporosa: (a) molécula anfifílica, (b) micela, (c) autoensamblaje micelar, (d) condensación y (e) eliminación de la plantilla [15, 16].

Diferentes grupos de investigadores (H. F. Yang y col. [16], A. H. Lu y col. [17]) han analizado y comparado distintas estrategias de síntesis por medio de la técnica de nanomoldeo. Esta técnica es muy versátil, ya que permite controlar el tamaño de poro y el ordenamiento del sistema poroso, mediante:

- 1) la incorporación de diferentes aditivos,
- 2) el cambio de las condiciones de la síntesis dentro de un amplio intervalo de tiempo, temperatura y pH,
- 3) la variación de los tipos de tensoactivo y precursores de la sílice,
- 4) el cambio de la relación tensoactivo/silicio.

Muchas investigaciones recientes se han enfocado en la síntesis no convencional de sílice mesoporosa. B. L. Newalkar y col. [18] estudiaron la

cristalización de sílice ordenada mesoporosa, en presencia de cloruro de sodio en un reactor hidrotérmal asistido con microondas, obteniendo una sílice tipo SBA-15 de buena calidad con menores gastos energéticos. Por otro lado, N. Arellano y col. [19] prepararon y caracterizaron sílices mesoporosas tipo SBA-15 (de una manera similar a la reportada por Y. Wang y col. [20]), utilizando como precursor de sílice distintas marcas de silicato sódico de bajo costo. También R. Ojeda-López y col. [21] han estudiado los efectos de la temperatura de calcinación sobre la concentración de grupos silanoles en superficies de SiO_2 (SBA-15). Recientemente, Y. Wang y col. [22] presentaron una revisión de los últimos avances en la síntesis de óxidos metálicos meso-ordenados, especialmente de sílice mesoporosa, mediante la técnica de nanomoldeo y analizaron la influencia de las condiciones de la síntesis en las características de los materiales obtenidos.

Los avances en el diseño de nanomateriales de sílice mesoestructurada han permitido un control preciso de sus propiedades físicas y químicas, con el fin de obtener materiales específicos para aplicaciones determinadas en reacciones de esterificación y transesterificación [8-12], hidrocrackeo [23], fotosíntesis artificial [24] y degradación de colorantes [25], así también para la adsorción de metales pesados [26] y colorantes [27]. Entre las sílices mesoestructuradas se encuentra la sílice SBA-15 [28] (Santa Barbara Amorphous) que presenta un empaquetamiento hexagonal de poros cilíndricos paralelos e interconectados (Figura 2a), la sílice KIT-6 (Korean Institute of Technology) [29] con una red tridimensional cúbica bicontinua de poros (Figura 2b) y la sílice mesocelular MCF [30, 31] (Mesocelular Foam) que exhibe grandes celdas esféricas interconectadas por ventanas más pequeñas dispuestas en una simetría tridimensional cubica centrada en el cuerpo (Figura 2c).

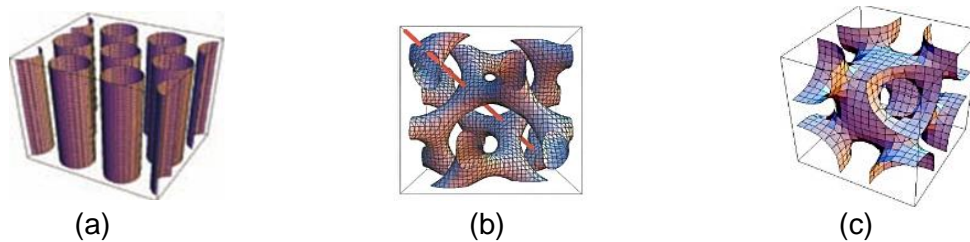


Figura 2. Representación de las estructuras de sílices: (a) SBA-15, (b) KIT- 6, y (c) MCF [30].

En este orden, los tres materiales exhiben distinto ordenamiento de su estructura porosa, pero también valores crecientes de tamaño de poro que pueden permitir la rápida difusión de especies moleculares considerablemente grandes, presentes en fluidos gaseosos o líquidos.

Además de sus ventajosas propiedades para aplicaciones en adsorción y catálisis, las sílices mesoestructuradas también tienen algunas limitaciones, ya que no son muy estables térmica y mecánicamente en medio acuoso. Asimismo, las sílices puras tienen superficies que desde el punto de vista químico son prácticamente inertes. Sin embargo, esta característica puede ser modificada mediante la incorporación (injerto) de heteroátomos o el anclaje de grupos orgánicos reactivos (funcionalización) sobre la superficie de las sílices, para obtener materiales altamente activos y selectivos en una gran variedad de procesos de adsorción o catálisis. Los procesos de funcionalización química de las superficies de las sílices son complejos, pueden ocasionar deterioro de la estructura porosa y de las propiedades texturales, o la concentración de funcionalidades superficiales puede resultar no muy alta, como confirman estudios realizados para distintos procesos de funcionalización superficial en materiales de sílice [32, 33].

1.3 Materiales de carbón mesoporoso

En los últimos años se ha generado gran interés por los materiales de carbón mesoporoso ordenados (CMO). Estos presentan una estructura porosa bien desarrollada y organizada, estrecha distribución de tamaño de poro en el rango mesoporoso, buena conductividad eléctrica y térmica, estabilidad en medios acuosos no oxidantes y facilidad de incorporación de grupos funcionales en su superficie [32]. Entre los métodos de síntesis de estos materiales (carbonización de los precursores orgánicos en forma de geles [34] o con asistencia de compuestos organometálicos [35], etc.), la técnica de nanomoldeo asegura obtener un material mesoestructurado y uniforme. Esta técnica utiliza materiales con estructura porosa bien definida como nanomoldes, para la obtención de materiales de carbono mesoestructurados. La sílice meso-ordenada es el material inorgánico más utilizado como agente-director de estructura porosa. La síntesis de materiales de carbón

mesoporosos presentada esquemáticamente en la Figura 3, consiste en repetir los pasos que llevan a la obtención de una sílice mesoestructurada (Figura 3a), la cual es posteriormente impregnada con un precursor orgánico (Figura 3b) que es carbonizado, para obtener un compósito sílice/carbón (Figura 3c) del que finalmente se elimina la plantilla inorgánica por disolución (Figura 3d). La red de poros de la sílice y la morfología de sus partículas, se preservan en la estructura del carbón finalmente obtenida.

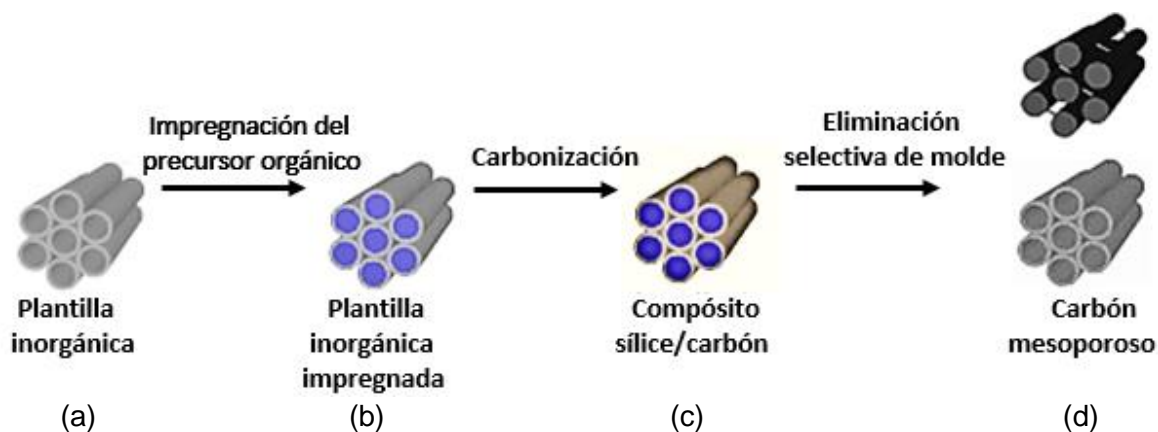


Figura 3. Ilustración esquemática de la síntesis de carbón mesoporoso por técnica de endonanomoldeo: (a) agente-director, (b) plantilla impregnada, (c) compósito sílice/carbón y (d) carbón mesoestructurado [36].

Entre los primeros materiales mesoporosos de carbón sintetizados a partir de una plantilla sólida se cita al designado como CMK1, donde la sílice MCM-48 se utilizó como molde y la sacarosa impregnada como precursor de carbono [36].

Al igual que en el caso de los materiales mesoporosos de sílice, las características de los carbones mesoestructurados también pueden ser controladas y modificadas con el fin de obtener materiales específicos para aplicaciones específicas. Las investigaciones relacionadas con este tema han estudiado distintas estrategias de síntesis variando tipo de plantilla inorgánica [37], aditivos [37, 38], precursores de carbono [38, 39] y condiciones de síntesis [38-40]. De este modo se obtienen estructuras porosas de carbón que difieren en tamaño de poro, simetría, morfología y tamaño de partícula. Las superficies de estas estructuras mesoporosas de carbón pueden ser funcionalizadas por el método de co-condensación o por el

método de injerto post-síntesis (grafting), para obtener carbones mesoporosos altamente activos para algunas aplicaciones prácticas en adsorción y catálisis.

M. R. Benzigar y col. [33] han publicado una revisión de la amplia gama de metodologías empleadas en los últimos cinco años para la preparación y funcionalización de materiales mesoporosos de carbón, a través de la incorporación de metales, heteroátomos no metálicos, heteroátomos múltiples y diferentes grupos funcionales, así como las posibles aplicaciones de estos materiales en adsorción/separación de moléculas voluminosas, catálisis heterogénea, fotocatalisis, almacenamiento de energía, celdas de combustible, detección o almacenamiento de gases, dosificación de fármacos, etc. Algunas investigaciones recientes han reportado la aplicación de este tipo de materiales en procesos de adsorción [41], catálisis heterogénea [42], inmovilización de enzimas [43], como supercondensadores [44], etc.

En general los materiales mesoporosos de carbón presentan excelentes propiedades de estabilidad térmica, mecánica y química. No obstante, hay un riesgo latente de pérdida parcial de la estructura porosa o de su ordenamiento, durante algunos tratamientos químicos en condiciones muy severas, como es el caso de la sulfonación superficial [45]. Los materiales mesoestructurados de carbón obtenidos por técnica de nanomoldeo conllevan un proceso de síntesis muy complicado, largo y costoso, durante el cual se puede presentar deterioro de la estructura porosa en alguna de sus etapas. En este contexto, son deseables procedimientos de preparación de materiales mesoporosos que no presenten la gama de problemas mencionados.

1.4 Materiales compuestos (compósitos) sílice/carbón

El diseño de nuevos nanomateriales compuestos (nano compósitos) que combinen o mejoren las propiedades de sus componentes individuales constituye un área de investigación de creciente interés. Para el desarrollo de materiales adsorbentes y/o catalíticos con propiedades “a medida” para aplicaciones específicas, se ha propuesto el uso alternativo de materiales compuestos meso-ordenados sílice/carbón, como plataformas materiales para el diseño de

adsorbentes y catalizadores. Se ha reportado que, en muchos procesos, los materiales compuestos sílice/carbón exhiben propiedades superiores a las de sus componentes por separado, como resultado de una sinergia entre las propiedades de sílices meso-ordenadas (elevada área superficial y ordenamiento de alto rango en la estructura porosa) y las propiedades de carbones activos, tales como conductividad eléctrica, estabilidad térmica y fácil modificación de su química superficial por funcionalización [46-50].

F. Hoffmann y col. analizaron diferentes tipos de materiales híbridos mesoporosos basados en sílice [46]. N. Wagner y col. compararon las nanoestructuras de los materiales de sílice/carbón en las que la capa de carbón se logra mediante la carbonización de diferentes polímeros [47]. Los investigadores Q. Yang y col. [48], así como T. Yokoi y col. [49], demostraron que los compósitos mesoporosos sílice/carbón exhiben mayor estabilidad térmica, mecánica y química comparada con cada uno de sus componentes puros por separado. M. Aparicio y col. [50] realizaron un estudio del comportamiento del carbono y de materiales sílice/carbón frente a la oxidación, demostrando que los materiales compuestos conservan sus propiedades mecánicas a temperaturas más elevadas.

El método más común para generar una capa de carbón sobre la superficie de una sílice meso-ordenada consiste en impregnar un compuesto orgánico sobre la superficie de la sílice pura previamente preparada y posteriormente carbonizarlo, aplicando previamente una oxidación con ácido sulfúrico [47]. Un segundo método importante es la Deposición Química en Fase Vapor (CVD), donde la capa de carbón es formada mediante deposición química de vapor de carbono utilizando acetileno como precursor. Este método en comparación con el primero requiere de una instrumentación más elaborada y costosa [47].

Los materiales compuestos sílice/carbón nano-moldeados también se han preparado usando la plantilla orgánica moldeante junto con una sustancia orgánica adicional como fuentes de carbono. Así, Yu y col. [51] sintetizaron un material de carbón mesoporoso a partir de un material híbrido sílice MCM-48/surfactante y divinilbenceno como precursor adicional de carbono, mientras que Lu y col. [52]

sintetizaron composites sílice/carbón empleando el ensamble entre 1,4-bis(trietoxisilil)benceno y Pluronic 123 como precursores de la fase de carbón.

Las propiedades de los compósitos mesoporosos sílice/carbón también pueden ser diseñadas especialmente, para optimizar su desempeño en aplicaciones específicas como se reporta en diversos artículos. Por ejemplo, J. Pang y col. [53] se enfocaron en las rutas de síntesis de compósitos sílice/carbón mesoestructurados a partir de organosilanos, diseñados para almacenamiento de hidrógeno. L. Meng y col. [54] presentaron rutas de síntesis de materiales híbridos porosos estructurados sílice/C/N aplicados para la adsorción de colorantes orgánicos. A. Álvarez y col. [47] compararon compósitos sílice/carbón sintetizados mediante diferentes rutas para su aplicación en baterías ion-litio. P. Russo y col. [55] reportaron la preparación de compuestos mesoporosos sílice/carbón (S/C) funcionalizados con grupos $-SO_3H$ (sulfónicos) y su aplicación como catalizadores ácidos sólidos para producir bioproductos útiles (éteres furánicos y levulínicos).

La mayoría de los métodos utilizados para sintetizar compósitos sílice/carbón todavía son bastante elaborados y costosos. Se requieren condiciones de alta temperatura y presión, aplicación de diferentes aditivos y precursores costosos, y existe el riesgo de formación de compuestos químicos nocivos no deseados; los materiales obtenidos tienen alto costo. Las tendencias en la investigación actual, de acuerdo con los principios de la Química Verde, centran su atención en procedimientos más sustentables. Así, por ejemplo, A. Lu y col. [52] reportaron la formación de estructuras de carbón mesoporosas sobre sílice, mediante un autoensamblaje entre resorcinol-formaldehído y surfactante F127 en fase acuosa y en presencia de ácido glutámico como catalizador. La ventaja de este procedimiento de síntesis es la de involucrar un solo paso, el proceso se enfoca en el autoensamblaje de polímeros y sólo implica el uso de precursores orgánicos simples y agua.

1.5 Carbones activos sustentables

El desarrollo de materiales sustentables en base a compuestos precursores renovables y abundantes, se considera de gran importancia en la actualidad. Cada

vez se pone más atención en la síntesis y aplicación de carbón sustentable, especialmente en la industria energética y química. La producción de carbón mesoporoso sustentable a partir de azúcares o polisacáridos abundantes en la naturaleza y con estructuras organizadas naturalmente, es una tecnología relativamente nueva que está generando un área de investigación en rápida expansión debido al excepcional potencial de este material.

El almidón es un polisacárido natural ampliamente disponible y un precursor excelente para la obtención de carbón mesoporoso, debido a su bajo costo y renovabilidad, además de ser fácil de extraer, purificar y procesar para obtener una estructura organizada. El almidón se compone principalmente de dos tipos de polisacáridos, amilosa y amilopectina [56], y forma gránulos que consisten de dos tipos de anillos de crecimiento, lamelares amorfos y cristalinos concéntricos.

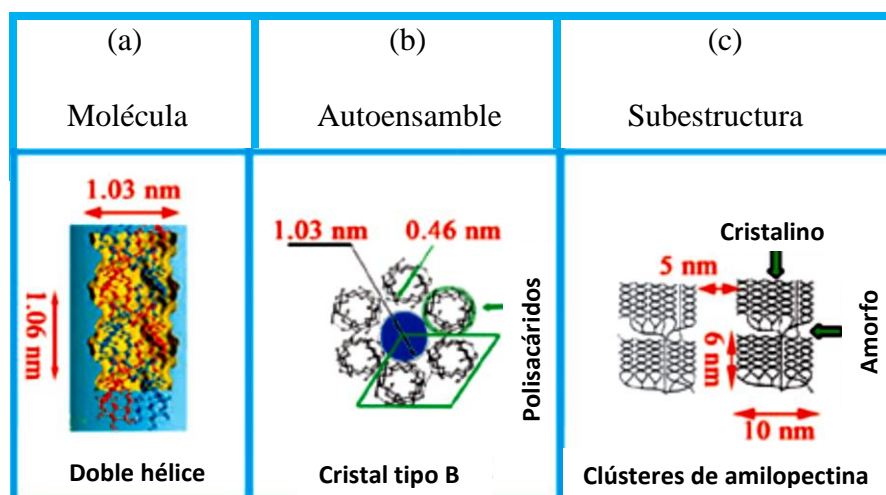


Figura 4. Estructura jerárquica organizada del almidón: (a) molécula formada por polímeros de glucosa, (b) organización de polisacáridos en una estructura jerárquica y (c) estructura organizada del almidón [44].

En la Figura 4 se presenta la organización estructural de almidón. Los anillos de crecimiento cristalino se componen de cadenas de amilopectina en una conformación de doble hélice lateralmente compacta (Fig.4a), formando nanocapas cristalinas y amorfas separadas. Las capas amorfas se encuentran alrededor de los nodos de ramificación de la amilopectina, como se puede apreciar en las Figuras 4b y 4c. Los tamaños característicos de los poros que forman la estructura porosa del

almidón, presentan en promedio valores alrededor de 5 nm y las partes solidas dimensiones de 10 x 6 nm [57].

Actualmente existe un gran interés en estudiar materiales basados en estructuras organizadas de biomateriales como el almidón. Por ejemplo, J. H. Clark y col. [45] reportaron la síntesis de una nueva forma de carbón mesoporoso llamado Starbon, obtenido de la carbonización a baja temperatura de almidón expandido. Debido a la presencia de diversos grupos activos superficiales, el Starbon puede ser fácilmente modificado químicamente. Así, el tratamiento de materiales Starbon con ácido sulfúrico produce un material sólido con propiedades ácidas que tiene características prometedoras para aplicaciones en catálisis heterogénea. Se han realizado algunos estudios comparativos entre Starbon y materiales carbonosos comerciales similares. R. White y col. [58] reportaron estudios sobre diferentes rutas de preparación de materiales de carbón poroso a partir de recursos renovables, mientras que H. L. Parker y col. [59] demostraron la eficacia de Starbon como adsorbente para la eliminación de fenoles presentes en aguas residuales industriales. M. Titirici y col. [57] revisaron los últimos avances en cuanto a la producción de materiales de carbono sustentables, destacando su aplicación en importantes ámbitos de aplicación relacionados con el medio ambiente y la energía.

1.6 Justificación de la investigación

Los materiales mesoporosos empleados como adsorbentes o soportes de catalizadores, deben poseer muy buenas propiedades mecánicas (estabilidad), térmicas (resistencia) y texturales (superficie específica y tamaño de poro grandes) por un lado y, por el otro, alta actividad y selectividad catalítica en procesos químicos específicos. Es previsible esperar que, debido a la sinergia de los componentes de compósitos sílice/carbón mesoporosos, se pueden obtener plataformas materiales estables para el diseño de adsorbentes o catalizadores heterogéneos, mediante la incorporación en sus superficies de ciertas especies químicas reactivas.

Ante los crecientes problemas ambientales y el eventual agotamiento de combustibles fósiles tradicionales, una potencial alternativa es el uso de combustibles “verdes” como el biodiesel, obtenidos mediante procesos catalíticos

heterogéneos. El biodiesel es similar en propiedades de combustión al diésel obtenido a partir del petróleo, pero prácticamente libre de azufre; esto lo hace un combustible más limpio que puede ayudar a reducir los problemas de contaminación ambiental por óxidos de azufre y nitrógeno. Los materiales compuestos sílice/carbón con grupos sulfónicos incorporados a la superficie del carbón, parecen idóneos como catalizadores heterogéneos de carácter ácido para reacciones de esterificación y transesterificación, mediante las cuales se producen las moléculas constituyentes de biocombustibles de primera generación [60].

Otro grave problema de contaminación ambiental se origina por el desecho de aguas residuales industriales contaminadas con colorantes o metales pesados en el agua de ríos, lagos y otras fuentes de agua para consumo humano. El uso de adsorbentes es una opción tecnológica real para prevenir y remediar la contaminación de aguas por este tipo de especies químicas, debido a su simplicidad y bajo costo.

De la producción mundial de colorantes, aproximadamente el 15 % de éstos es desechado tan sólo por la industria textil en el agua utilizada en los procesos de teñido [61], es decir, sin considerar otras actividades antropogénicas en las que se utilizan colorantes. La liberación de estas aguas residuales coloreadas no tratadas a drenajes y corrientes de los ríos, es una potencial fuente de contaminación que provoca eutrofización y dramáticas perturbaciones en los ecosistemas acuáticos.

La presencia de metales pesados en el medio ambiente se da por vía natural y antropogénica. Los metales se movilizan en matrices de agua, suelo y aire, son persistentes y no pueden ser degradados mediante procesos biológicos, físicos o químicos. Una vez que entran en los ecosistemas acuáticos, se transforman a través de procesos biogeoquímicos y se distribuyen en formas diversas con distintas características fisicoquímicas, ya sea como material particulado ($> 0.45 \mu\text{m}$), coloidal ($1 \text{ nm}-0.45 \mu\text{m}$), o como especies disueltas ($=1 \text{ nm}$) [62].

Las sales de plomo (II) y los compuestos orgánicos de plomo son dañinos desde el punto de vista toxicológico, no obstante que los niveles de concentración de este metal en aguas residuales están bastante limitados por la poca solubilidad de muchos de sus compuestos. Una de las mayores fuentes de contaminación de

aguas por plomo es la industria minera, por lo que la Organización Mundial de la Salud (WHO) ha establecido concentraciones permitidas de plomo no mayores a 10 ppb en aguas potables. Al pH usual de aguas residuales no tratadas (~ 6.5) el plomo está presente en forma de cationes Pb^{2+} solvatados, que interaccionan fácilmente por adsorción con materia particulada y coloidal, tanto orgánica como inorgánica, lo cual influye en los tiempos de residencia y transporte del metal desde las corrientes de agua a los sedimentos y a otras matrices de transporte [62].

El cromo es un metal tóxico que en aguas residuales se encuentra principalmente en las formas iónicas Cr^{3+} y Cr^{6+} , dependiendo del pH del medio. El Cr^{6+} es la forma más tóxica y la que tiene mayor movilidad en medio acuoso, mientras que Cr^{3+} no es dañino a bajas concentraciones y tiene menor movilidad debido a la poca solubilidad del hidróxido crómico; el Cr^{6+} es tóxico para la mayoría de los microorganismos y carcinógeno para la mayoría de las especies animales [63]. En solución, Cr^{6+} forma parte de diferentes especies aniónicas bivalentes dependiendo del pH y de su concentración. Así, está presente como ácido crómico (H_2CrO_4) si el pH es menor a 1, como cromato ácido ($HCrO_4^-$) si el pH está entre 1 y 7, aparece como iones cromato (CrO_4^{2-}) si el pH está por arriba de 7 o como iones dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) si su concentración es mayor a 1 g/L [64, 65].

Las principales fuentes contaminantes de medios acuáticos por arsénico son las industrias de fundición, pinturas y pigmentos, y metalmecánica. En aguas superficiales oxigenadas el arsénico se encuentra usualmente como arsenatos ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$), mientras que en medios reductores como sedimentos y aguas subterráneas en forma de arsenitos ($H_2AsO_3^-$); estas especies se forman predominantemente a pH en el rango 6.5-8.5 característico de aguas sin tratamiento y su solubilidad es suficiente para que se transporten en los sistemas acuáticos [66].

Debido a que las leyes de protección al ambiente son cada vez más estrictas, las tecnologías para la eliminación de contaminantes en medios acuosos tienen que ser revisadas para hacerlas más eficaces y efectivas. Entre ellas, los métodos físicos como la adsorción [67], los métodos biológicos (biodegradación) [68] y los métodos químicos (cloración y ozonización) [69] son los más frecuentemente usados. Como ya se comentó, el uso de materiales adsorbentes

para la purificación de aguas es cada vez más frecuente, ya que se trata de un proceso muy eficiente, simple y económico. Para una aplicación tan específica e importante como ésta, se pueden diseñar materiales compuestos sílice/carbón con propiedades a modo, para combatir o prevenir la contaminación de aguas residuales con colorantes catiónicos o aniones de metales pesados mediante su adsorción [70].

Con base en los antecedentes revisados anteriormente, se planeó esta investigación dirigida a la síntesis de materiales compuestos sílice/ carbón mesoestructurados con propiedades avanzadas, incluyendo el estudio de diversas técnicas de síntesis y el desarrollo de procedimientos más sencillos y económicos. Por ello, como alternativa a las metodologías generales empleadas convencionalmente para sintetizar materiales compuestos sílice/carbón meso-ordenados, en el presente trabajo se consideró su preparación directa a partir de los materiales híbridos sílice/surfactante empleados como precursores para la preparación de sílices mesoestructuradas. La carbonización directa de la plantilla estructurante para generar la fase de carbón es una novedosa estrategia de síntesis no probada sistemáticamente que permite simplificar la preparación de materiales compuestos sílice/carbón, ya que de este modo se eliminan algunas reacciones de conversión y el uso de sustancias adicionales como fuentes de carbono, usualmente involucradas en los procedimientos convencionales de síntesis [70,71].

Para el estudio que aquí se reporta, los materiales híbridos sílice/surfactante fueron preparados utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) y silicato sódico líquido como precursores de la fase de óxido de silicio, mientras que se utilizó Pluronic 123 y almidón de maíz como precursores de la fase de carbón. Los materiales compuestos sílice/carbón obtenidos fueron posteriormente funcionalizados con grupos ácidos oxigenados o sulfónicos, y probados como adsorbentes de colorantes y metales como plomo, cromo y arsénico, así también como catalizadores ácidos en reacciones de esterificación de ácidos grasos.

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo general

De acuerdo con lo antes expuesto, el objetivo general de este trabajo fue desarrollar procesos simples y económicos para la síntesis de materiales compuestos (compósitos) sílice/carbón mesoestructurados, así como de materiales derivados funcionalizados con propiedades físicas y químicas avanzadas, para su aplicación en adsorción y catálisis.

1.7.2 Objetivos específicos

- 1) Preparar sílices mesoestructuradas SBA-15, KIT-6 y MCF, así como los correspondientes compósitos sílice/carbón, fabricados de manera convencional a partir de la impregnación de las sílices con precursores de carbono externos.
- 2) Sintetizar compósitos mesoporosos sílice/carbón con estructuras de SBA-15, KIT-6 y MCF, aprovechando la plantilla orgánica estructurante formada por el surfactante Pluronic 123 como fuente única de carbono.
- 3) Sintetizar compósitos mesoporosos sílice/carbón a partir de fuentes renovables de silicio y carbono de bajo costo (solución de silicato sódico y almidón de maíz), de manera simple y bajo condiciones suaves.
- 4) Funcionalizar los compósitos sílice/carbón mesoporosos con grupos carboxílicos y sulfónicos, mediante oxidación post-síntesis de la capa de carbón, para aplicaciones específicas en adsorción y catálisis.
- 5) Estudiar la capacidad de adsorción de los compósitos sílice/carbón funcionalizados con grupos carboxílicos, para retener colorantes azoicos como azul de metileno o especies iónicas de metales pesados (Cr^{6+} , Pb^{2+} , As^{5+}).
- 6) Estudiar la actividad catalítica de los compósitos sílice/carbón funcionalizados con grupos sulfónicos en reacciones de esterificación de ácidos grasos puros y en mezclas constituyentes de aceites comestibles comerciales.

CAPITULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se enumeran los reactivos utilizados y se describen los procedimientos de la síntesis de los compósitos sílice/carbón estudiados. Como matriz de sílice se utilizaron 4 tipos de este material: SBA-15, KIT-6, sílice mesocelular MCF y sílice mesoporosa SMP obtenida a partir de silicato sódico y almidón como precursores. También se describen las técnicas de caracterización utilizadas para determinar las propiedades físicas y químicas de los materiales obtenidos, tales como microscopía electrónica de barrido (HRSEM), difracción de rayos-X (XRD), adsorción física de nitrógeno a 77 K, espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRS), desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH₃), espectrofotometría de absorción ultravioleta-visible (UV-VIS), espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (OES-ICP) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GCMS). Además, se especifican las condiciones de los ensayos para la aplicación de los materiales derivados obtenidos por funcionalización de los compósitos sílice/carbón sintetizados, como adsorbentes de colorantes de uso industrial como el azul metileno (AM) y de especies aniónicas de metales pesados generadas por disolución en medio acuoso de sales de uso común en la industria. Por último, se describen las condiciones en que se valoró la actividad de los compósitos sulfonados como catalizadores de la reacción de esterificación de ácidos grasos con metanol, que es la reacción base para la fabricación de biocombustibles de primera generación.

2.1 Reactivos

Todos los reactivos químicos (grado analítico) adquiridos para la realización de este trabajo se usaron tal como se adquirieron. Para la fabricación de soluciones acuosas estándar se empleó agua desionizada (0.055 μ S/cm, 18.2 M Ω cm, pH 5-7). Tetraetilortosilicato [TEOS, (C₂H₅O)₄Si], polímero tribloque Pluronic 123 [(EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀], fluoruro de amonio (NH₄F), n-butanol (C₄H₉OH), 1,3,5-

trimetilbenceno ($C_6H_3(CH_3)_3$), persulfato amónico $[(NH_4)_2S_2O_8]$, ácido p-toluensulfónico ($CH_3C_6H_4SO_3H$), dihidroxinaftaleno $[C_{10}H_6(OH)_2]$ y solución de silicato sódico (Na_2SiO_3 , $Na_2O \sim 10.6\%$ y $SiO_2 \sim 26.5\%$) fueron adquiridos de marca Sigma-Aldrich. También se utilizó ácido clorhídrico (HCl, 37%) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) de marca J. T. Baker, acetona (C_3H_6O) de marca Meyer y etanol (C_2H_5OH) de marca Fermont. Durante las pruebas de aplicación se ocuparon ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$, 90%), arsenito de sodio ($NaAsO_2$, 90%) y dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) de la marca Sigma-Aldrich; metanol (CH_3OH , 95%) y nitrato de plomo ($Pb(NO_3)_2$) de marca Meyer; cloroformo ($CHCl_3$) de marca Health Hazard; cloruro de metiltionina ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, 2.5%) de marca Lomas y almidón de maíz de marca comercial $[(C_6H_{10}O_5)_n]$.

2.2 Síntesis de materiales

Las principales etapas de la síntesis de los materiales estudiados se describen en el esquema de la Figura 5.

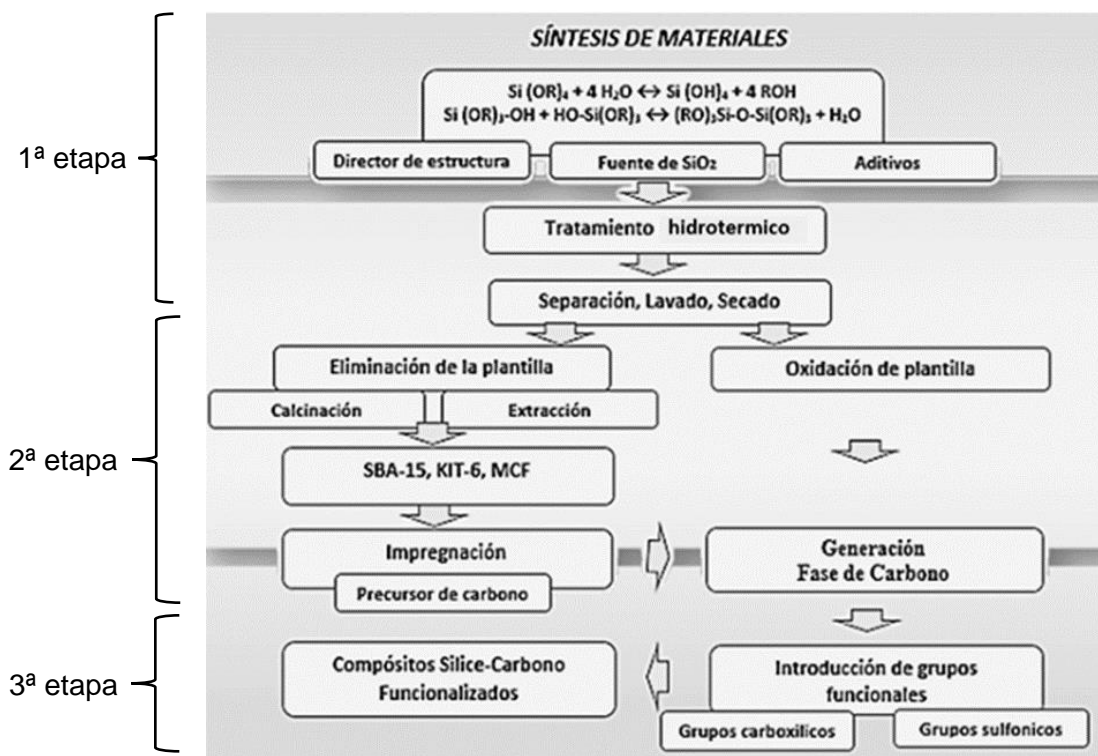


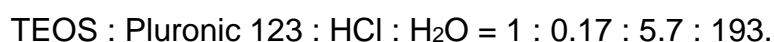
Figura 5. Rutas de la síntesis de compósitos sílice/carbón y de sus derivados funcionalizados reportados en este trabajo.

La primera etapa de la síntesis consistió en obtener los materiales híbridos sílice/surfactante por medio del método hidrotérmico o nanomoldeo, los cuales fueron posteriormente separados de la mezcla de reacción y preparados para la siguiente etapa mediante lavado y secado. En la segunda etapa se sintetizaron los compósitos sílice/carbón (S/C), empleando dos procedimientos diferentes: a) el método convencional que implica eliminar la plantilla orgánica estructurante por calcinación (o mediante extracción por solventes), impregnar la sílice ordenada pura obtenida con un precursor externo de carbono y generar la fase de carbón mediante un proceso de pirólisis; y b) un método no convencional donde la propia plantilla mesoestructurante se utiliza como única fuente de carbono, el cual se oxida de manera controlada para generar la fase de carbón activo. Una parte de las sílices puras SBA-15, KIT-6, MCF y SMP, sintetizadas durante la segunda etapa para obtener los compósitos S/C por el método convencional, se utilizaron como materiales de referencia contra cuyas propiedades se compararon las de todos los materiales derivados a partir de ellas. En la tercera etapa de los procesos de síntesis, los compósitos sílice/carbón (S/C) fueron funcionalizados superficialmente con grupos oxigenados y sulfónicos, a fin de obtener materiales con propiedades ácidas diseñadas para la retención específica de especies aniónicas en medios acuosos, o para inducir y acelerar reacciones catalíticas ácidas.

2.2.1 Síntesis de materiales híbridos

Como primera etapa de la síntesis de los compósitos sílice/carbón se prepararon 5 tipos de materiales híbridos sílice/surfactante.

1. El material híbrido **surfactante/sílice SBA-15** se sintetizó según los procedimientos reportados por D. Y. Zhao y col. [28,72], con algunas modificaciones según el procedimiento reportado por B. L. Newalkar y col. [18]. Se utilizó tetraetil-ortoasilicato (TEOS) como fuente de silicio y Pluronic 123 (P123) para formar la plantilla moldeante, en una mezcla reaccionante de composición molar:



En un reactor de vidrio Pyrex se mezclaron 3.69 mL de TEOS, 1.64 g de Pluronic 123, 47.50 mL de solución acuosa 0.2 M en HCl y 57.90 mL de agua

desionizada; estas cantidades fueron calculadas para preparar 1 g de SiO₂ pura. El reactor fue colocado en un horno de microondas donde la mezcla reaccionante se mantuvo bajo agitación y condiciones hidrotérmicas a 35 °C por 20 h y a 93 °C por 2 h. El sólido resultante se filtró bajo vacío, se lavó con etanol y se secó a temperatura ambiente.

2. El material híbrido **surfactante/sílice KIT-6** se obtuvo de acuerdo con el procedimiento descrito por F. Kleitz y col. [29, 73], a partir de una mezcla reaccionante de composición molar:

TEOS : Pluronic 123 : HCl : H₂O : C₄H₉OH = 1 : 0.17 : 1.83 : 195 : 1.31.

La mezcla reaccionante se formó mezclando en un vaso de precipitados 3.69 mL de TEOS, 1.64 g de Pluronic 123, 15.25 mL de solución acuosa 2.0 M en HCl, 58.50 mL de agua desionizada y 2 mL de n-butanol. Esta mezcla se mantuvo bajo agitación a 35 °C durante 24 h y en condiciones estáticas a 130 °C por 24 h. El sólido formado se filtró bajo vacío, se lavó con etanol y se secó a temperatura ambiente. El n-butanol se incluyó como co-disolvente y como auxiliar del agente moldeante, para provocar hinchamiento micelar; las cantidades de reactivos usadas fueron calculadas para producir 1 g de sílice pura.

3. El híbrido **surfactante/sílice mesocelular** fue preparado según el método presentado por P. Schmidt-Winkel y col. [74], a partir de una mezcla reaccionante de composición molar:

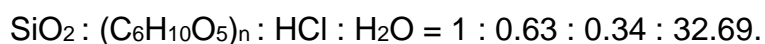
TEOS : Pluronic 123 : HCl : H₂O : NH₄F : TMB = 1 : 0.02 : 5.71 : 171.95 : 0.03 : 0.81

La mezcla reaccionante se formó adicionando en recipiente de vidrio 3.69 mL de TEOS, 1.93 g de Pluronic 123, 47.50 mL de solución acuosa 2.0 M en HCl, 51.59 mL de agua desionizada, 0.02 g de NH₄F y 1.87 mL de TMB. El recipiente de vidrio fue cerrado herméticamente, para mantener la mezcla reaccionante bajo agitación en condiciones hidrotérmicas durante 20 h a 40 °C y en reposo por 24 h a 100 °C. El sólido obtenido se separó por filtración a vacío, se lavó varias veces con etanol y se secó a temperatura ambiente. El 1,3,5-trimetilbenceno (TMB) fue utilizado como expansor micelar y NH₄F para mejorar el ordenamiento en la estructura de la fase

de óxido de silicio [75]; las cantidades de reactivos usadas fueron calculadas para producir 1 g de sílice pura.

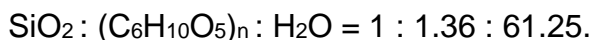
Finalmente, se implementó un proceso inducido por microondas para obtener materiales porosos sustentables de sílice, aprovechando la estructura jerárquica organizada del almidón como agente estructurante o porógeno. Fue necesario realizar un buen número de pruebas hasta establecer las condiciones de reacción óptimas (pH, temperatura, tiempo, intensidad de la radiación de microondas), así como la relación molar adecuada entre los precursores, a fin de promover los procesos de expansión del almidón y la hidrólisis-condensación de silicatos sobre la estructura polimérica organizada del almidón. Los materiales híbridos sílice/plantilla de almidón se sintetizaron a partir de una solución de metasilicato sódico (vidrio líquido) como fuente de silicatos y almidón de maíz como agente porógeno [2, 57, 5, 72].

4. Un híbrido **almidón/sílice** se preparó en medio acuoso ácido, a partir de una mezcla de composición molar:



La etapa inicial de la síntesis consistió en la expansión de almidón. El agua (9.81 mL), solución acuosa 2.0 M en HCl (2.83 mL) y el almidón (1.7 g), se mezclaron bajo la agitación magnética hasta homogenizar completamente la mezcla. A esta mezcla se incorporó la solución de metasilicato sódico (2.66 mL), para dar inicio a la etapa de hidrólisis y condensación de silicatos, manteniendo la mezcla de reacción bajo agitación a temperatura ambiente durante 15 min. Posteriormente durante la etapa de retrogradación la mezcla de reacción se enfrió hasta 5 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas sin agitación. Al material obtenido se le realizaron varios lavados con etanol, seguidos por el secado a 50 °C durante 24 horas.

5. Un híbrido **almidón/sílice** se obtuvo en un medio ligeramente alcalino, aprovechando el pH inducido por el metasilicato de sodio en una mezcla reaccionante de composición molar:



La solución de metasilicato sódico (2.66 mL) se mezcló con almidón (3.67 g) homogenizado completamente en agua destilada (18.38 mL); las cantidades de estos reactivos se calcularon para producir 1 g de SiO₂ pura. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación magnética en condiciones hidrotérmicas irradiando con microondas a temperatura de 80 °C durante 15 min, para luego mantenerla en condiciones estáticas a temperatura de 5 °C durante 24 horas. Por último, la plantilla de almidón fue extraída utilizando etanol como solvente y el sólido obtenido se secó a 50 °C de manera similar al caso anterior.

2.2.2 Síntesis de sílices mesoestructuradas

Las sílices puras mesoestructuradas **SMM** (SBA-15), **SMK** (KIT-6), **SMM** (MCF) y la sílice mesoporosa **SMP**, se obtuvieron calcinando los correspondientes híbridos surfactante/sílice en un reactor de cuarzo y en flujo de aire grado extra seco (70 mL/min); el reactor se mantuvo dentro de un horno tubular vertical cuya temperatura fue elevada hasta 550 °C mediante un programa de calentamiento de 2 °C /min, manteniendo posteriormente la temperatura constante por 4 h, para eliminar completamente la plantilla moldeante por calcinación (“método duro”) [76].

2.2.3 Síntesis de compósitos sílice/carbón

En la segunda etapa de la síntesis se obtuvieron los compósitos sílice/carbón (S/C).

2.2.3a Método convencional

Los materiales mesoestructurados SBA-15/carbón, KIT-6/carbón y MCF/carbón, preparados para fines comparativos, se sintetizaron por el método convencional que involucra eliminación de la plantilla orgánica estructurante, impregnación de la estructura de la sílice con un precursor de carbono externo y finalmente carbonización de este. En la Tabla 1 aparecen los códigos con que se designaron los materiales sintetizados.

Tabla 1. Sílices puras y compósitos sílice/carbón preparados por método convencional.

Material	Descripción
SMS	Sílice SBA-15, TEOS como precursor de sílice, eliminación de plantilla por calcinación a 550 °C.
S/CE5	Compósito SBA-15/carbón, eliminación de plantilla por extracción, precursor externo de carbono (DN), tratado térmicamente a 500 °C.
S/CE8	Compósito SBA-15/carbón, eliminación de plantilla por extracción, precursor externo de carbono (DN), tratado térmicamente a 800 °C.
SMK	Sílice KIT-6, TEOS como precursor de sílice, eliminación de plantilla por calcinación a 550 °C.
K/CE5	Compósito KIT-6/carbón, eliminación de plantilla por extracción, precursor externo de carbono (DN), tratado térmicamente a 500°C.
K/CE8	Compósito KIT-6/carbón, eliminación de plantilla por extracción, precursor externo de carbono (DN), tratado térmicamente a 800°C.
SMM	Sílice mesocelular (MCF), TEOS como precursor de sílice, eliminación de plantilla por calcinación a 550 °C.
M/CE5	Compósito MCF/carbón, eliminación de plantilla por extracción, precursor externo de carbono (DN), tratado térmicamente a 500 °C.
M/CE8	Compósito MCF/carbón, eliminación de plantilla por extracción, precursor externo de carbón (DN), tratado térmicamente a 800 °C.

La plantilla de surfactante se eliminó por un “método suave” [75], esto es, se extrajo con un disolvente para permitir conservar la mayor parte de grupos silanol en la superficie de las sílices. De este modo, el híbrido surfactante/sílice fue tratado inicialmente con una mezcla de 100 mL de etanol y 2 mL de HCl por cada 0.5 g del híbrido, en condiciones de reflujo. El sólido resultante fue lavado con etanol y tratado térmicamente en flujo de nitrógeno de 70 mL/min, con una rampa de calentamiento de 2 °C /min hasta alcanzar 500 °C u 800 °C, manteniendo estas temperaturas durante 1 hora. Posteriormente el material obtenido se impregnó durante 12 h con 2.3-dihidroxinaftaleno (DN), dispersando cada 0.5 g de sílice en una solución de 1

g de DN en 25 mL de acetona, bajo agitación magnética y temperatura ambiente. Finalmente, la sílice impregnada se secó a temperatura ambiente.

La carbonización del precursor externo de carbono DN, se realizó en dos etapas:

1ª. El sólido impregnado se trató térmicamente en flujo de N₂ (70 mL/min) durante 1 h a 300 °C, mediante una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Después de enfriar el material, éste se lavó con acetona para eliminar DN sobrante.

2ª. Los sólidos obtenidos en la primera etapa recibieron un segundo tratamiento térmico en flujo de N₂ (70 mL/min) a temperaturas de 500 °C u 800 °C durante 2 h, con una rampa de calentamiento de 2 °C /min.

Los materiales compuestos preparados usando agente precursor de carbono externo (**CE**) fueron identificados por los códigos **S/CE**, **K/CE** y **M/CE**, incluyendo el dígito **5** u **8** para indicar la temperatura de carbonización. La descripción de los materiales sintetizados se presenta en la Tabla 1.

2.2.3b Método directo

Para obtener los compósitos mesoestructurados sílice/carbón de manera directa, a los materiales híbridos sintetizados surfactante/sílice se aplicó un procedimiento novedoso que consiste en aprovechar la plantilla orgánica estructurante como único precursor de la fase de carbón [71]. La plantilla fue oxidada de manera controlada con ácido sulfúrico y posteriormente carbonizada.

La descomposición de la plantilla moldeante constituida por el copolímero Pluronic 123, en una capa de carbono adherida a las paredes de los poros, se realizó mediante un tratamiento de dos etapas:

1ª - Oxidación parcial controlada de la plantilla orgánica moldeante con solución 0.2 M en H₂SO₄ (relación masa/volumen 1:1), calentando la mezcla sin agitación durante 5 h a 100 °C y 12 h más a 150 °C; para separar el material sólido, la dispersión acuosa ácida resultante se filtró bajo vacío.

2^a - Carbonización completa de la plantilla Pluronic 123 parcialmente degradada, calentando a 2 °C /min en un reactor de cuarzo y en flujo de N₂ (70 mL/min) hasta alcanzar temperaturas de 500 °C u 800 °C; en cada caso, estas temperaturas de calcinación se mantuvieron durante 1 h.

Los materiales compuestos sílice/carbono sintetizados por este procedimiento recibieron las denominaciones **S/CP**, **K/CP** y **M/CP**, para indicar que la fase inorgánica es una sílice mesoporosa (**S**, **K**, **M**) y que la fase de carbono fue producida directamente de la plantilla moldeante (**CP**). A estos códigos se añadió un dígito **5** u **8** para indicar la temperatura final de carbonización. La descripción de los materiales sintetizados se presenta en la Tabla 2.

Los materiales sustentables **SMP/CP** se elaboraron a partir de híbridos almidón/sílice. Los híbridos se impregnaron con solución del ácido p-toluensulfónico en acetona (20 mg de ácido por cada gramo de almidón), en cantidad suficiente para humedecer el sólido. Los materiales impregnados se pirolizaron en condiciones suaves (a temperatura relativamente baja) en dos etapas [57]:

1^a - durante 12 horas a la temperatura de 120 °C, en flujo de nitrógeno de 70 mL/min y con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

2^a - durante 3 horas a la temperatura de 450 °C, en flujo de nitrógeno de 70 mL/min y con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

Los materiales compuestos sílice/carbono sintetizados de este modo recibieron las denominaciones **SMP/CPA** y **SMP/CPB**, para indicar que la fase inorgánica es una sílice mesoporosa (**SMP**), la fase de carbono fue producida directamente de la plantilla moldeante de almidón (**CP**), la letra **A** (ácido) o **B** (básico) se añadió para señalar el medio en que ocurrió la reacción de síntesis y un dígito **4** para indicar la temperatura final de carbonización (Tabla 2).

Tabla 2. Relación de compósitos sílice/carbón obtenidos por método directo.

Material	Descripción
S/CP5	Compósito sílice SBA-15/carbón, plantilla P123 como precursor de carbono, tratado térmicamente a 500 °C.
S/CP8	Compósito sílice SBA-15/carbón, plantilla P123 como precursor de carbono, tratado térmicamente a 800 °C.
K/CP5	Compósito sílice KIT-6/carbón, plantilla P123 como precursor de carbono, tratado térmicamente a 500 °C.
K/CP8	Compósito sílice KIT-6/carbón, plantilla P123 como precursor de carbono, tratado térmicamente a 800 °C.
M/CP5	Compósito sílice MCF/carbón, plantilla P123 como precursor de carbono, tratado térmicamente a 500 °C.
M/CP8	Compósito sílice MCF/carbón, plantilla P123 como precursor de carbono, tratado térmicamente a 800 °C.
SMP/CPA4	Compósito sílice MP/carbón, plantilla de almidón como precursor de carbono, síntesis en medio ácido, tratado térmicamente a 400 °C.
SMP/CPB4	Compósito sílice MP/carbón, plantilla de almidón como precursor de carbono, síntesis en medio alcalino, tratado térmicamente a 400 °C.
SMP	Sílice mesoporosa, metasilicato sódico como precursor de sílice, almidón de maíz como precursor de carbono, eliminación de plantilla por calcinación a 550 °C.

2.2.4 Funcionalización de compósitos sílice/carbón

En la tercera etapa se prepararon los compósitos sílice/carbón funcionalizados. Las propiedades químicas superficiales de los materiales compuestos sílice/ carbón se modificaron por un procedimiento de funcionalización post-síntesis, anclando grupos oxigenados (carboxílicos principalmente) [64] o grupos sulfónicos [65] a las capas de carbono de dichos materiales.

Tabla 3. Relación de compósitos sílice/carbón funcionalizados.

Material	Descripción
S/CE80	Compósito sílice SBA-15/carbón, eliminación de plantilla por extracción, precursor externo de carbón (DN), tratado térmicamente a 800 °C, funcionalizado con grupos carboxílicos.
S/CE5S	Compósito sílice SBA-15/carbón, eliminación de plantilla por extracción, precursor externo de carbono (DN), tratado térmicamente a 500 °C, funcionalizado con grupos sulfónicos.
S/CP80	Compósito sílice SBA-15/carbón, plantilla P123 como precursor de carbono, tratado térmicamente a 800 °C, funcionalizado con grupos carboxílicos.
S/CP5S	Compósito sílice SBA-15/carbón, plantilla P123 como precursor de carbono, tratado térmicamente a 500 °C, funcionalizado con grupos sulfónicos.
K/CE80	Compósito sílice KIT-6/carbón, precursor externo de carbono (DN), tratado térmicamente a 800 °C, funcionalizado con grupos carboxílicos.
K/CE5S	Compósito sílice KIT-6/carbón, eliminación de plantilla por extracción, precursor externo de carbono (DN), tratado térmicamente a 500 °C, funcionalizado con grupos sulfónicos.
K/CP80	Compósito sílice KIT-6/carbón, plantilla P123 como precursor de carbono, tratado térmicamente a 800 °C, funcionalizado con grupos carboxílicos.
K/CP5S	Compósito sílice KIT-6/carbón, plantilla P123 como precursor de carbono, tratado térmicamente a 500 °C, funcionalizado con grupos sulfónicos.
M/CE80	Compósito sílice MCF/carbón, precursor externo de carbono (DN), tratado térmicamente a 800 °C, funcionalizado con grupos carboxílicos.
M/CE5S	Compósito sílice MCF/carbón, eliminación de plantilla por extracción, precursor externo de carbono (DN), tratado térmicamente a 500 °C, funcionalizado con grupos sulfónicos.
M/CP80	Compósito sílice MCF/carbón, plantilla P123 como precursor de carbono, tratado térmicamente a 800 °C, funcionalizado con grupos carboxílicos.
M/CP5S	Compósito sílice MCF/carbón, plantilla P123 como precursor de carbono, tratado térmicamente a 500 °C, funcionalizado con grupos sulfónicos.
MP/CPA4S	Compósito sílice MP/carbón, plantilla de almidón como precursor de carbono, síntesis en medio ácido, tratado térmicamente a 400 °C, funcionalizado con grupos sulfónicos.
MP/CPB4S	Compósito sílice MP/carbón, plantilla de almidón como precursor de carbono, síntesis en medio alcalino, tratado térmicamente a 400 °C, funcionalizado con grupos sulfónicos.

Los grupos funcionales carboxílicos (**O**) generados pueden actuar como sitios de retención para especies químicas cargadas positivamente, lo que resulta deseable para aplicaciones relacionadas con la adsorción de este tipo de especies contaminantes presentes en medios acuosos. La incorporación de grupos sulfónicos (**S**) permite diseñar catalizadores sólidos ácidos, idóneos para una amplia gama de procesos catalíticos como la producción de biodiésel, entre otros.

2.2.4a Funcionalización con grupos ácidos oxigenados

La formación de los grupos oxigenados se realizó mediante la reacción de la capa de carbono de los compósitos sílice/carbono con persulfato amónico como agente oxidante [75]. Para esta oxidación se trató 1 g del compósito sílice/carbón con 10 mL de solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en H_2SO_4 (relación masa/masa 1:1.77); la mezcla se mantuvo bajo agitación por 60 h a temperatura ambiente. Después el sólido fue separado por filtración bajo vacío y lavado con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro.

2.2.4b Funcionalización con grupos ácidos sulfónicos

Los grupos sulfónicos se injertaron a la superficie de la fase de carbono de los compósitos sílice/carbono mediante reacción de sulfonación [76], tratando cada gramo del material con 25 mL de ácido sulfúrico y calentando a 150 °C, en condiciones de reflujo durante 15 h y en atmósfera inerte de nitrógeno. El sólido sulfonado se separó por filtración bajo vacío y se lavó con agua destilada hasta eliminar completamente los sulfatos.

A los códigos de los materiales sílice/carbón sintetizados se adicionaron las letras **O** y **S**, para denotar la funcionalización con grupos oxigenados o sulfónicos, respectivamente. La relación de los materiales funcionalizados se presenta en la Tabla 3.

2.3 Caracterización de materiales

Las propiedades morfológicas, estructurales, físicas y químicas de los materiales sintetizados se determinaron experimentalmente.

La morfología de los materiales investigados se examinó con microscopia electrónica de barrido (HRSEM). Las características estructurales se estudiaron por difracción de rayos-X (XRD), las propiedades texturales se midieron por la técnica de fisisorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido. La caracterización química se realizó mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDX), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRS) y desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃).

El desempeño de los compósitos sílice/carbono funcionalizados se valoró en la adsorción de colorantes azoicos, retención de especies iónicas de metales pesados y catálisis ácida heterogénea. Las concentraciones remanentes de colorante se detectaron mediante espectrofotometría de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) y las concentraciones residuales de metales en soluciones acuosas se revelaron a través de espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (OES-ICP). La cuantificación e identificación de productos obtenidos en las pruebas catalíticas de los compósitos sílice/carbono funcionalizados, se realizó por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GCMS).

2.3.1 Caracterización morfológica: Microscopia electrónica de barrido (HRSEM)

Esta técnica permite determinar la morfología y topología de la superficie externa de los materiales al obtener las imágenes de alta resolución de las superficies de los compuestos en estudio [77, 78]. La morfología y la textura superficial de las partículas de los materiales compuestos sílice/ carbón sintetizados, se analizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM 6610LV, con detector de electrones secundarios tipo Everhard Thormley y voltaje de aceleración del haz de 15 keV.

2.3.2 Caracterización estructural: Difracción de rayos-X (XRD)

Difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva y se aplica a sólidos cristalinos aportando información sobre su naturaleza química, grado de cristalinidad, la orientación preferencial de planos cristalinos, tamaño

promedio de partículas cristalinas, etc. [79, 80]. Los compósitos sílice/ carbón mesoestructurados son materiales estructuralmente amorfos, pero sus sistemas porosos presentan estructuras muy organizadas que también permiten obtener interferencia constructiva, producida por la dispersión del haz de rayos X sobre la superficie de los poros alineados a lo largo de un eje coordinado. Los patrones de difracción de rayos X obtenidos a ángulo bajo (SAXS) para materiales porosos mesoestructurados son resultado del arreglo periódico de largo rango del sistema de poros. La confirmación del ordenamiento impreso por la plantilla moldeante de surfactante en la estructura porosa y la composición por fases de los materiales, se realizó mediante análisis de difracción de rayos X a ángulo bajo (SAXS) y ángulo alto (WAXS), respectivamente, empleando un difractómetro Druker Modelo D8 Discover con fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), detector lineal operando a 40 kV y 40 mA, y realizando escaneos a intervalos de 0.02° en el rango $0.5^\circ < 2\theta < 5^\circ$ y $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$.

2.3.3 Caracterización textural: Adsorción física de nitrógeno

El estudio de la adsorción física de N_2 (fisisorción) es de gran utilidad para la caracterización textural de sólidos porosos, ya que permite determinar la superficial específica, volumen específico total de poro y distribución de tamaño de poro del mismo [81]. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se obtuvieron por técnica de adsorción física de nitrógeno (Praxair, Grado 5) a la temperatura de saturación de nitrógeno líquido (-196°C), empleando un analizador de adsorción de gases AS1-C-MS de Quantachrome, previa desgasificación de las muestras sólidas en condiciones de vacío ($\sim 10^{-3} \text{ torr}$) y a 150°C durante 24 h.

El área superficial específica BET fue calculada procesando los datos de adsorción por el método estándar BET [82]. El volumen total de poro fue estimado a presión relativa 0.99, mientras que el diámetro de mesoporo y la distribución de tamaño de poro se obtuvieron aplicando a los datos de adsorción el método estándar BJH [83].

2.3.4 Caracterización de composición y reactividad química de materiales Sintetizados

2.3.4a Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (XEDS)

La técnica XEDS permite realizar microanálisis químico elemental de manera rápida, analizando la energía de los rayos-X emitidos por el material después de que incide un haz de electrones de alta energía sobre él. Mediante esta energía emitida se puede identificar la composición química elemental del material y la distribución porcentual de los elementos presentes, ya que los elementos químicos emiten rayos-X de energía característica y proporcional a la cantidad de elemento presente [85]. Para obtener los espectros de energía dispersiva de rayos-X (XEDS) e identificar las líneas energéticas características de los elementos químicos presentes en nuestros materiales, se utilizó un microscopio electrónico JEOL Modelo JSM 6610LV con un accesorio Oxford modelo X-Max con detector de Si dopado con Li integrado. El voltaje de aceleración al haz primario aplicado fue de 20 keV y el detector se mantuvo a temperatura cercana a -196°C , con la finalidad de reducir interferencias electrónicas con la radiación X emitida.

2.3.4b Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIRS)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIRS) permite identificar diferentes tipos de grupos funcionales presentes en una muestra, midiendo la energía absorbida o emitida por movimientos vibracionales característicos de esos grupos de átomos [86]. El espectro FTIR de las muestras sólidas estudiadas en este trabajo, se obtuvo mediante un espectrómetro marca Digilab, modelo SCIMITAR Series.

2.3.4c Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃)

La determinación de sitios ácidos o básicos superficiales, aplicando la técnica de desorción a temperatura programada (TPD) [87], se realiza midiendo la cantidad de moléculas sonda (NH₃) quimisorbidas sobre la superficie de un sólido, según se incrementa la temperatura dentro de ciertos rangos. Por este método se

puede determinar el número y naturaleza química, ácida o básica, de los sitios activos a la adsorción, así como la fuerza ácida o básica de dichos sitios según la energía a la que se efectúa la desorción.

Las propiedades de acidez y la fuerza ácida superficial de los materiales compuestos funcionalizados, se determinaron mediante la desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD- NH_3), utilizando un equipo AS1-C-MS de Quantachrome configurado para análisis de quimisorción y un espectrómetro de masas modular Pfeiffer OMNIStar TM como detector de amoníaco desorbido. Las muestras sólidas (0.1 g) contenidas en un reactor de cuarzo en forma de U, fueron activadas en flujo de He a la temperatura de 500 °C calentando a 10-12 °C/min. Las muestras sólidas se enfriaron a 100 °C, se saturaron con NH_3 haciendo pasar un flujo de 30 mL /min durante 1 h y se purgaron en flujo de He (60 mL min^{-1}) durante 2 h, para eliminar exceso de amoníaco y amoníaco fisisorbido. Finalmente, la desorción a temperatura programada de NH_3 se realizó calentando la muestra hasta 900 °C a una velocidad de 5 °C/min, pasando un flujo de He de 30 mL /min. Para cuantificar la cantidad de NH_3 desorbido a diferentes temperaturas, se monitorearon las masas moleculares 17 y 16 (umas), y se integró el área bajo la curva del perfil de desorción entre 100 y 900 °C.

2.3.4d Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Esta técnica de caracterización se basa en la absorción por una sustancia de radiación electromagnética en el rango de longitudes de onda del ultravioleta cercano, visible e infrarrojo cercano (200 nm - 800 nm). La radiación absorbida en esta región del espectro por las moléculas provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas para determinar cuantitativamente la cantidad de especies disueltas en un solvente que no absorbe radiación UV-Vis [88].

En el presente trabajo, para cuantificar la adsorción de azul de metileno (AM) sobre los compósitos funcionalizados con grupos carboxilo, la concentración remanente del colorante en el equilibrio adsorción-desorción fue determinada midiendo la absorbancia en la región UV-visible a $\lambda = 663$ nm, que es la longitud de onda característica del máximo de absorbancia para el azul de metileno. Para estas

mediciones se empleó un espectrofotómetro UV-vis marca Agilent modelo Cary 100 Scan.

2.3.4e Espectrofotometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

La espectroscopía de emisión atómica es un método de análisis químico, empleado para cuantificar especies metálicas en solución acuosa. En esta técnica las soluciones son nebulizadas en forma de aerosol, el cual es transportado por una corriente de gas argón hacia la antorcha de plasma acoplada inductivamente. El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización, que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo ICP-OES [89]. El calor del plasma evapora el disolvente y se rompen los enlaces químicos en los analitos que son atomizados e ionizados, generándose los espectros de emisión atómicos. Cada elemento emite luz a una longitud de onda característica. La longitud de onda de la línea espectral atómica da la identidad del elemento, mientras que la intensidad de la luz emitida es proporcional a la cantidad de átomos del elemento. La información es procesada por el sistema informático del equipo de manera automática [89, 90].

Para analizar la capacidad de adsorción de especies metálicas en solución sobre los compósitos funcionalizados con grupos ácidos oxigenados, se midieron las concentraciones residuales de metales pesados (Cr, Pb, As) en las soluciones acuosas después de la adsorción, empleando un equipo ICPOES marca Varian modelo 730-Es, dotado de las lámparas correspondientes.

2.3.4f Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GCMS)

La técnica analítica GCMS combina la cromatografía de gases y la espectroscopía de masas, para separar, identificar y cuantificar las sustancias componentes de una mezcla; los componentes de la mezcla analizada deben ser volátiles o semivolátiles y térmicamente estables a temperaturas de hasta 400 °C [91]. En los sistemas acoplados GCMS, los componentes separados en la columna cromatográfica pasan a un espectrómetro de masas donde ocurre su ionización o

fragmentación por impacto electrónico. Los iones moleculares y los fragmentos iónicos formados son conducidos mediante campos eléctricos hacia el sistema colector y detector. El tipo y proporción relativa de estos fragmentos es característico para cada tipo de moléculas, además de que la velocidad de cada ion depende de su masa. La identificación se refleja en el espectro de masas de la sustancia, cada patrón de fragmentación puede ser comparado con información almacenada en la base de datos del equipo para su identificación preliminar. Cada uno de estos componentes genera una corriente eléctrica proporcional a su cantidad, que se registra en forma de pico cromatográfico, mientras que su identidad química se determina mediante su respectivo espectro de masas [91]. Para el seguimiento en el tiempo de las reacciones donde se emplearon los compósitos sílice/carbón funcionalizados con grupos sulfónicos como catalizadores ácidos, se empleó un equipo de marca Agilent con cromatógrafo de gases modelo 7890A acoplado a un espectrómetro de masas modelo 5975C con cuadrupolo.

2.4 Aplicaciones de compósitos sílice/carbón funcionalizados

2.4.1 Estudios de la capacidad de adsorción

Para determinar la capacidad de adsorción de los materiales compuestos sílice/carbón funcionalizados con grupos oxigenados, S/CE80, S/CP80, K/CE80, K/CP80, M/CE80 y M/CP80, se realizaron ensayos de adsorción del colorante azul de metileno (AM) y de especies iónicas de los metales plomo, cromo y arsénico en solución acuosa.

2.4.1a Remediación de agua contaminada con azul de metileno

Para el estudio de adsorción de azul de metileno (AM) por los compósitos sílice/carbón funcionalizados con grupos oxigenados (Tabla 3), se utilizaron soluciones acuosas estándar con concentraciones de 20, 50, 100, 200 y 300 ppm en AM. En un ensayo típico, 10 mg de material compuesto sílice/ carbón funcionalizado se dispersaron en 40 mL de solución de AM de concentración inicial conocida, a temperatura ambiente y agitación constante. De acuerdo con las

pruebas, se determinó un tiempo de contacto de 2 h para alcanzar el equilibrio de adsorción, utilizando este mismo tiempo de contacto para todos los experimentos posteriores. El material adsorbente se separó de las soluciones acuosas por medio de centrifugación y la concentración residual del colorante fue evaluada periódicamente (5 min, 15 min, 30 min, 2 h) mediante espectroscopía de absorción UV-Vis, tomando en cuenta que el azul de metileno presenta un máximo de absorción a longitud de onda de 663 nm. La cantidad de colorante adsorbido, q_e , en cada caso se calculó mediante la expresión:

$$q_e = (C_o - C_e)V/W, \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde C_o y C_e (mg/L) son las concentraciones de azul de metileno inicial y remanente después de alcanzar el equilibrio de adsorción, respectivamente; V (L) es el volumen de la solución y W (g) es la masa utilizada de adsorbente.

2.4.1b Remediación de agua contaminada con especies iónicas de metales pesados

Los materiales compuestos sílice/ carbón funcionalizados con grupos carboxílicos (-COOH) también fueron probados como adsorbentes de especies iónicas de metales pesados altamente tóxicos como plomo, cromo y arsénico, las cuales frecuentemente aparecen disueltas en aguas residuales desechadas por ciertas industrias. Los ensayos de adsorción desde soluciones acuosas estándar conteniendo Pb^{2+} , Cr^{6+} y As^{3+} , se realizaron a temperatura ambiente y sin acondicionamiento alguno de las soluciones; las pruebas se realizaron directamente al pH de las aguas residuales artificiales (~ 6.5) sin ajuste adicional. Se fabricaron soluciones acuosas estándar de nitrato de plomo, dicromato de potasio y arsenito de sodio, con concentraciones iniciales 1 mM (331.2 ppm, 294.2 ppm y 129.9 ppm, respectivamente); 5 mg del material adsorbente se dispersaron en 10 mL de la solución estándar de cada una de las sales mencionadas.

La concentración residual de cada ion metálico después de un tiempo de contacto de 2 h con el material adsorbente se determinó por espectrofotometría de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) y la cantidad de

metal adsorbido por cada compósito funcionalizado se calculó mediante la Ec. 2.1 utilizada en el caso de la adsorción de azul de metileno.

2.4.2 Esterificación de ácidos grasos: síntesis de biocombustibles

Los materiales compuestos sílice/carbón sulfonados (Tabla 3) se probaron como catalizadores ácidos heterogéneos para la reacción de esterificación de ácido oleico puro con metanol y de mezclas de ácidos grasos presentes en aceites comestibles comerciales. El ácido oleico (AO) se seleccionó como reactivo modelo, ya que este ácido monocarboxílico es componente principal de muchos aceites vegetales (maíz, soya, etc.), incluso del aceite graso extraído de algas marinas que es de alta disponibilidad, bajo costo y está exento de cualquier problema ecológico relacionado con su uso. Así también, se eligió metanol (MeOH) para realizar la esterificación de ácidos grasos, debido a que es barato, reactivo y los ésteres metílicos de ácidos grasos son más volátiles que otros esteres (*e. g.*, los ésteres etílicos), lo que se considera una ventaja en su uso como combustible.

El rendimiento catalítico de la resina comercial de intercambio iónico Amberlita-15 (A-15) se utilizó como referencia, ya que este material también contiene grupos sulfónicos y se encuentra entre los catalizadores ácidos sólidos más activos y ampliamente empleados a nivel industrial, aunque su estabilidad térmica es relativamente baja [92]; también se consideró como referente la actividad del H_2SO_4 como catalizador de la reacción de esterificación en fase homogénea.

En un ensayo típico, los compósitos sílice/carbón sulfonados se reactivaron previamente por medio de calentamiento a 120 °C en condiciones de vacío. La prueba catalítica se llevó a cabo en condiciones de reflujo a 80 °C en un reactor discontinuo de marca Parr, utilizando la relación en peso 1:20 entre ácido oleico (o mezcla de ácidos grasos) y MeOH, así como sólo 2.5 % en peso de catalizador respecto a la masa de reactivos. El monitoreo de la reacción en el tiempo se realizó mediante análisis GCMS de alícuotas de la mezcla de reacción retiradas periódicamente (5 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 18 h y 24 h). La carga catalítica fue reutilizada en nuevas reacciones de esterificación, después de recuperarla

desde la mezcla reaccionante (4 ciclos de reutilización en total) y lavarla con acetona (5 ciclos de lavado).

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la medición experimental de las propiedades físicas y químicas de los materiales compuestos sílice/carbón sintetizados obtenidos por método convencional y método directo. Así también, se presenta el análisis comparativo entre dichas propiedades, a fin de determinar el potencial de los compósitos sílice/carbón como plataformas materiales para el diseño de materiales con propiedades avanzadas y el de los compósitos sílice/carbón funcionalizados con grupos ácidos de diferente fuerza, como sólidos adsorbentes y como catalizadores de reacciones de la clase ácida. Cabe hacer notar nuevamente que, para esta investigación, se prepararon materiales compuestos sílice/carbón:

1. a partir de 2,3-dihidroxinaftaleno (DN) como precursor externo de una capa superficial de carbón (S/CE, K/SE, M/CE),
2. a partir de las plantillas mesoestructurantes de Pluronic 123 como únicas precursoras de una capa de carbón superficial (S/CP, K/CP, M/CP),
3. a partir de una plantilla de almidón como fuente interna de carbón (MP/CP).

Los materiales compuestos sílice/carbón que se prepararon recibieron diferentes tratamientos térmicos (800 °C, 500 °C y 400 °C) y sus superficies fueron funcionalizadas con grupos ácidos oxigenados o sulfónicos; adicionalmente, se prepararon las sílices puras mesoestructuradas SMM, SMK, SMM y SMP, como materiales de referencia.

3.1 Caracterización morfológica

El análisis morfológico de los materiales sintetizados fue realizado mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM) y a continuación sólo se presentan los resultados más relevantes y representativos. Estos análisis revelaron que tanto los materiales sintetizados por el método no convencional (S/CP, K/CP, M/CP, MP/CP) como por el método tradicional (S/CE, K/CE, M/CE), están constituidos de partículas porosas de formas y tamaños heterogéneos, como se observa en las micrografías de la Figura 6 para los materiales M/CP5 y K/CE8.

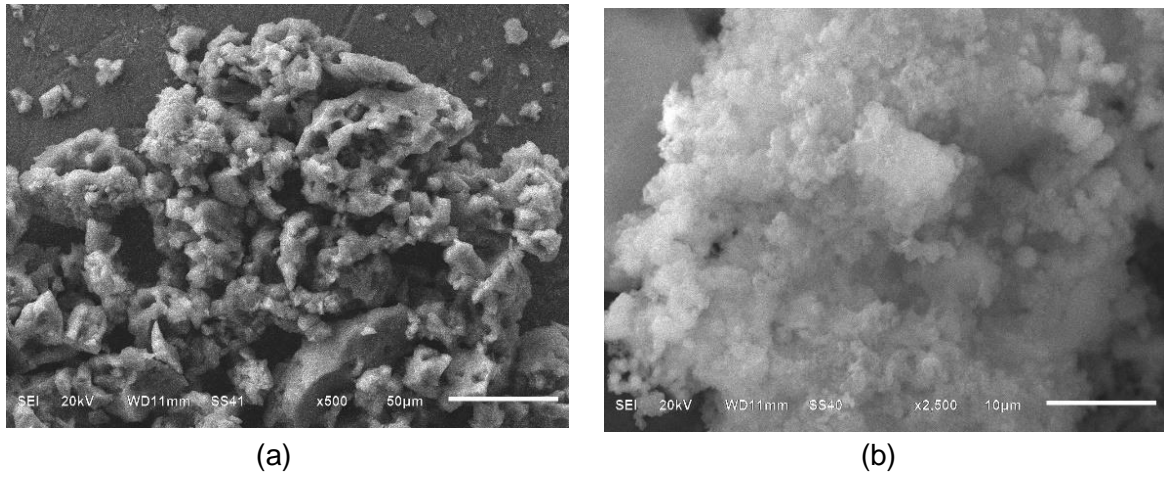


Figura 6. Micrografías HRSEM mostrando morfología de partículas para los compósitos (a) K/CE8 y (b) M/CP5.

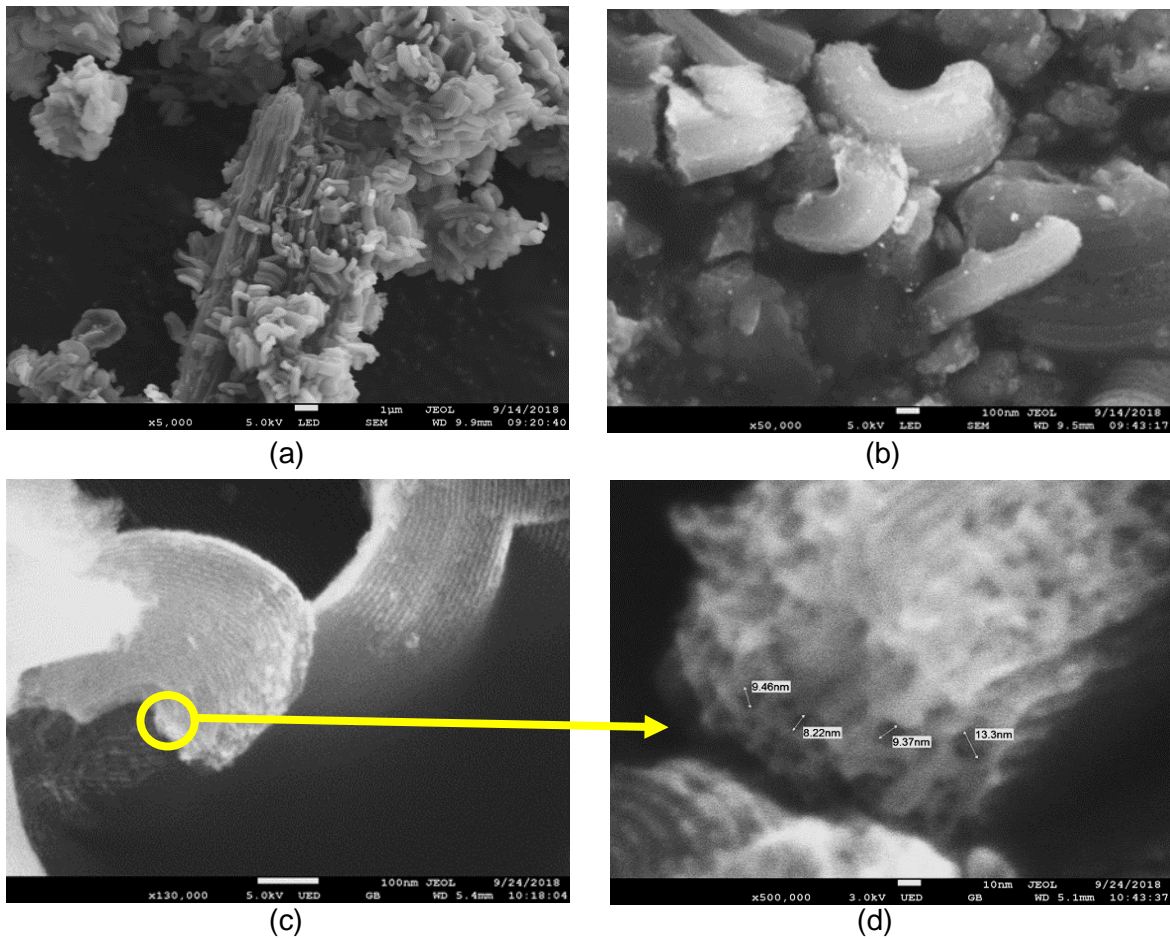


Figura 7. Micrografías HRSEM mostrando morfología y sistema de poros para las partículas del material S/CP5S a diferentes ampliaciones: (a) x5000, (b) x50 000, (c) x130 000 y (d) x500 000.

Las micrografías del material compuesto sílice/carbono funcionalizado con grupos sulfónicos, S/CP5S, derivado del híbrido precursor de la sílice SMS, muestran partículas de morfología cilíndrica y sistemas porosos bidimensionales, característicos de sílices mesoestructuradas de tipo SBA-15 (Figuras 7a y 7b). A una amplificación de 130,000X (Figura 7c) se aprecia la estructura porosa cilíndrica de las partículas vista longitudinalmente, mientras que a una amplificación de 500,000X la vista de la sección transversal de las partículas muestra claramente los arreglos hexagonales ligeramente deformados de poros cilíndricos con tamaños promedio de 10 nm (Figura 7d).

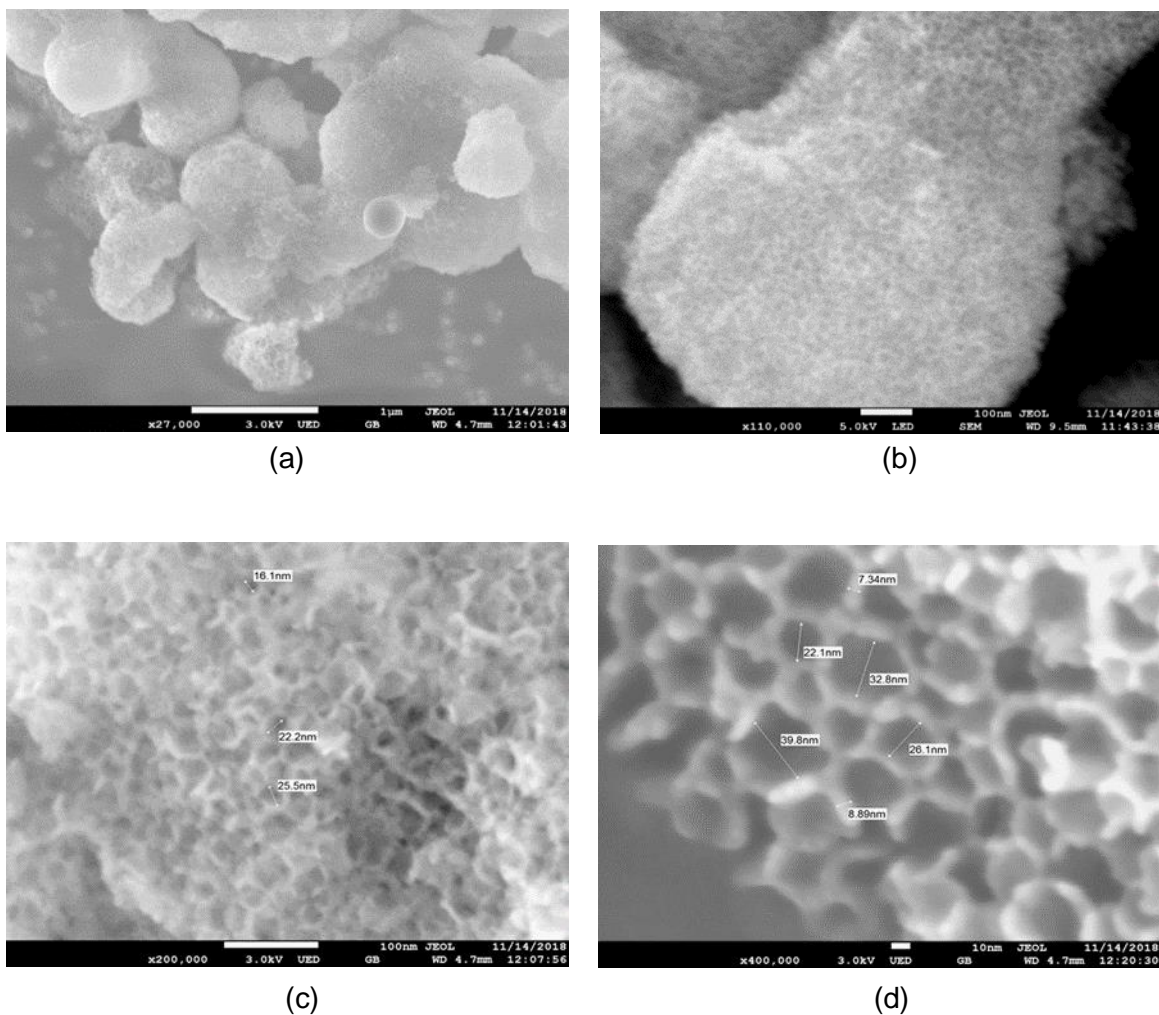


Figura 8. Micrografías HRSEM mostrando morfología y sistema de poros para partículas del material M/CP5S a diferentes amplificaciones: (a) x27 000, (b) x110 000, (c) x200 000 y (d) x400 000.

En la Figura 8 se presentan las micrografías obtenidas para el compuesto sílice/carbón funcionalizado con grupos sulfónicos, M/CP5S, derivado de la sílice mesocelular SMM. Se puede observar que está constituido de partículas de tamaño heterogéneo con una estructura altamente porosa y con aspecto de espuma, que es la característica distintiva de las sílices mesocelulares (Figuras 8a y 8b). En las imágenes con aumentos de 200,000 y 400,000 veces (Figuras 8c y 8d), se confirma claramente la conservación de grandes celdas esféricas que constituyen el sistema poroso de sílices mesocelulares, después del proceso de carbonización a alta temperatura. Se distinguen grandes cavidades con tamaños entre 30 y 40 nm, interconectadas entre sí a través de pequeñas ventanas, con paredes cuyo grosor varía entre 7 y 9 nm; la relativa uniformidad en la forma y tamaño de la estructura porosa, también fue confirmada mediante el análisis de fisisorción de N₂ que se presenta en la Sección 3.1.2.

Como una alternativa para obtener materiales compuestos sílice/carbón de bajo costo, se implementó un procedimiento de preparación utilizando materias primas sustentables como vidrio líquido (metasilicato sódico) y almidón de maíz, bajo diferentes condiciones de reacción; el vidrio líquido se utilizó como fuente de silicatos y el almidón como agente porógeno.

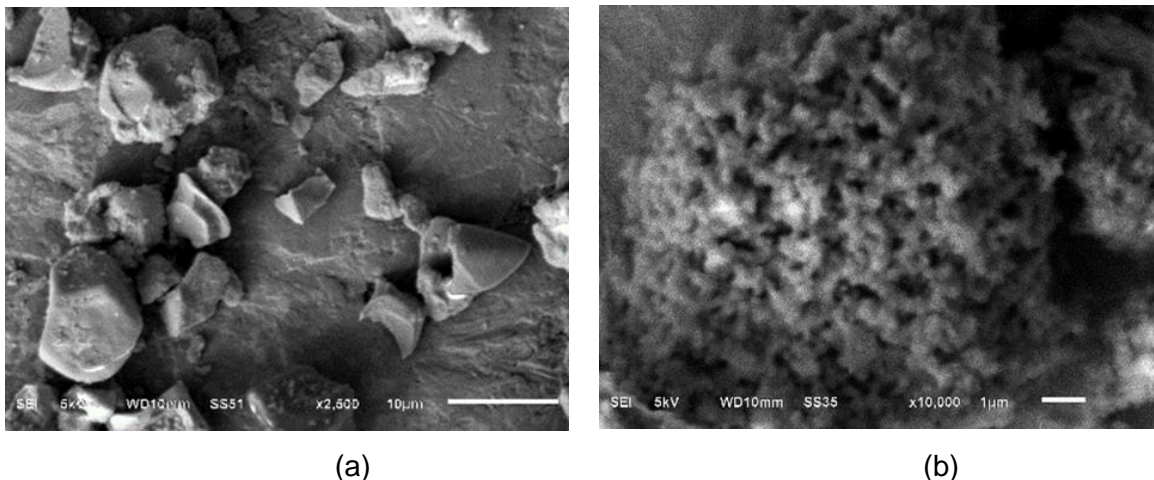


Figura 9. Micrografías SEM mostrando morfología de las partículas de los compósitos: (a) MP/CPA4 a amplificación de x100 y x2500, y (b) MP/CPB4 a una amplificación de x10 000.

En la Figura 9 se presentan las micrografías correspondientes a los materiales resultantes MP/CPA4 y MP/CPB4. Aunque las micrografías de la Figura 9 no son de alta resolución, se logra observar que las partículas del compuesto MP/CPA4, obtenido en medio ácido, exhiben una estructura porosa, con geometría hexagonal, de tamaño y forma relativamente regular (Figura 9a). El compuesto MP/CPB4, obtenido en medio básico, parece estar formado de aglomerados de partículas de forma esférica, cuyos espacios intersticiales dan lugar a la porosidad del sólido (Figura 9b).

3.2 Caracterización estructural

La caracterización estructural de los materiales estudiados en este trabajo se realizó mediante análisis de difracción a ángulo alto (WAXS) y a ángulo bajo (SAXS). Como en el caso de los compósitos K/CE8 y M/CE8, los difractogramas obtenidos en condiciones ópticas de Bragg-Brentano a ángulo alto para todos los materiales compósitos sílice/carbón estudiados (Figura 10), presentan patrones de difracción ya reportados con picos anchos en los intervalos $2\theta = 13-40^\circ$ (centrado en $2\theta = 23^\circ$, para sílice y carbón) y $2\theta = 43-46^\circ$ (carbón), característicos para compósitos sílice/carbón mesoporosos con estructuras sólidas amorfas [90-92].

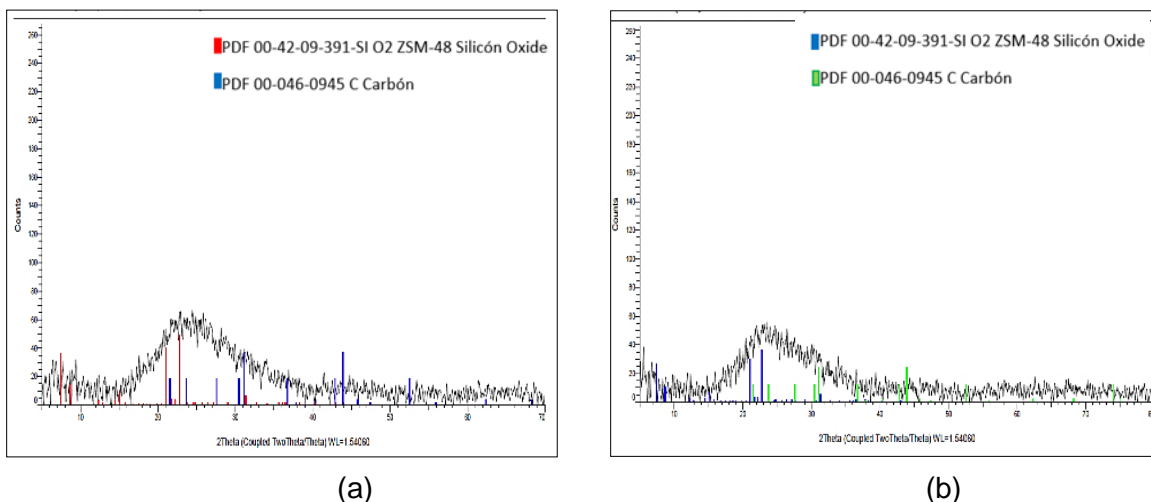


Figura 10. Difractogramas a ángulo alto de los materiales compuestos sílice/carbón: (a) K/CE8 y (b) M/CE8.

Por otra parte, el análisis de difracción a ángulo bajo (SAXS) realizado a las sílices puras SMS, SMK y SMM, así como a los correspondientes materiales

compuestos sílice/carbono, produjo patrones de difracción con picos característicos para materiales mesoporosos con sistemas de poros altamente ordenados y uniformes, los cuales se muestran en las Figuras 11 a 13; en dichas figuras los difractogramas se muestran desplazados perpendicularmente al eje 2θ , a fin de evitar la superposición de las señales.

Luego entonces, los difractogramas obtenidos para la sílice SMS y los correspondientes compósitos sílice/carbón (Figuras 11a y 11b), derivados del mismo material híbrido, exhibieron una señal intensa a un ángulo 2θ en el rango $0.8-1.0^\circ$ y dos señales débiles en el rango $1.3-2.0^\circ$, correspondientes a difracciones en planos d_{100} , d_{210} y d_{200} , característicos para sílice mesoestructurada del tipo SBA-15 con un sistema poroso altamente ordenado de simetría espacial hexagonal $p6mm$ 2D [90-92].

De manera similar, los difractogramas de la sílice pura SMK y de los materiales compósitos sílice/carbón derivados (Figuras 12a y 12b), no funcionalizados y funcionalizados, mostraron patrones de difracción con señales en los intervalos $2\theta = 0.8 - 1.0^\circ$ (pico intenso) y $2\theta = 1.5-1.8^\circ$ (pico de baja intensidad),

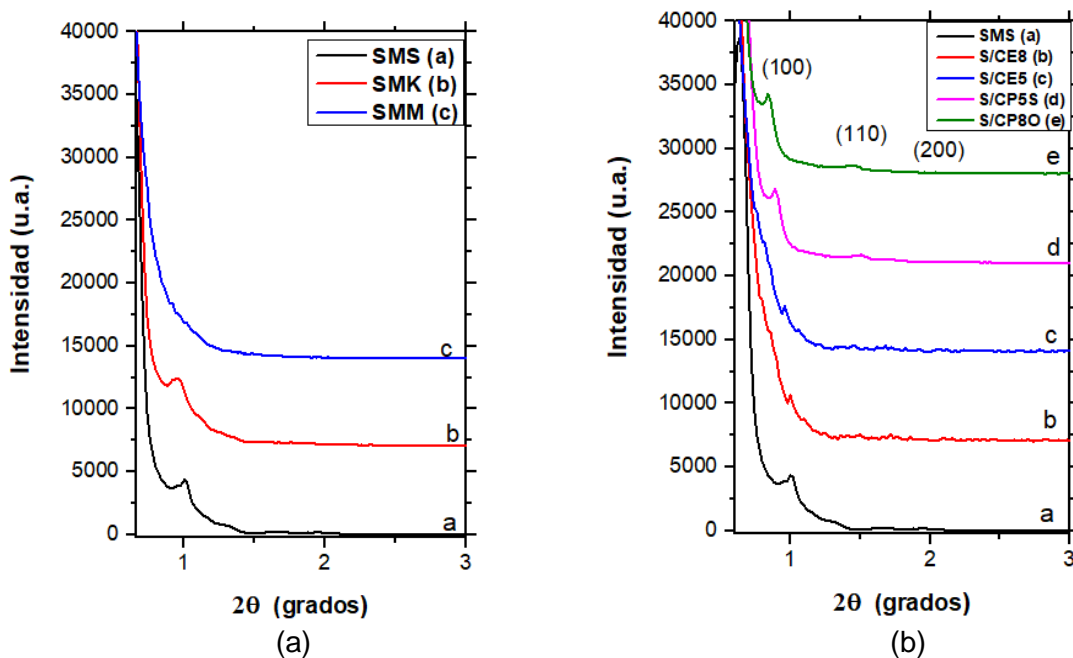


Figura 11. Difractogramas a ángulo bajo: (a) para sílices puras SMS, SMK y SMM; (b) para compósitos sílice/carbón derivados de la sílice SMS.

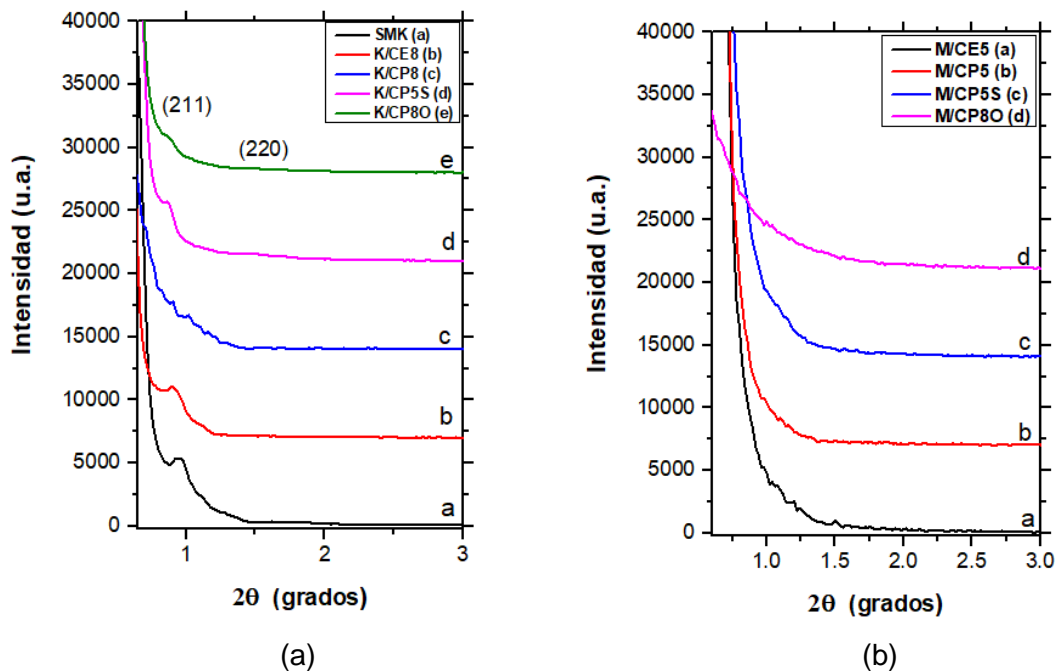


Figura 12. Difractogramas a ángulo bajo para los compósitos sílice/carbón: (a) obtenidos a partir de sílice SMK; (b) derivados de la sílice SMM.

A bajo ángulo (SAXS), la sílice mesoestructurada SMS produce difracciones características en los planos d_{100} y d_{110} , mientras que la sílice SMK genera las difracciones en los planos d_{211} y d_{220} (Figura 11), debido a la presencia de paredes alineadas en sus estructuras ordenadas de poros con simetrías espaciales bidimensional $p6mm$ y cúbica bicontinua $1ad3d$, respectivamente [90-92]. Los difractogramas registrados para los materiales compuestos derivados de la sílice mesocelular SMM (Figura 12b) no presentan picos de difracción definidos claramente a ángulo bajo. Sin embargo, una serie de señales de baja intensidad observados en el intervalo $2\theta = 1.5-2.0$, permite suponer la formación de una estructura mesoporosa con cierto grado de ordenamiento. La localización de estos picos es consistente con la estructura porosa de simetría hexagonal $p6mm$ 2D, similar a la del material SMS (tipo SBA-15), ya que los materiales SMM en cierto grado “heredan” la estructura de la misma plantilla moldeante del sistema poroso.

Los estudios realizados a los materiales sustentables MP/CP aportaron los difractogramas con las señales intensas en $2\theta = 0.6$ (Figura 13), confirmando la

presencia de mesoporos y corroborando la existencia de la estructura mesoporosa parcialmente ordenada.

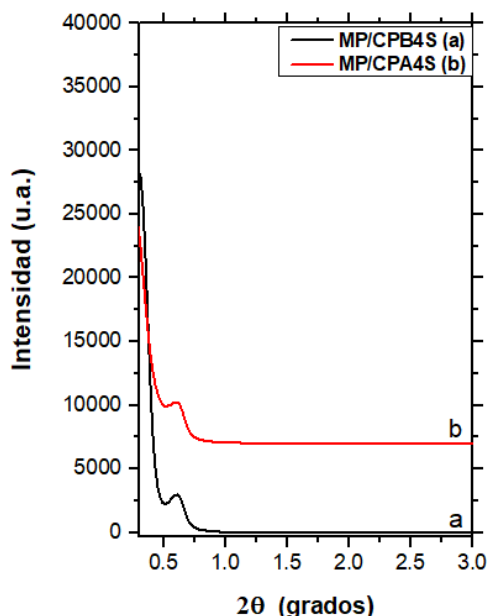


Figura 13. Diffractogramas a ángulo bajo de compósitos sílice/carbón obtenidos a partir de almidón como plantilla moldeante.

Por lo tanto, la caracterización estructural por difracción de rayos X de los materiales estudiados en esta investigación, confirma que los procesos de carbonización de 2,3-dihidroxinaftaleno (DN) o de la plantilla moldeante, así como los procesos de funcionalización de las capas de carbono superficial formadas, no modifican en grado sustantivo el ordenamiento imprimido por la plantilla moldeante a la estructura porosa de los compósitos sílice/carbono mesoporosos obtenidos por método convencional y no convencional (directo); no obstante, es claro que sí ocurre un deterioro relativo de propiedades texturales en comparación con las sílices puras, que es inherente a los procesos de calcinación y de modificación química de las superficies de óxidos sólidos. El desplazamiento observado de los picos intensos hacia ángulos más bajos es indicativo del aumento en las distancias interplanares y, por tanto, congruente con el aumento esperado en el tamaño de poro para los materiales de las familias SMS, SMK y SMM (en este orden). Si bien los materiales compuestos sílice/CP obtenidos a partir de la plantilla estructurante como fuente de carbón y los materiales Sílice/CE sintetizados de modo convencional, mantienen las

características de la estructura porosa de las sílices puras de que derivan, los materiales compuestos del primer grupo la conservan en mayor grado, probablemente debido a que las capas de carbón formadas son menos densas; la familia de compósitos derivados de la sílice SMS fue en la que mejor se preservó el ordenamiento del sistema poroso después de los procesos de carbonización y funcionalización, debido a la mayor robustez de las paredes de los poros ($\sim 7 \text{ \AA}$).

3.3 Caracterización textural

La determinación experimental de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K), es una medición que permite evaluar de manera precisa y confiable la superficie específica característica exhibida por un sólido (poroso o no poroso), así como otras cualidades texturales tales como el volumen total de poro y la distribución de tamaño de poro. La manera usual para determinar cuantitativamente estas propiedades (Tabla 4), consiste en probar los datos de adsorción de nitrógeno, medidos experimentalmente, en los modelos desarrollados por Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Brunauer-Joyner-Halenda (BJH), que son considerados estándares para la valoración de dichas propiedades.

Los resultados experimentales del análisis de fisisorción de N_2 a su temperatura de ebullición (77 K), se presentan mediante las isothermas de adsorción-desorción medidas para cada uno de los materiales sintetizados para esta investigación en las Figuras 18, 21, 23, 25 y 27. Más o menos explícitamente, se observa que las isothermas de adsorción de todos los materiales analizados son de Tipo IV (IUPAC), ya que exhiben el escalón de adsorción característico atribuido a condensación capilar en poros con diámetros en el rango de 2 a 50 nm [82, 80, 93-96], que revela la naturaleza mesoporosa de dichos materiales.

Para todos los materiales estudiados se midieron las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno a la misma temperatura, las cuales resultaron irreversibles prácticamente en todos los casos. La forma de los ciclos de histéresis observados, indica la presencia de sistemas porosos bien desarrollados en la mayoría de los compósitos sílice/carbón estudiados, constituidos por poros relativamente uniformes en forma y tamaño, pero con diferencias evidentes entre materiales. Los

ciclos de histéresis generados por la irreversibilidad de las isothermas de adsorción y desorción, corresponden al tipo H1 según la clasificación IUPAC [97, 98]. De acuerdo con los análisis por microscopía electrónica de barrido de alta resolución, estos ciclos de histéresis correlacionan con la forma, arreglo y dimensiones de los poros, según el rango de presión relativa en el que abren y cierran [82].

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ para las cuatro sílices de referencia presentadas en la Figura 14, se tomaron como referente para comparar las propiedades texturales de todos los materiales compósitos sílice/carbón reportados. Estas isothermas presentan escalón de adsorción asociado a condensación capilar en el rango de 0.6 a 0.9 de presión relativa, lo cual corresponde a tamaños de poro mayores a 4 nm. Así también, la forma de los ciclos de histéresis Tipo H1 se asocia a arreglos de poros muy ordenados y uniformes en tamaño y forma.

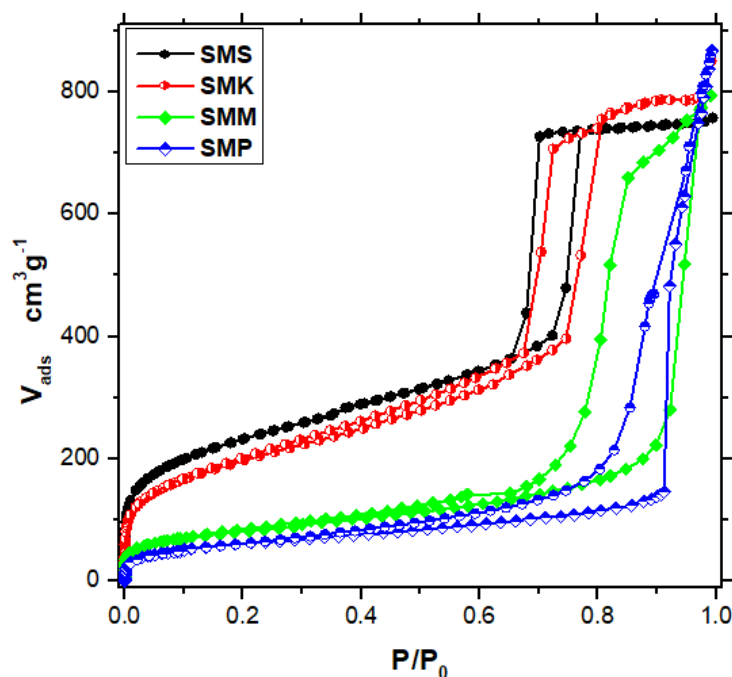


Figura 14. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre las sílices puras SMS, SMK, SMM y SMP.

En el caso del material SMP se observa una situación más compleja, la isoterma de adsorción también es del tipo IV, pero se caracteriza por la fuerte pendiente de las ramas de adsorción y desorción. El ciclo de histéresis presenta

características de los tipos H1 y H3, indicando la una distribución más heterogénea de tamaños y geometrías de los poros. No obstante, este es un resultado de algún modo esperado, ya que como agente moldeante se utilizaron arreglos relativamente ordenados de grandes moléculas de almidón. La completa combustión del agente porógeno para obtener la sílice pura SMP, debió generar un sistema de poros grandes tipo “hoyo de gusano” con geometría hexagonal, de tamaño y forma relativamente regular, como confirma la micrografía mostrada en la Figura 9a; este resultado se tradujo en una superficie específica un poco menor para la sílice SMP, en comparación con sus contrapartes SMS, SMK y SMM.

La semejanza entre las isothermas de adsorción para los materiales SMS y SMK, es indicativa de superficies específicas y tamaño de poro similares (Figura 15). Como la condensación capilar en estos materiales ocurre por arriba de 0.6 de presión relativa cabe esperar poros con diámetros mayores a 4 nm, mientras que para la sílice SMM los diámetros de poro son aún mucho más grandes, puesto que la condensación capilar ocurre a poco más de 0.8 de presión relativa. Además, los ciclos de histéresis tipo H1 bien definidos para los materiales SMS y SMK, evidencian arreglos de poros cilíndricos abiertos con ordenamiento de alto rango característicos de sílices meso-estructuradas, en tanto que para el material SMM el mayor ciclo de histéresis H1 es congruente con arreglos ordenados de grandes poros abiertos con forma de “tintero”, con cuerpos anchos esféricos y con cuello corto y estrecho, esperados para una sílice mesocelular [82], como confirman las micrografías de la Figura 8.

En la Figura 15 se presentan las distribuciones de tamaño de poro (DTP) calculadas por el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) para las cuatro sílices puras, las cuales son congruentes con las características de los ciclos de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción presentadas en la Figura 14.

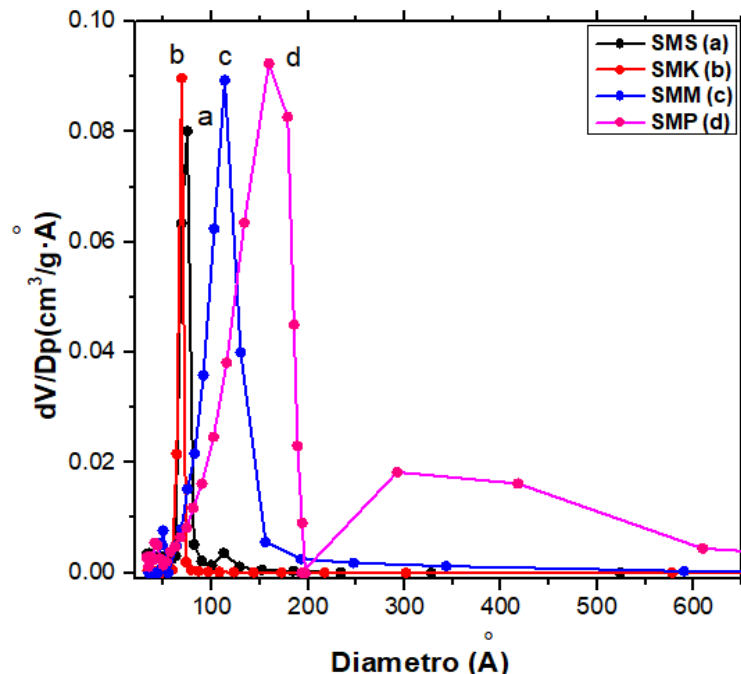


Figura 15. Distribuciones de diámetro de poro en las sílices puras SMS, SMK, SMM y SMP.

Las DTP estrechas unimodales para las sílices SMS y SMK, reflejan alta uniformidad en tamaño y forma de sus poros, con máximos en 68 Å y 75 Å, respectivamente; la DTP para la sílice SMK refleja el ligero efecto expansor del *n*-butanol entre los grupos hidrófobos auto ensamblados de P123, que da lugar a mesoporos más grandes que en la sílice SMS. La DTP unimodal para la sílice SMM con un máximo en casi 113 Å, corresponde con la presencia esperada de grandes cavidades esféricas interconectadas por ventanas de menor tamaño en una estructura meso-celular tipo espuma; como en el caso de la sílice SMK, el gran tamaño de mesoporo es efecto del co-solvente 1, 3, 5-trimetilbenceno (TMB) que se disuelve en el núcleo de las plantillas supramoleculares moldeantes constituidas de Pluronic 123, lo cual provoca un aumento en el tamaño de poro de la fase inorgánica por efecto de hinchamiento. En este caso, una alta relación surfactante/cosolvente y condiciones específicas de agitación y temperatura, provocan una transición de fase desde una mesoestructura de poros cilíndricos hexagonalmente ordenados con simetría espacial $p6mm$ (SBA-15), a una espuma celular mesoestructura (MCF) constituida de grandes celdas esféricas de tamaño

uniforme que se interconectan por ventanas uniformes para generar un sistema tridimensional continuo de poros [98]. Por último, la sílice SMP (Figura 15) presenta una DTP bimodal de grandes poros con máximos en casi 150 Å y 300 Å, confirmando la presencia de poros todavía más grandes que en la sílice SMM, generados por una dispersión aleatoria de micro micelas de almidón en medio acuoso; los materiales sustentables obtenidos de esta manera exhibieron meso y macroporosidad.

A la luz de los resultados obtenidos mediante el análisis por fisisorción de gas nitrógeno, cabe mencionar que Kramer y Mac Bain [99, 100] propusieron un modelo teórico para explicar los mecanismos de llenado y vaciado de capilares (poros) con forma de “frasco de tinta” (Figura 16), caracterizados por una cavidad ancha (abierta o cerrada) de radio $R+$ y otra cavidad abierta de radio menor $R-$. Este modelo establece que la condensación capilar se produce a una presión relativa determinada por el radio de la parte más ancha del capilar, mientras que la evaporación del condensado ocurre a una presión relativa determinada por el radio de la parte más estrecha $R-$ [101]. De acuerdo con esta teoría, el origen de la histéresis está en la diferencia de radios entre estas regiones, así como en los procesos de llenado y vaciado de los poros con esas características. Cuanto más pequeño sea el radio de la parte abierta del poro ($R-$), menor será la presión relativa a la que evaporará el condensado y por tanto el ciclo de histéresis será más ancho.

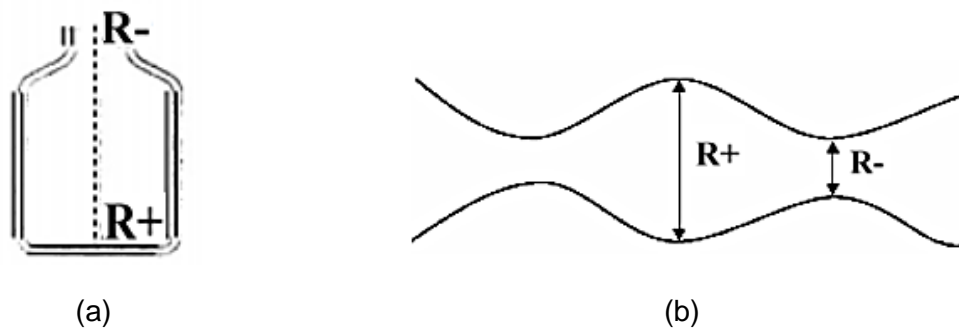


Figura 16. (a) Poro cerrado con forma de “tintero”; (b) Corte transversal de un poro con secciones con forma de “tintero”.

En cambio, el lazo de histéresis será más angosto si los valores de $R+$ y $R-$ son más cercanos, como en el caso de capilares (poros) de forma francamente cilíndrica.

En la práctica, como se ilustra en la Figura 16b, los poros de un sólido pueden tener forma cilíndrica con radio variable, debido al bloqueo parcial con alguna otra clase de materiales o por contracción de los poros debido a efectos térmicos, en los cuales la adsorción del gas nitrógeno se comporta como en un poro con forma de “tintero” (Figura 16a). De los materiales estudiados en este trabajo, la sílice mesocelular SMM y sus materiales derivados, son ejemplos de materiales cuyos poros tienen características de “botella de tinta”, ya que están constituidos de celdas grandes esféricas interconectadas a través de ventanas más estrechas [82]. El comportamiento de la adsorción de nitrógeno sobre los materiales de las familias SMS Y SMK, reflejado por la forma de isothermas de adsorción-desorción y de sus ciclos de histéresis, también puede ser explicado considerando sistemas de poros cilíndricos de radio variable; en estos casos, las variaciones de superficie específica y de volumen total de poro, sólo pueden ser resultado del bloqueo o desbloqueo de los arreglos de poros cilíndricos (2D o 3D) impresos por la plantilla estructurante, debido a los procesos de carbonización o de funcionalización usados para su fabricación

En las Figuras 17, 19 y 21 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de N₂ para compósitos sílice/carbón, obtenidos a partir de los mismos híbridos que dan lugar a las sílices mesoestructuradas puras SMS, SMK y SMM, así como de los correspondientes compósitos sílice/carbón cuyas superficies fueron químicamente modificadas (funcionalizadas). Las isothermas medidas para estas familias de materiales muestran de manera evidente que, en mayor o menor grado, tienen rasgos texturales similares a los descritos para las sílices puras consideradas como patrones de materiales de referencia. Según se explicó en el párrafo anterior, es razonable pensar que las diferencias en la textura reportadas en la Tabla 4, entre los materiales derivados y los materiales de referencia, son consecuencia de la naturaleza de los procesos de preparación.

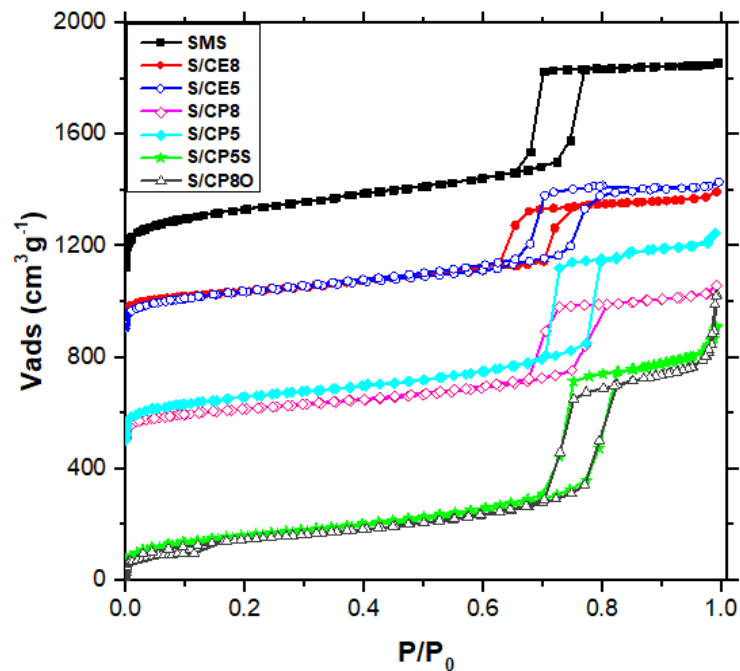


Figura 17. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ sobre compósitos sílice/carbón obtenidos a partir del mismo híbrido que SMS; las isothermas se desplazaron por 0, 500, 900, 1100 cm³ g⁻¹ para evitar superposición.

En efecto, como se muestra en la Figura 17, todos los materiales compuestos derivados de la sílice pura SMS exhiben isothermas de adsorción-desorción y lazos de histéresis muy semejantes (H1), indicativo de que también son materiales con gran superficie específica y estructuras mesoporosas altamente ordenadas, como confirmó el análisis por microscopía electrónica (Figura 9). Sin embargo, como se muestra en la Tabla 4, el análisis cuantitativo de los datos de adsorción para los materiales compósitos de la familia SMS, evidencia una relativa reducción del área BET y del volumen total de poro respecto a la sílice de referencia SMS, como consecuencia de los procesos de carbonización y funcionalización. Como se aprecia en las distribuciones de tamaño de poro de la Figura 18, un claro ejemplo de lo anterior es el material compuesto donde se usó precursor de carbono externo y la temperatura más alta de carbonización, ya que exhibe el tamaño de poro más pequeño y una superficie BET casi 30% menor que aquélla para la sílice pura SMS (Tabla 4).

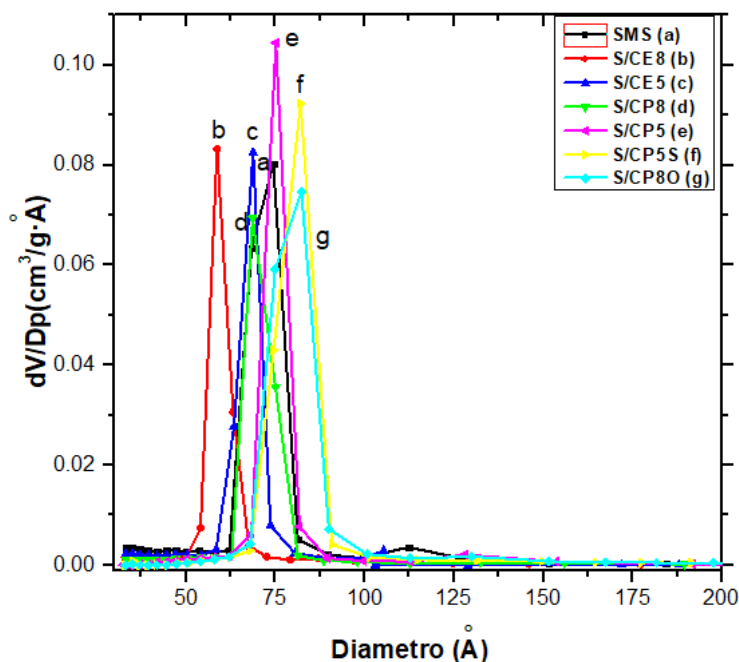


Figura 18. Distribuciones de tamaño de poro en compósitos sílice/carbón derivados de la sílice SMS.

Los resultados mostrados en la Figura 17 y en la Tabla 4, también indican que los efectos de los procesos de preparación son más evidentes en el caso de los materiales compuestos sílice/carbón preparados a partir de precursor externo de carbón, que en aquellos preparados directamente por carbonización de la plantilla estructurante; incluso se ve un efecto positivo de la mayor temperatura de carbonización, posiblemente debido a una menor proporción de agente precursor de la capa de carbón.

Resultados similares fueron obtenidos para los materiales compuestos sílice/carbón de la familia SMK. En la Figura 19 se observa la gran semejanza entre las isothermas de adsorción-desorción y ciclos de histéresis, con respecto a aquellas para la sílice de referencia SMK pura. En general, nuevamente resulta que los mayores efectos de los procesos de preparación ocurren en el caso de los materiales compuestos obtenidos a partir de precursor externo de carbón, particularmente para los materiales K/CE8 y K/CE8O; los procesos de preparación inducen cierto grado de distorsión en la estructura porosa de estos materiales, reflejado en la deformación de los lazos de histéresis.

Tabla 4. Valores para S_{BET} , V_P , D_{BJH} y D_P en materiales sintetizados.

Material	S_{BET} $m^2 g^{-1}$	V_P $(cm^3 g^{-1}, STP)^a$	D_{BJH} $(\text{Å})^b$	D_P average (Å)
SMS	711	1.2	74.5	69.0
S/CE5	492	0.8	68.8	65.0
S/CE8	475	0.7	58.7	62.0
S/CP5	573	1.1	68.7	77.0
S/CP8	511	1.0	73.0	75.2
S/CP80	510	1.3	82.3	106.0
S/CP5S	546	1.3	82.1	98.0
SMK	831	1.2	68.6	56.0
K/CE5	586	0.9	95.9	62.0
K/CE8	519	0.6	33.3	43.0
K/CP5	725	1.1	69.0	62.0
K/CP8	540	1.0	68.7	72.0
K/CE80	396	0.4	33.4	43.0
K/CP80	552	1.0	63.4	74.0
K/CE5S	616	1.2	75.1	79.9
K/CP5S	570	1.1	82.3	94.0
SMM	874	3.6	113.4	164.0
M/CE5	331	0.7	73.7	86.0
M/CE8	290	0.6	69.3	76.0
M/CP5	425	1.0	115.5	96.0
M/CP8	374	1.1	101.4	119.0
M/CE80	410	0.8	37.3	81.0
M/CP80	532	1.5	102.8	211.7
M/CP5S	358	2.5	101.9	275.0
SMP	227	1.3	159.3	228.9
MP/CPA4	164	0.7	159.2	179.0
MP/CPA4-2	198	0.7	158.4	149.7
MP/CPA4S	348	1.0	158.8	109.0
MP/CPB4	99	0.2	40.4	78.1
MP/CPB4S	318	0.3	36.1	38.5

^a Volumen total de poro determinado a $p/p_0 = 0.99$.

^b Máximo de la distribución de tamaño de poro calculada por método BJH.

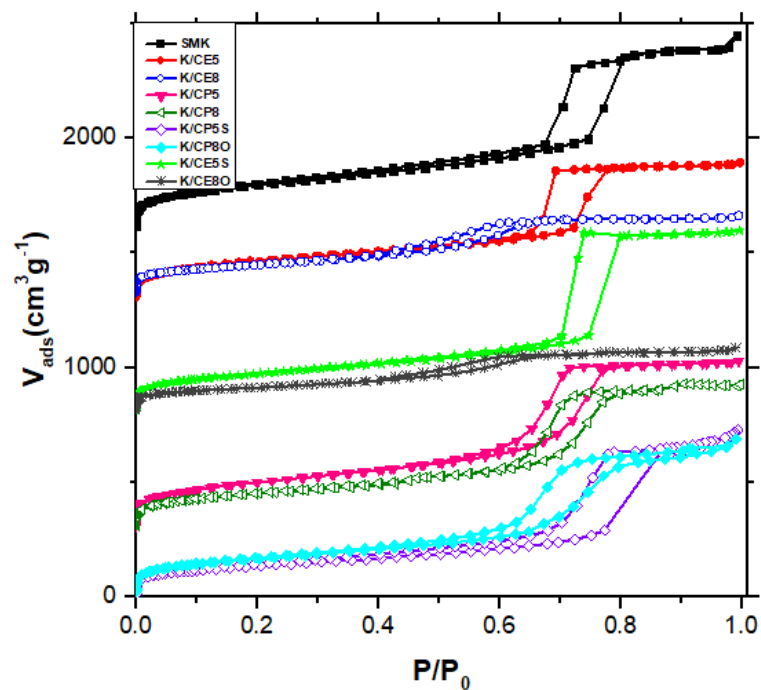


Figura 19. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ sobre compósitos sílice/carbón obtenidos a partir del mismo híbrido que SMK; las isothermas se desplazaron por 0, 300, 800, 1300, 1600 cm³ g⁻¹ para evitar superposición.

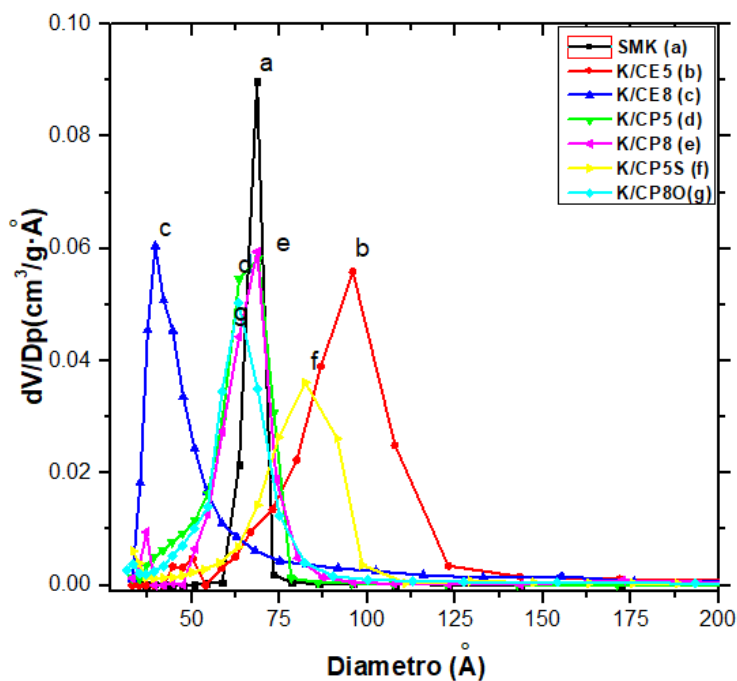


Figura 20. Distribuciones de tamaño de poro en compósitos sílice/carbón derivados de la sílice SMK.

Esos mismos efectos también se reflejan en las distribuciones de tamaño de poro que se reportan en la Figura 20. Vemos que los materiales compuestos sílice/carbono obtenidos a partir de precursor externo de carbón sufrieron los cambios más notables en el tamaño de poro, mientras que los diferentes materiales del tipo K/CP obtenidos por método directo mostraron propiedades texturales bastante más parecidas a las del material de referencia SKM.

La Figura 21 muestra las isothermas de adsorción-desorción para los compósitos sílice/carbón derivados de la sílice mesocelular SMM. De estos resultados se infiere que los materiales M/CE5, M/CP5, M/CP8, M/CP5S y M/CP8O, poseen estructura porosa ordenada similar a la del material de referencia, ya que también mostraron lazo de histéresis Tipo H1, aunque reducido y deformado en la mayoría de los casos; incluso, en el caso particular de los materiales M/CE8 y M/CE8O, parece que las cavidades celulares fueron bloqueadas, quedando apenas interconexiones tipo rendija, ya que el lazo de histéresis prácticamente sufrió una transición al Tipo H4.

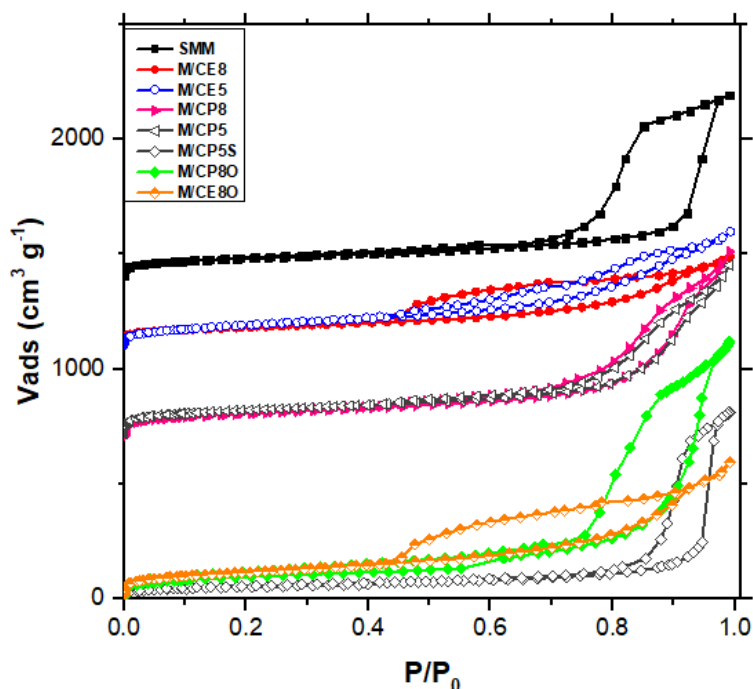


Figura 21. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ sobre compósitos sílice/carbón derivados del mismo híbrido que SMM; las isothermas se desplazaron por 0, 700, 1100, 1400 cm³ g⁻¹ para evitar superposición.

En comparación con los materiales de las familias SMS y SMK, las observaciones anteriores se correlacionan con los menores valores de área de superficie específica BET y de volumen específico total de poro que se reportan en la Tabla 4, así como con las distribuciones de tamaño de poro que se presentan en la Figura 22.

De cualquier modo, de los resultados mostrados en las Figuras 21 y 22, así como en la Tabla 4, se infiere que los materiales compuestos derivados de la sílice mesocelular exhiben mejores propiedades texturales cuando se obtienen por el método directo, que usando un precursor externo de carbono.

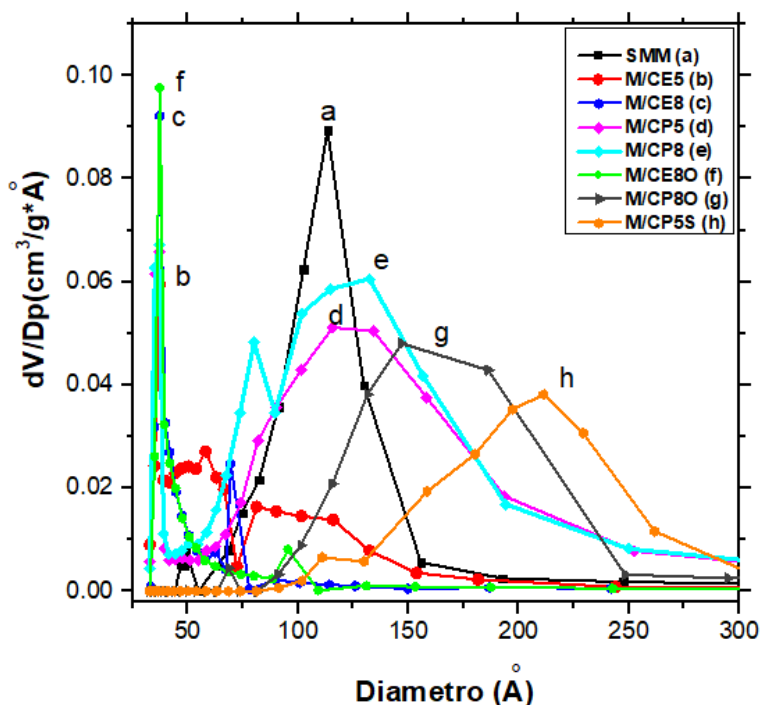


Figura 22. Distribuciones de tamaño de poro en compósitos sílice/carbón derivados de la sílice SMM.

Por último, también se sintetizó una cuarta familia de materiales compuestos sílice/carbón empleando materias primas sustentables, buscando abatir aún más el costo de producción de este tipo de materiales; las materias primas utilizadas para este caso, fueron ortosilicato sódico líquido (vidrio líquido) como precursor de silicatos y almidón comercial como precursor de carbón; los híbridos de estos materiales se sintetizaron en medio ácido (A) y en medio básico

(B), y los compósitos sólo fueron sulfonados para su funcionalización. El análisis textural de estos materiales denominados con los códigos MP/CP (Figura 23), mediante fisisorción de N₂ a 77 K, produjo isothermas de adsorción de Tipo IV y ciclos de histéresis Tipo H1 deformados.

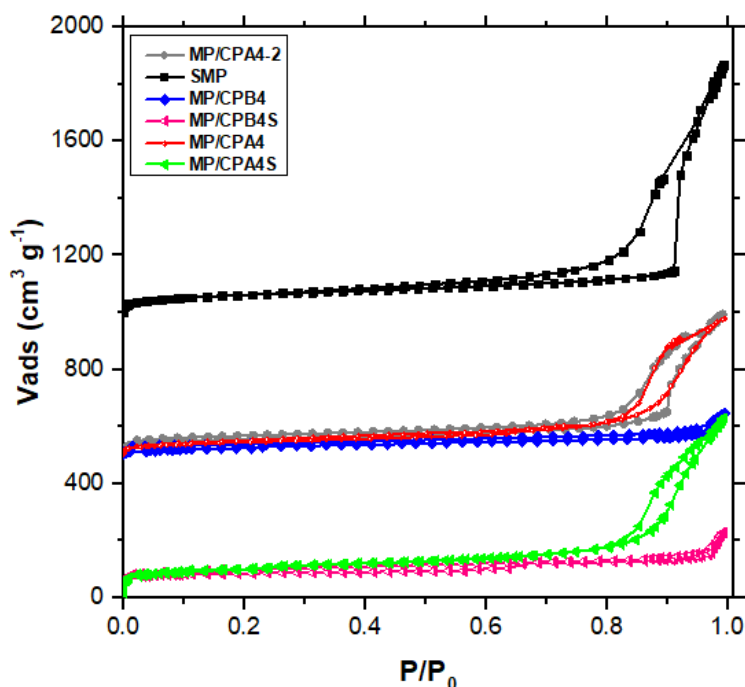


Figura 23. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ sobre compósitos sílice/carbón derivados del híbrido almidón/sílice; las isothermas se desplazaron por 0, 500, 1000 cm³ g⁻¹ para evitar superposición.

Dado que el agente estructurante en los híbridos almidón-sílice precursores de los materiales MP/CP, son micelas grandes constituidas de arreglos de macromoléculas de almidón, dichos materiales resultaron con distribuciones amplias de tamaño de poro comprendidas entre 50 y 400 Å, como confirman los resultados mostrados en la Figura 24 ; es claro que el carácter mesoporoso en estos materiales se favorece cuando la síntesis se realiza en medio ácido, mientras que en medio básico se obtienen materiales con apenas un pequeño grado de microporosidad, probablemente debido a la disolución del agente estructurante; cabe hacer notar que los materiales compuestos MP/CP sintetizados en medio

básico, mostraron distribuciones de tamaño de poro mejor definidas que en el caso del material de referencia SMP.

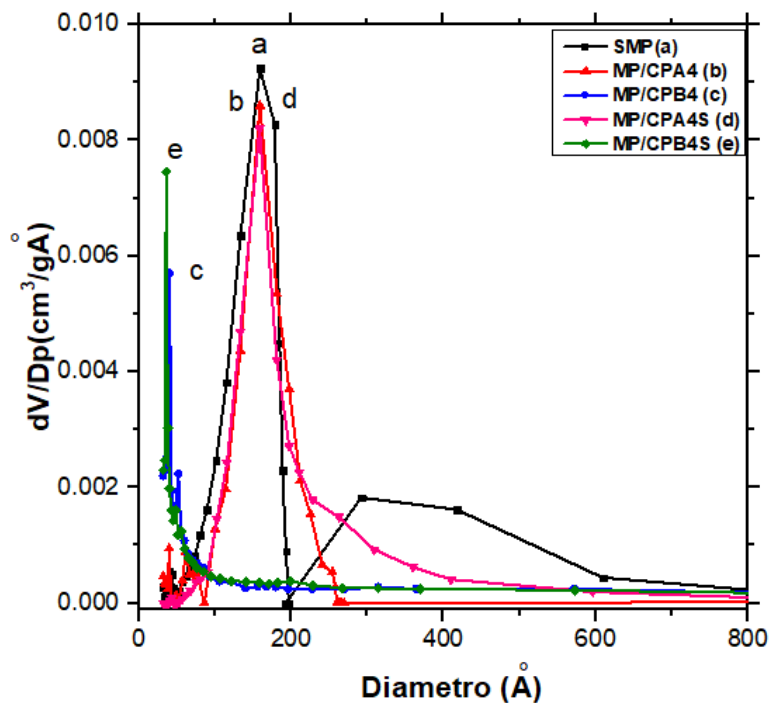


Figura 24. Distribuciones de tamaño de poro en compósitos sílice/carbón derivados de la sílice SMP.

En general, de acuerdo con los datos de la Figura 23, la condensación capilar en los compósitos de la familia MP/CP se correlaciona con poros de gran tamaño, ya que ocurre por arriba de 0.8 de presión relativa. La excepción son los materiales MP/CPB4 y MP/CPB4S, donde se observaron pequeños ciclos de histéresis tipo H4, lo cual se asocia con sólidos de menor porosidad, como confirman los resultados reportados en la Tabla 4. No obstante, las características texturales de los materiales sustentables MP/CP pueden considerarse bastante aceptables para aplicaciones prácticas en adsorción y catálisis; cabe hacer notar que muchos adsorbentes comerciales de bajo costo tienen superficies específicas de apenas unos cuantos metros cuadrados por gramo de material, además, la síntesis de nuestros materiales MP/CP es congruente con varios principios de la química verde.

Como en el caso de las familias de materiales compuestos derivados de las sílices SMS, SMK y SMM, las experiencias con la familia de materiales sustentables MP/CP confirmaron que los tratamientos ácidos de funcionalización (particularmente la sulfonación), propician la eliminación de excesos de carbón en la porosidad de los materiales que da lugar al desbloqueo de la misma, con la consecuente mejora en los valores de superficie específica y volumen total de poro (Tabla 4); en general, estas mejoras fueron menores para los materiales compuestos obtenidos utilizando precursor externo de la fase de carbón.

La forma de las isothermas de adsorción y de los ciclos de histéresis, se relaciona estrechamente con la geometría y el tamaño de los poros. Todos los materiales preparados y analizados mediante la técnica de adsorción de N₂ a la temperatura de 77 K, exhibieron isothermas de adsorción con características esencialmente de Tipo IV y lazos de histéresis de Tipo H1. Estos resultados y las particularidades de cada caso, nos permiten inferir que los materiales híbridos utilizados como precursores de los materiales compuestos sílice/carbón reportados en este trabajo, generaron sólidos mesoporosos con propiedades texturales cuyas magnitudes y cualidades que, según el caso, dependen con mucho del control de las condiciones de los métodos de síntesis de los híbridos surfactante-sílice, de las condiciones de calcinación, de la naturaleza del precursor de la capa de carbón superficial, o de las condiciones de los tratamientos de carbonización y funcionalización.

La comparación entre las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales obtenidos a partir de la carbonización de precursor externo de carbón (Sílices/CE) o a partir de la carbonización del surfactante como precursor directo de carbón (sílices/CP), nos permite establecer que el método directo propuesto para la fabricación de materiales compuestos sílice/carbón mesoestructurados, produce materiales con mejores propiedades de textura, que el método convencional basado en el uso de precursores de carbón externos. Las propiedades texturales de los materiales sílice/carbón obtenidos por método directo, cumplen con los estándares deseables para aplicaciones en adsorción y catálisis, resaltando que este tipo de materiales se obtienen de manera más económica y directa. En general, los

compósitos mesoestructurados obtenidos por método directo, exhibieron estructuras porosas ordenadas y uniformes en tamaño y forma (poros cilíndricos o con forma de rosario), según confirmó el análisis por microscopía electrónica.

La tendencia de pérdida de las características texturales de los materiales compuestos sílice/carbón, respecto a las sílices puras, se debe a los efectos negativos de los procesos de carbonización sobre la textura de los materiales y puede ser explicada en términos del bloqueo o deformación de los poros durante la formación de la capa de carbón y probable obstrucción de los poros con residuos carbonosos. Esta tendencia es más notoria en los compósitos obtenidos por método convencional, ya que la cantidad de carbono introducida en la porosidad es mayor que en el caso de plantillas moldeantes. Estos materiales, obtenidos por impregnación con 2,3-dihidroxinaftaleno (DN), contienen de 16 a 22 % de carbón depositado sobre la superficie interna y externa de los materiales, mientras que los materiales obtenidos por método directo apenas contienen entre 5 y 15% de carbón, según confirmaron los análisis elementales realizados por la técnica XEDS. En el primer caso, la carbonización de una cantidad excesiva de precursor de la fase de carbón puede reducir el diámetro y el volumen de los poros, además de cambiar su morfología, convirtiendo poros cilíndricos uniformes a poros con forma de “tintero”, de “rosario” o de rendija; en el caso extremo puede ocurrir bloqueo total de una fracción del sistema poroso, provocando reducción en el área superficial específica BET y en el volumen específico total de poro, aunque el efecto puede ser parcialmente revertido bajo las condiciones de los procesos de funcionalización. A la luz de estos resultados, es claro que la funcionalización con H_2SO_4 genera grupos sulfónicos en la superficie del carbón, pero también la puede oxidar parcialmente incorporando funcionalidades oxigenadas (como reveló el análisis IR) o la puede oxidar totalmente gasificando parte del carbón que bloquea la porosidad.

3.4 Caracterización química

3.4.1 Composición elemental

La composición química de los materiales compuestos sílice/carbón y de sus materiales derivados funcionalizados, fue confirmada mediante microanálisis

por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (XEDS). Los resultados de estos estudios se reportan en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición elemental de materiales compósitos estudiados.

	S/CE8S	S/CP8	K/CE8	K/CP8	M/CE8	M/CP8	S/CP8S	K/CP8S	M/CP8S	MP/CPA 4S	MP/CPB 4S
C %	13.6	11.2	20.8	8.9	18.1	11.4	8.0	14.2	16.4	29.4	45.6
O %	49.9	53.3	68.4	59.6	49.4	61.4	54.5	54.8	54.2	46.0	39.2
Si %	35.6	35.5	10.8	31.5	32.5	27.2	37.0	30.7	28.5	23.0	12.9
S %	0.9						0.5	0.3	0.9	1.6	2.3

Los espectros representativos XEDS que se presentan en la Figura 25, exhiben claramente las señales esperadas que corresponden a los elementos químicos constituyentes del material, según su composición teórica, a saber, carbón, oxígeno y silicio. La cuantificación del contenido de los elementos indica que el porcentaje de oxígeno corresponde cercanamente al valor teórico, pero el porcentaje de silicio no tanto; para los materiales funcionalizados con grupos sulfónicos fue confirmada la presencia del elemento azufre.

En general, los materiales compuestos obtenidos usando 2,3-dihidroxinaftaleno (DN) como precursor externo de la fase de carbón, contienen un porcentaje mayor del elemento carbono (16-22 %), que los materiales sílice/carbón obtenidos por carbonización directa de la plantilla moldeante (8-15 %). Por ejemplo, el material M/CP8 (Figura 25b) contiene aproximadamente 10 % en peso de carbono, mientras que su contraparte M/CE8 contiene aproximadamente 20 % (Figura 25a). Los datos presentados en la Tabla 5 indican que esta tendencia se repite para los compósitos sílice/carbón derivados de los híbridos que dan lugar a las sílices mesoestructuradas SMS, SMK y SMM. Esta diferencia en el contenido de carbono entre compósitos obtenidos por el método convencional y compósitos obtenidos por el método directo, es resultado de la forma en que el carbón se deposita sobre las superficies expuestas de las sílices durante la carbonización de la fuente de carbono. En el caso de la impregnación con 2,3-dihidroxinaftaleno (DN)

la capa de carbón se forma sobre la superficie externa de las partículas de sílice y sobre la superficie de las caras de sus poros, mientras que la carbonización directa de la plantilla moldeante sólo genera una capa de carbón en la superficie de las caras de los poros.

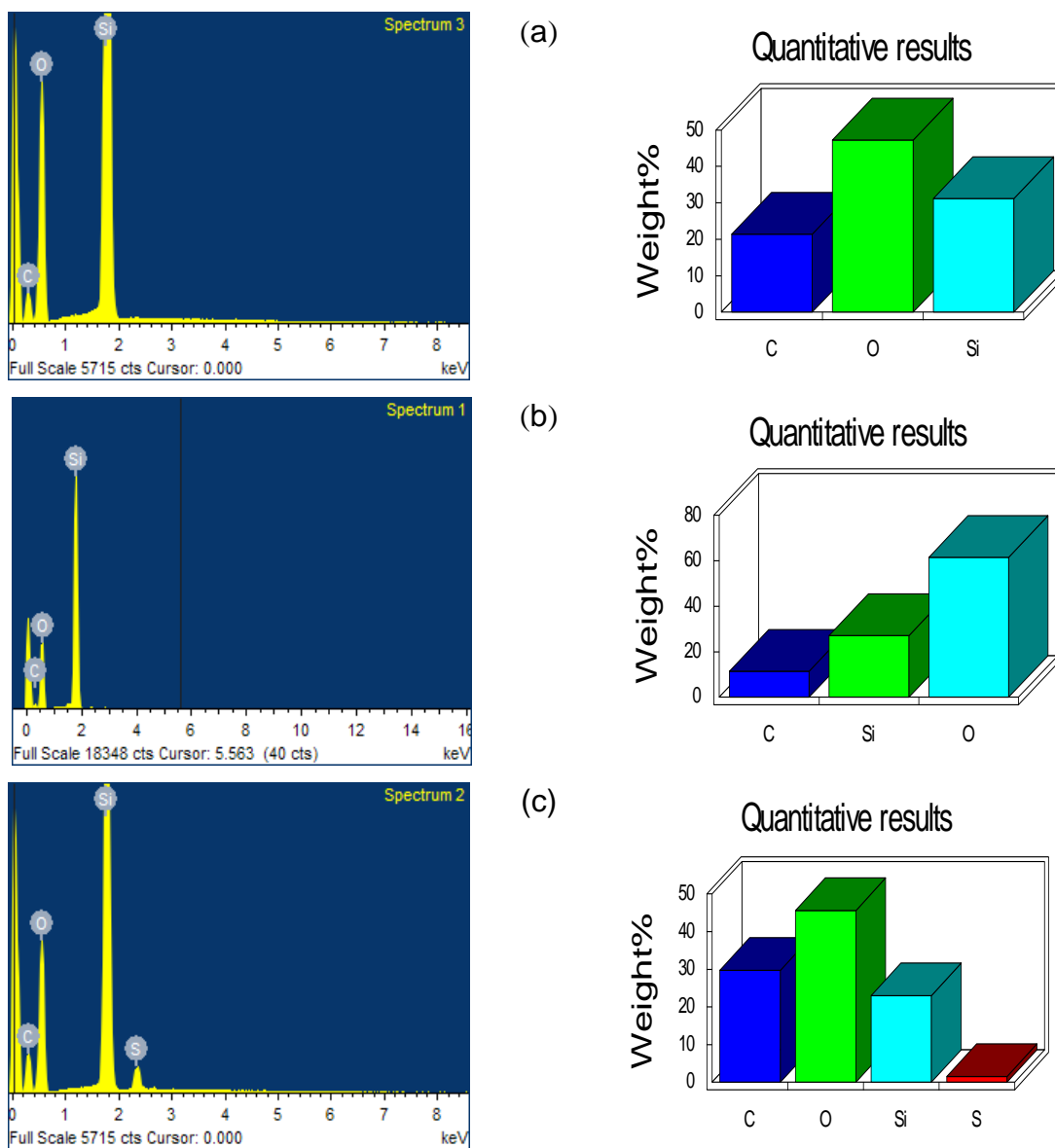


Figura 25. Espectros XEDS y composición química porcentual evaluada para materiales: (a) M/CE8; (b) M/CP8; (c) MP/CPA4S.

De acuerdo con los resultados del microanálisis elemental que se reportan en la Tabla 5, los materiales sustentables MP/CP exhiben el mayor contenido de

carbono y azufre que el resto de compósitos sílice/carbón estudiados. Por ejemplo, el material MP/CPA4S (Figura 25c) contiene aproximadamente 30 % en peso de carbono y 1.56 % de azufre. Es razonable pensar que este alto porcentaje de carbón, es consecuencia de la gran masa molecular de la plantilla moldeante de almidón constituida de una combinación de dos polisacáridos (amilosa y amilopectina) y de las condiciones suaves de la carbonización (400°C). Del mismo modo, la elevada cantidad de grupos funcionales oxigenados anclados sobre la superficie carbonosa de los materiales compuestos MP/CP, puede ser atribuida a los grupos hidroxilo provenientes de las unidades de glucosa que constituyen a los polisacáridos y a su conservación durante el proceso de carbonización a baja temperatura.

3.4.2 Grupos funcionales superficiales

El análisis de los compósitos sintetizados mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) permitió identificar los grupos funcionales superficiales presentes, ya que cada banda de absorción corresponde a un determinado modo normal de vibración de los enlaces en grupos específicos de átomos ligados a la superficie de un sólido.

Se confirmó que en las superficies de las capas de carbón presentes en los materiales compuestos sílice/carbón, después de la activación química por oxidación o sulfonación, están presentes diversos grupos oxigenados y sulfónicos, respectivamente. Entre los grupos oxigenados generados por acción del persulfato amónico $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ prevalecen los grupos carboxílicos, mientras que el tratamiento con soluciones de H_2SO_4 produce principalmente grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) pero también grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$). Estas modificaciones químicas superficiales determinaron las propiedades adsorbentes y reactivas en los materiales compuestos sintetizados, que son de gran interés práctico y que han sido estudiadas por otros autores en materiales similares [70, 100, 101].

Todos los materiales compuestos sílice/carbón, funcionalizados o no, derivados de las sílices SMS, SMK, SMM y SMP, exhibieron espectros IR muy parecidos al espectro característico de sílices xerogel obtenidas por el método sol-gel [102]. En efecto, en la Figura 26 se presentan los espectros de absorción IR de

tres materiales considerados como representativos, donde se observan las bandas de absorción bien definidas cerca de 460, 805 y 1085 cm^{-1} , que en los mapeos estructurales por espectroscopía IR de sílice xerogel, han sido asignadas a tres modos ópticos transversales de balanceo, flexión y estiramiento de enlaces Si-O, respectivamente; la banda más intensa en 1070 cm^{-1} es asociada con el movimiento de estiramiento asimétrico O-Si-O, en donde los átomos de oxígeno se mueven mutuamente en fase. Otras dos bandas de absorción bien definidas se observan en los rangos 3000-3800 cm^{-1} y 1610-1650 cm^{-1} , la primera se asigna a vibraciones de estiramiento de grupos hidroxilo (-OH) y carboxilo (-COOH) [103], y la segunda se asigna a vibraciones de deformación angular de grupos O-H en agua molecular adsorbida o a la presencia de grupos carbonilo C=O; la señal registrada cerca de 1650 cm^{-1} puede ser originada por etanol residual usado en la síntesis de los híbridos surfactante-sílice [103].

Los espectros IR registrados para materiales sílice/carbón funcionalizados K/CP80 y K/CP5S (Figura 26), resultaron similares al del material padre K/CP5 no funcionalizado. Sin embargo, es notorio el crecimiento de las bandas de absorción en 450, 806, 1085 y 3431 cm^{-1} , lo cual sólo puede ser explicado en términos de la oxidación o sulfonación de la capa de carbón, que dan lugar a la formación de nuevos grupos -OH, -C=O, -C-OH, -C-O, -COOH, O-S-O, S-O, S=O y -CO-SH sobre la superficie de dicha capa [70, 100, 101]. Esos mismos procesos también pueden dar lugar a la formación de grupos aniónicos del tipo CO_3^- y SO_3^- que generan la señal en 967 cm^{-1} para los materiales funcionalizados, así como de enlaces C-S que genera la vibración en 627 cm^{-1} . Otras bandas de absorción conocidas para grupos sulfónicos en 780 cm^{-1} y 1040 cm^{-1} , parece que fueron traslapadas por señales de enlaces C-O-H y Si-O-Si ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$) [70].

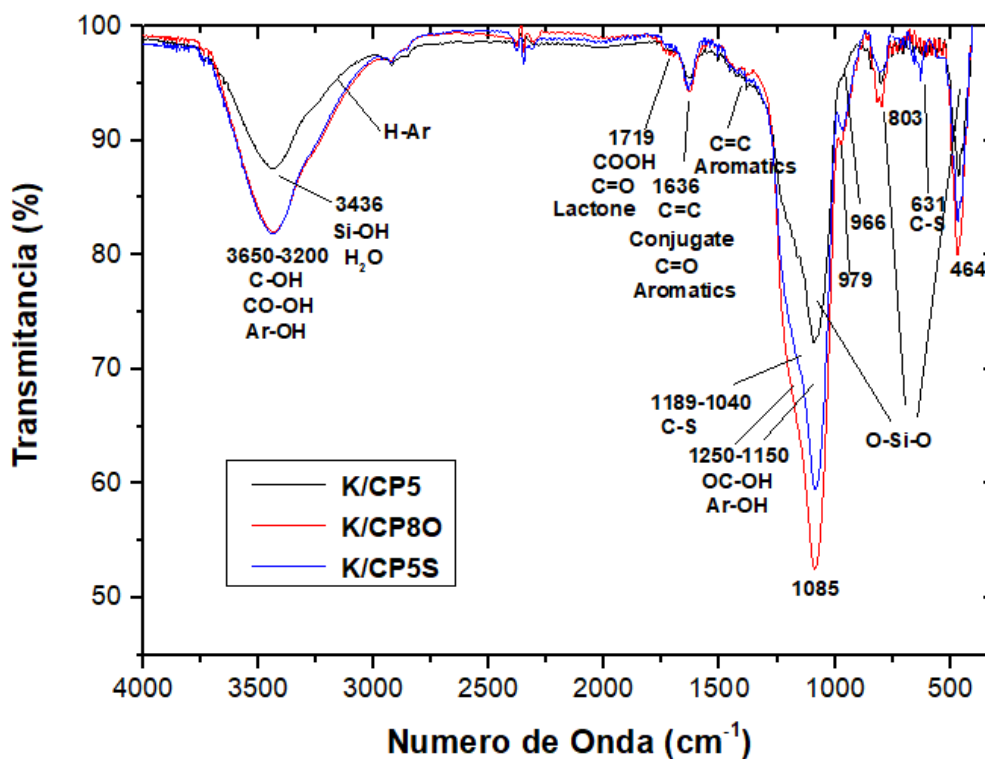


Figura 26. Espectros infrarrojos (IR) de materiales sílice/carbón K/CP, funcionalizados y no funcionaizados.

Los cambios en la forma y posición de las bandas de absorción en la región del infrarrojo se asocian a los cambios estructurales, que en nuestro caso confirmaron el resultado de los procesos de oxidación y sulfonación de la capa de carbón generada sobre la superficie de las matrices de sílice.

3.4.3 Desorción a temperatura programada de NH_3

Las sílices mesoestructuradas puras, son materiales aislantes y prácticamente inertes, son materiales que típicamente presentan una acidez muy pequeña y muy débil. Por esta razón, para su aplicación en adsorción o catálisis, la química superficial de estos materiales debe ser modificada incorporando diversas especies química (e. g., Al, Cs, etc.) por injerto, dopado o anclado, mediante métodos in situ o post-síntesis. En nuestro caso, para aprovechar las cualidades de la estructura porosa de las sílices mesoestructuradas SMS, SMK y SMM, se

fabricaron compósitos probando una estrategia que consistió en depositar una capa de carbón sobre las superficies expuestas de las partículas porosas de dichos materiales, a partir de la carbonización directa de los agentes estructurantes de la porosidad. Posteriormente, aprovechando la naturaleza química de este material, la superficie de la capa de carbón fue oxidada mediante reacciones con persulfato amónico o ácido sulfúrico, para generar grupos oxigenados tipo carboxílico o grupos sulfónicos, respectivamente.

Los resultados de la funcionalización de la fase de carbón en los materiales compósitos sílice/carbón sintetizados, mediante el tratamiento químico con soluciones de persulfato amónico o de ácido sulfúrico, también fueron confirmados mediante análisis de desorción a temperatura programada de amoniaco (TPD-NH₃). Esta técnica analítica que permite cuantificar el número total (acidez) y la fuerza de los sitios ácidos superficiales generados, fue aplicada utilizando un equipo analizador de sorción Autosorb 1C-MS de Quantachrome con espectrómetro de masas modular acoplado como detector, trabajando en el modo de impacto electrónico.

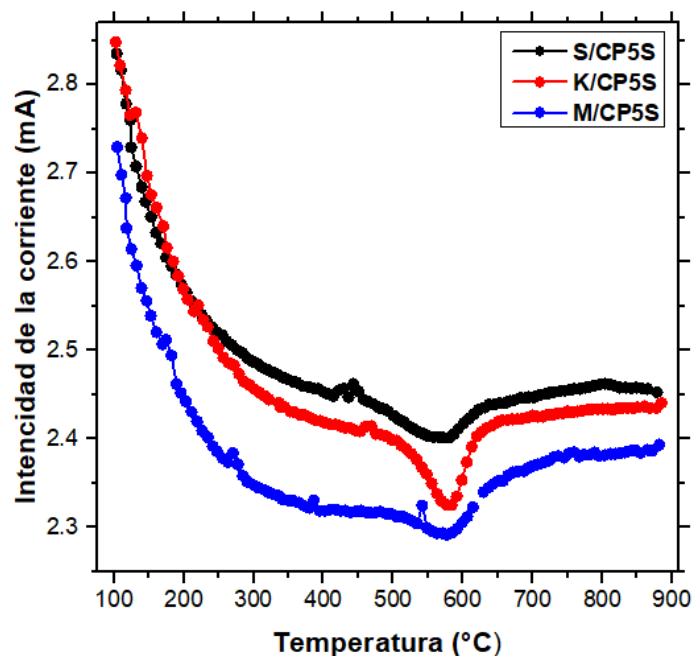


Figura 27. Perfiles de desorción de NH₃ a temperatura programada para los materiales funcionalizados S/CP5S, K/CP5S y M/CP5S.

En la Figura 27 se muestran perfiles de la desorción de la molécula sonda NH_3 , obtenidos para los compósitos sílice/carbón funcionalizados S/CP5S, K/CP5S y M/CP5S, que fueron considerados como representativos. Dichos perfiles evidencian superficies energéticamente heterogéneas en dichos materiales, ya que se identificaron sitios ácidos superficiales donde las moléculas sonda se quimisorbieron con diferentes fuerzas. Como se observa, la desorción de todas las moléculas de amoníaco no ocurre a la misma temperatura al aplicar el incremento controlado de temperatura, una población predominante de moléculas sonda desorbe entre 100 y 600 °C desde sitios ácidos de fuerza débil y media, mientras que la segunda población importante desorbe entre 600 °C y 900 °C desde sitios de fuerza ácida alta.

El número de sitios activos para la quimisorción sobre la superficie de materiales compósitos funcionalizados, es decir, la densidad de grupos ácidos, se determinó estimando la cantidad de las moléculas de NH_3 que desorbieron desde la superficie de dichos materiales, mediante la integración del área bajo las curvas de los perfiles TPD- NH_3 ; cada punto de la curva corresponde a una medición del número de moléculas sonda desorbidas a una determinada temperatura. Cabe señalar que esta valoración no puede diferenciar entre sitios Bronsted y Lewis de naturaleza ácida y que los resultados del cálculo se reportan en la Tabla 6.

Tabla 6. Densidad de grupos ácidos superficiales en compósitos funcionalizados representativos.

Material	S/CP5S	K/CP5S	M/CP5S	MP/CPA4S*
Acidez relativa (mmol/g)	1.923	1.926	1.847	2.38

*debido a las características del material, este valor fue obtenido a diferente escala, en distintas condiciones, por lo que no se presenta en la gráfica.

En general, se evidenció que los materiales sulfonados exhiben una alta densidad de sitios ácidos, con una amplia distribución de fuerzas ácidas. Los sitios predominantes de fuerza baja y media probablemente corresponden a grupos carbonilos y carboxilos producidos por la oxidación de cadenas alifáticas en la

superficie de carbón o de los bordes de las estructuras laminares del carbón grafitado, mientras que los sitios que desorben NH_3 por arriba de $600\text{ }^\circ\text{C}$ corresponden con grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) más fuertemente ácidos [104-106].

3.5 Remediación de agua contaminada con azul de metileno

Sin considerar cualquier otra actividad antropogénica en las que se utilizan colorantes, aproximadamente 15 % de la producción mundial de colorantes es desechado tan sólo por la industria textil en el agua que se utiliza en los procesos de teñido. La liberación de aguas residuales coloreadas no tratadas a drenajes y corrientes de los ríos es una fuente potencial de contaminación de embalses, lagos, lagunas y mares, que provoca eutrofización y dramáticas perturbaciones en la vida acuática. A medida que las leyes de protección ambiental son cada vez más estrictas, las opciones tecnológicas para la eliminación de contaminantes orgánicos como los colorantes, tienen que ser revisadas para hacerlas más eficaces y efectivas. Entre opciones como los métodos biológicos (biodegradación) y los métodos químicos (cloración y ozonización), los métodos físicos como la adsorción son los más frecuentemente usados por su simplicidad y bajo costo [107-110].

La capacidad de adsorción de los materiales compuestos sílice/carbón funcionalizados con grupos oxigenados, cuya fase de carbón se preparó por método convencional o directo, fue probada en la remediación de aguas residuales sintéticas contaminadas con el colorante catiónico azul de metileno (AM). En esta sección se reportan los resultados de la adsorción de azul de metileno sobre los materiales S/CP80, K/CP80, M/CP80, S/CE80, K/CE80 y M/CE80, preparados con este propósito, desde soluciones acuosas con diferente concentración inicial de colorante (en ppm) y sin involucrar cualquier tipo de tratamiento previo para los materiales probados como adsorbentes. Para determinar experimentalmente las concentraciones remanentes de AM, después de establecerse el equilibrio de adsorción entre el adsorbato (AM) y los compósitos sílice/carbón funcionalizados usados como adsorbentes, previamente se construyó la curva de calibración que se presenta en la Figura 28 a partir de soluciones acuosas estándar cuya relación de concentraciones aparecen en la Tabla 7.

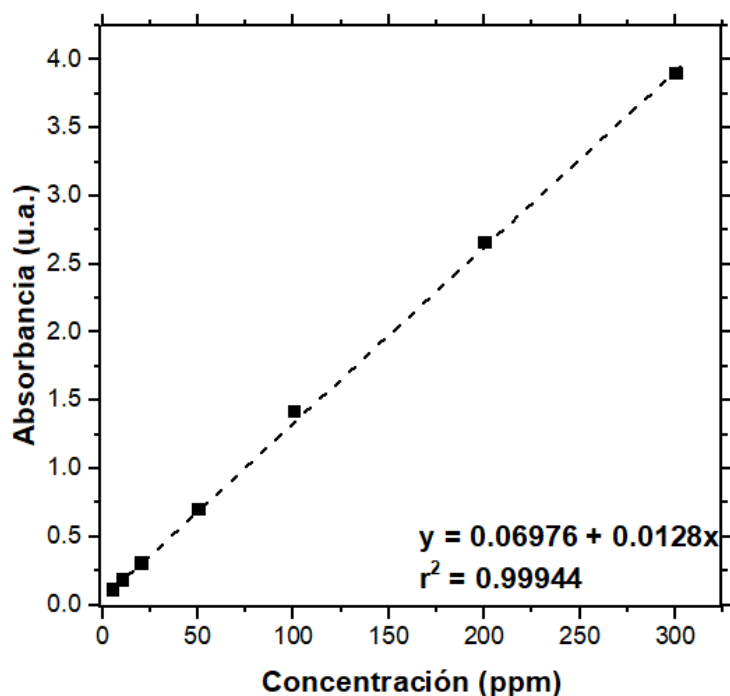


Figura 28. Curva de calibración a partir de soluciones acuosas estándar de AM.

Tabla 7. Cantidad límite de colorante AM adsorbido desde soluciones acuosas estándar. *

Compósito Funcionalizado	Concentración inicial de estándares de AM				
	20 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm
S/CP80	67.3	170.2	227.3	298.4	223.2
K/CP80	70.5	175.3	290.3	215.6	348.4
M/CP80	68.0	169.5	250.2	613.4	365.0

* En miligramos de colorante adsorbido por gramo de adsorbente (*mg/g*).

Posteriormente, en una medición típica de la adsorción de AM sobre los materiales probados, las concentraciones de equilibrio de las soluciones acuosas del colorante fueron determinadas como función del tiempo de contacto mediante espectroscopía UV, midiendo la absorbancia máxima de AM a la longitud de onda de 662 nm, después de mantener el contacto solución/sólido durante 2 horas para permitir el establecimiento del equilibrio de adsorción. Las cantidades de colorante

adsorbido q_e (mg/g) en cada caso fueron calculadas mediante la expresión:

$$q_e = (C_o - C_e)V/W \quad , \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde

C_o (mg/L) es la concentración inicial de la solución de colorante AM,

C_e (mg/L) es la concentración remanente de AM en el equilibrio,

V (L) es el volumen de solución utilizado,

W (g) es la masa utilizada de material adsorbente.

El equilibrio entre un soluto adsorbido y el soluto remanente en solución se describe mediante diversos modelos de adsorción, a través de una isoterma de adsorción que relaciona cuantitativamente la cantidad de soluto removido por el adsorbente y la que permanece en solución a una temperatura constante. Se han desarrollado diversos modelos de adsorción para probar los datos obtenidos experimentalmente. Los modelos de Freundlich y de Langmuir son los más ampliamente utilizados y fueron aplicados en el presente trabajo para explicar la adsorción del colorante azul de metileno (AM) sobre las superficies exhibidas por las partículas porosas de los compósitos funcionalizados con grupos oxigenados.

El modelo teórico de Langmuir [111] describe la adsorción como la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas sobre la superficie homogénea de un sólido, con un número finito de sitios de adsorción de energía similar, todos ellos con la misma probabilidad de ser ocupados. La isoterma de adsorción en este caso se presenta como una función del tipo $n_{ads} = f_t(C)$, donde n_{ads} (mg/g) es la cantidad de adsorbato presente en la interfase sólido-líquido en equilibrio con una concentración C (mg/L) del adsorbato en solución, a una temperatura dada. Según este modelo la isoterma de adsorción se puede expresar en forma lineal mediante la ecuación:

$$\frac{1}{n_{ads}} = \left(\frac{1}{n_{max}} \right) + \left(\frac{1}{K_L n_{max}} \right) \frac{1}{C} \quad , \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde n_{max} es la capacidad máxima de adsorción (*capacidad de monocapa* en mg/g) y K_L es la constante de Langmuir (L/mg). La representación gráfica de $1/n_{ads}$

como función de $1/C$, genera una línea recta de cuya pendiente ($m=1/ n_{max} K_L$) y ordenada al origen ($b=1/ n_{max}$), se pueden determinar los parámetros n_{max} y K_L ; esta recta debe ser ajustada por el método de mínimos cuadrados).

El modelo empírico de Freundlich [111] no supone la formación de una sola monocapa, se aplica a la adsorción sobre una superficie heterogénea y se expresa mediante la ecuación lineal:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n_f} \log C_e \quad , \quad \text{Ec. 3.3}$$

donde K_f y n_f son las constantes de Freundlich relacionadas con la dirección y extensión del proceso de adsorción y con la naturaleza e intensidad de la adsorción sobre el material. La representación gráfica de $\log q_e$ como función de $\log C_e$, también genera una línea recta de cuya pendiente ($m=1/n_f$) y ordenada al origen ($b=\log K_f$) se pueden determinar los valores de las constantes n_f y K_f .

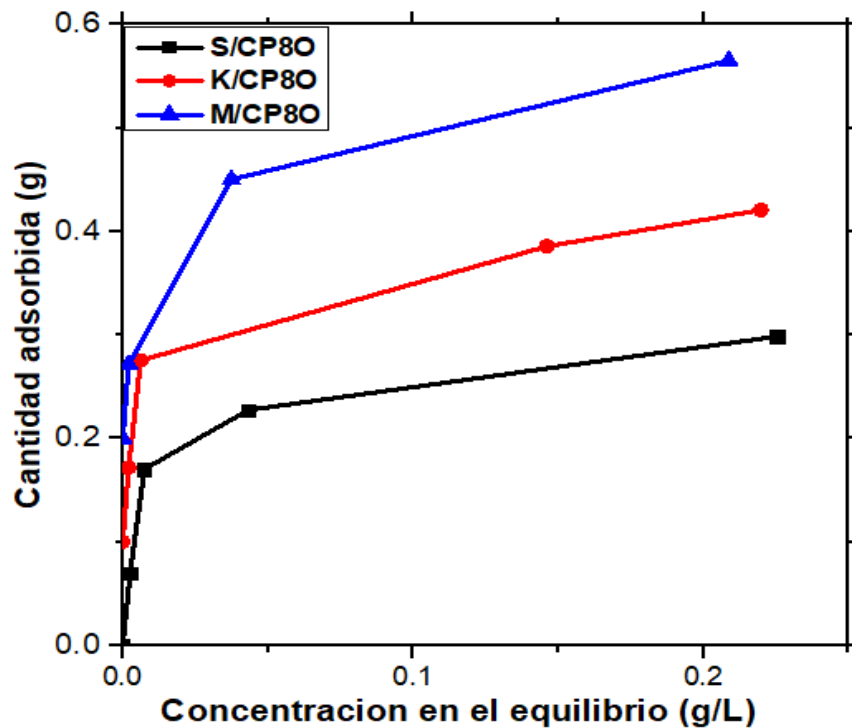


Figura 29. Isotermas de adsorción de AM medidas sobre Compósitos M/CP80, S/CP80 y K/CP80; desplazadas por 0, 0.1, 0.2 g/g para evitar traslape.

En la Figura 29 se presentan isothermas experimentales de la adsorción de azul de metileno (AM) en medio acuoso, que muestran la cantidad de AM adsorbido (q_e) sobre los materiales compuestos funcionalizados S/CP80, K/CP80 y M/CP80, como función de las concentraciones remanentes del colorante en el equilibrio (C_e); las concentraciones de equilibrio fueron obtenidas mediante mediciones por espectroscopía UV.

En las Figuras 30 y 31 se presentan los gráficos $1/n_{ads}$ vs $1/C$ y $\log q_e$ vs $\log C_e$, construidos con los datos de adsorción del colorante sobre los compósitos funcionalizados S/CP80, K/CP80 y M/CP80, de acuerdo con las Ecs. 3.2 (Langmuir) y 3.3 (Freundlich).

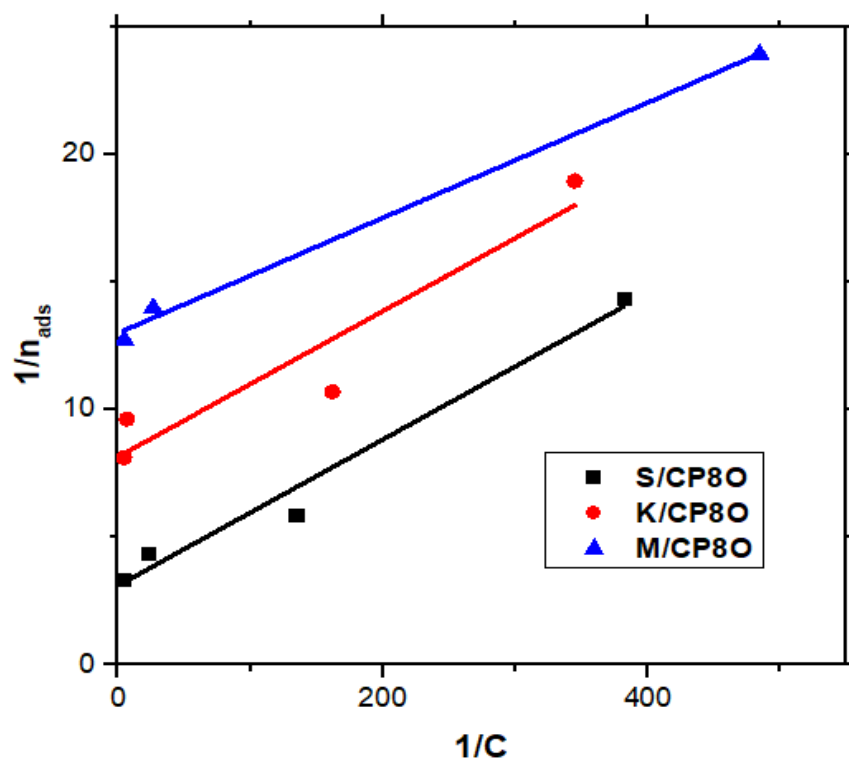


Figura 30. Análisis cuantitativo de los datos de adsorción mediante la isoterma de Langmuir para compósitos M/CP80, S/CP80 y K/CP80, desplazadas por 0, 5, 8 para evitar traslape.

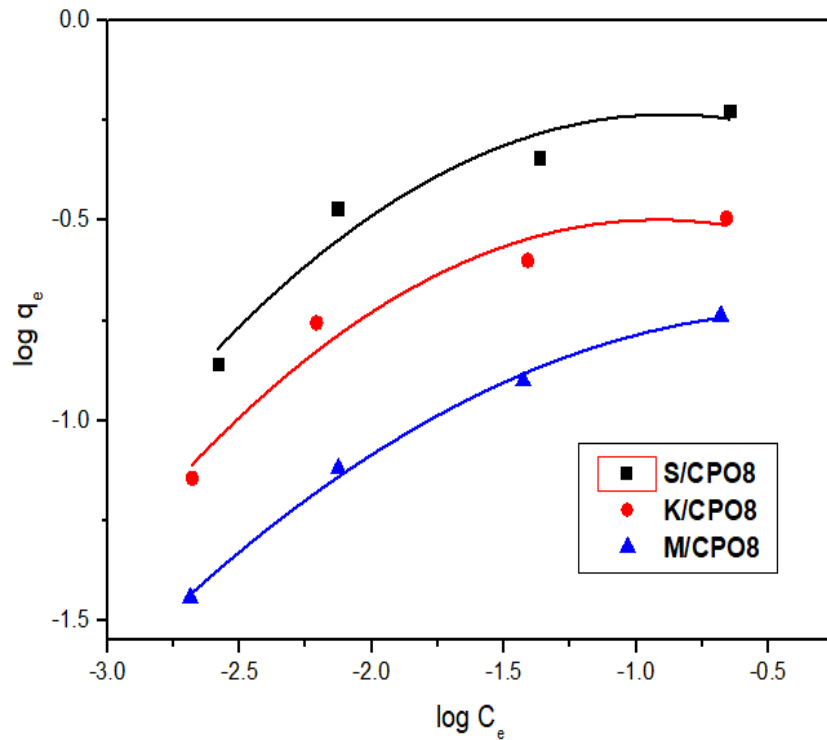


Figura 31. Análisis cuantitativo de los datos de adsorción mediante isoterma de Freundlich para compósitos M/CP80, S/CP80 y K/CP80.

En las Tablas 8 y 9 se reportan los valores de capacidades de monocapa (n_{max}) esto es, la cantidad límite de colorante adsorbido por gramo de material adsorbente, así como las correspondientes constantes de Langmuir (K_L), de Freundlich (K_F , n_F) y los coeficientes de correlación R^2 para los ajustes lineales y polinomiales, para la adsorción de azul de metileno sobre los compósitos considerados.

Tabla 8. Análisis cuantitativo mediante el modelo Langmuir de los datos experimentales de adsorción de AM.

Compósito	Constante de Equilibrio K_L (L/mg)	Capacidad de monocapa n_{max} , (mg/g)	Coficiente R^2
S/CP80	0.1086	321.5	0.96665
K/CP80	0.1104	317.1	0.86365
M/CP80	0.0982	424.2	0.99227

Tabla 9. Análisis cuantitativo mediante el modelo Freundlich de los datos experimentales de adsorción de AM.

Compósito	Constante de Equilibrio K_F $(\text{mg g}^{-1} (\text{mgL}^{-1})^{-1/n})$	Constante n_F	Coefficiente R^2
S/CP80	0.4070	5.0	0.84011
K/CP80	0.2164	5.1	0.88427
M/CP80	0.1834	8.0	0.99046

En términos generales, podemos decidir que el modelo Langmuir es el que mejor se ajusta con los datos experimentales de adsorción, no obstante que apenas hay una pequeña diferencia entre los coeficientes de correlación (R^2) de los ajustes lineal y polinomial respectivos. Sin embargo, las conclusiones que podemos hacer sobre la naturaleza de la adsorción de AM sobre cada material, considerando ambos modelos, son coincidentes en algunos aspectos. Los valores de las constantes de K_L en la Tabla 8, sugieren un equilibrio desplazado hacia la adsorción de AM y por tanto una alta capacidad de los compósitos funcionalizados con grupos oxigenados, para retener las moléculas del colorante catiónico en solución. Los valores de las constantes K_F y n_F (Tabla 9) también sugieren una adsorción favorecida de AM, como indica la forma convexa de las isothermas de Freundlich de la Figura 31. Estas consideraciones teóricas correlacionan y son congruentes con la observación experimental directa, en el sentido de que las coloraciones intensas de las soluciones acuosas del colorante prácticamente desaparecieron en periodos cortos de tiempo, como se puede apreciar en la fotografía mostrada en la Figura 32.

Este comportamiento de la adsorción favorecida de AM desde las soluciones acuosas también es congruente con el hecho de que los compósitos funcionalizados S/CP80, K/CP80 y M/CP80, exhibieron valores de superficie específica, volumen de poro y tamaño de poro grandes, así como altas poblaciones de sitios ácidos de fuerza media; cabe resaltar que la adsorción de azul de metileno se llevó a cabo sin

ningún tipo de acondicionamiento de las soluciones acuosas del colorante ni de los materiales adsorbentes, ya que su contacto físico se realizó al pH de la solución (~ 6.5) y a temperatura ambiente.



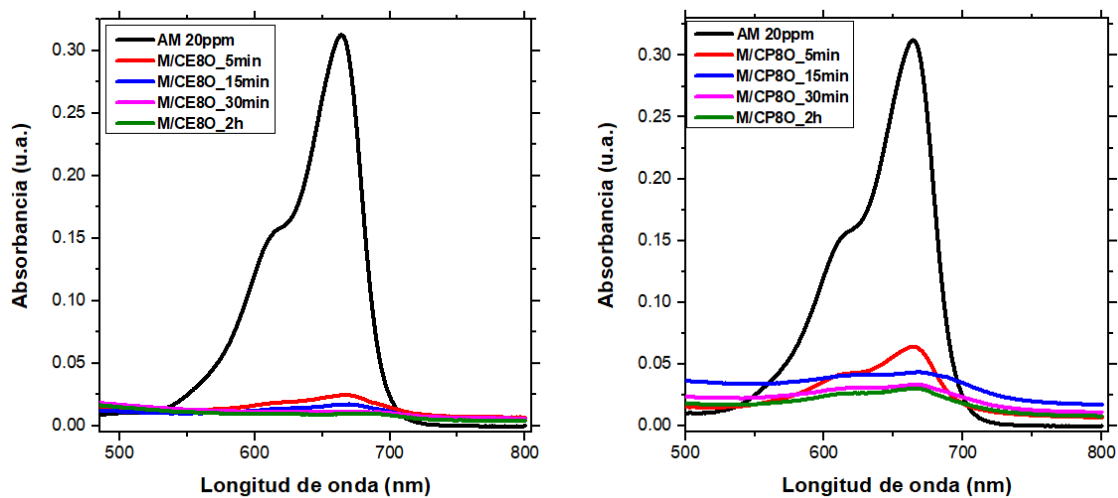
Figura 32. Coloración de soluciones acuosas de AM (izquierda a derecha): antes del tratamiento (0 min), durante el tratamiento (24 h) y después del tratamiento; el último frasco contiene agua destilada como control.

La capacidad para adsorber AM de los compósitos funcionalizados S/CP80, K/CP80 y M/CP80 (Sílices/CP80), cuya plataforma material fue obtenida mediante la combustión directa de la plantilla moldeante como precursora de las capas de carbón sobre la sílice mesoestructurada, se encuentra entre las más altas reportadas para materiales adsorbentes propuestos por diferentes autores en aplicaciones similares. Algunos de los resultados reportados en la literatura especializada se resumen en la Tabla 10, para fines de comparación.

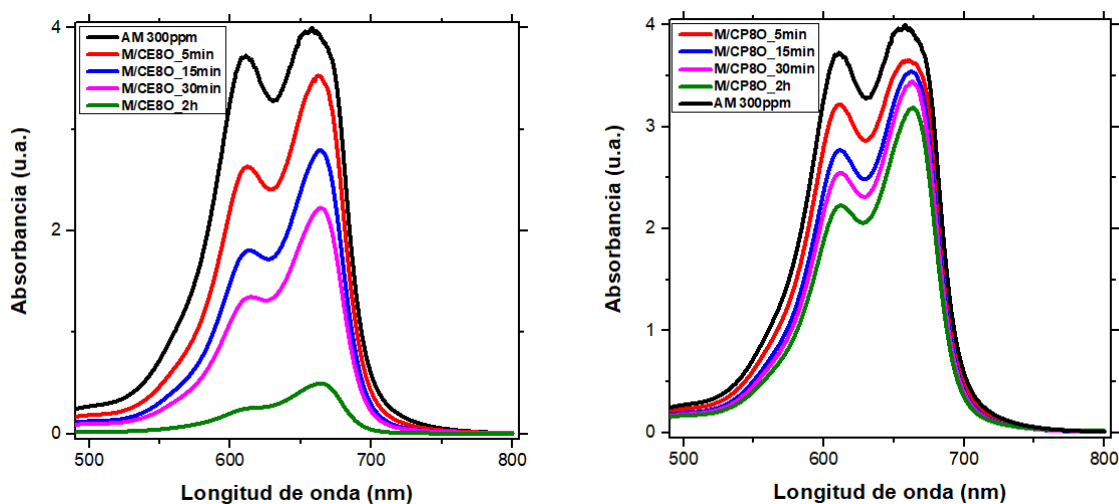
Tabla 10. Comparación de las capacidades de adsorción de AM sobre materiales Sílice/CP80 con las reportadas en estudios similares.

Material adsorbente	Concentración inicial, ppm	Ajustes	Mat. ads./ Sol., mg/ml	n_{max} mg/g	Referencias
S/CP80	20-300	-	10 / 40	321.5	Este trabajo
K/CP80	20-300	-	10 / 40	317.0	Este trabajo
M/CP80	20-300	-	10 / 40	424.2	Este trabajo
MnO ₂	1-10	pH 3-9	10-50 / 25	627.1	Qin <i>et al.</i> , 2017, [112]
CA (agro)	3	ZnCl ₂		324.7	Gao <i>et al.</i> , 2013, [113]
C(α -chitin) NP	10	pH 2 -11	15 / 15	6.9	S. Dhananasekaran <i>et al.</i> , 2016, [114]
CA (ficus carica)	100-900	pH 2-12	2-10 / 100	47.6	Pathania <i>et al.</i> 2013, [115]
GO/(C ₁₂ H ₁₄ CaO ₁₂) _n		pH 2-11		181.8	Li <i>et al.</i> 2013, [116]
SBA15/C-COOH	80	pH 7-11	5 / 10	145 - 400	Valle <i>et al.</i> 2013 [74]
Mn/MCM-41	5-50	pH 6.3	20 / 100	45.4	Shao <i>et al.</i> 2014 [117]

En cuanto a los materiales compuestos funcionalizados con grupos oxigenados, cuyas plataformas materiales fueron preparadas por el método convencional (Sílice/CE80) y por método directo (Sílice/CP80), el análisis del comportamiento de las concentraciones de equilibrio de AM (C_e) determinadas por espectroscopía UV-Vis (Figura 32) como función del tiempo, mostró algunos detalles de cómo se adsorbe el colorante desde las soluciones acuosas.



(a)



(b)

Figura 33. Espectros de absorción UV-Vis muestran comportamiento de C_e para el colorante AM sobre M/CE8O y M/CP8O como función del tiempo; C^0 es 20 ppm (a) y 300 ppm (b).

Como se muestra en la Tabla 11, a concentraciones menores de 100 ppm ambos tipos de materiales funcionalizados con grupos oxigenados (Figura 33a) adsorben prácticamente los mismos porcentajes de colorante en tiempos relativamente cortos. Sin embargo, la capacidad de remoción de AM mostrada por los materiales de tipo Sílice/CP8O resultó ser menor que la de los materiales de clase Sílice/CE8O (Figura 33b), para concentraciones iniciales entre 100 y 300 ppm,

probablemente como consecuencia de que las partículas de materiales Sílice/CP80 tienen una capa de carbón menos extensa, con menores poblaciones de sitios ácidos [118]. Las superficies exteriores de estas partículas no están recubiertas con capa de carbón funcionalizado, tal que el proceso de adsorción del colorante se desarrolla dentro de los poros donde sí se formó la capa de carbón a partir de la carbonización de la plantilla moldeante.

Tabla 11. Cantidades de azul de metileno (AM) adsorbidas sobre materiales tipo Sílice/CP80 y Sílice/CE80 desde soluciones acuosas con concentraciones iniciales diferentes y después de 2 h de contacto.

Conc. Inicial (C _i)	20 ppm		50 ppm		100 ppm		200 ppm		300 ppm	
	mg/g [†]	% ^{††}	mg/g [†]	% ^{††}	mg/g [†]	% ^{††}	mg/g [†]	% ^{††}	mg/g [†]	% ^{††}
Material										
S/CE80	63.7	80	169.9	85	363.1	91	738.0	92	1141.3	95
S/CP80	67.3	84	170.2	85	227.3	57	298.4	11	223.2	19
K/CE80	73.1	91	147.3	80	371.1	92	538.3	67	1073.3	89
K/CP80	70.5	88	175.3	88	290.3	72	215.6	27	348.4	29
M/CE80	63.8	80	164.2	82	353.5	88	1348.5	92	1078.0	90
M/CP80	68.0	90	169.5	85	250.2	63	613.4	77	365.0	31

* En una medición típica se emplearon 0.25 g de material adsorbente por L de sol.

† Cantidad en mg de colorante retenido por gramo de adsorbente.

†† Porcentaje de colorante retenido por el adsorbente.

En el caso de los materiales del tipo Sílice/CE80, el precursor externo de carbón (DN) se deposita tanto en la superficie externa de las partículas como en la superficie interna de los poros, lo cual genera una mayor superficie de carbón y por tanto una mayor población de sitios ácidos después de la funcionalización. No obstante, la comparación presentada en la Tabla 10 permite demostrar que la capacidad de adsorción de los compuestos Sílice/CP80 es bastante competitiva frente a materiales adsorbentes propuestos por otros autores, con la ventaja

adicional de producirse por una ruta de síntesis más simple y económica, ya que evita el uso de precursores externos de carbón. Así también, porque dichos materiales no requieren de activación previa antes de su aplicación y los procesos de adsorción se realizan sin ajustes de pH o adición de cualquier otra sustancia, que deba ser extraída o neutralizada posteriormente.

De acuerdo con los resultados mostrados en las Figuras 33 y 34, los materiales compuestos funcionalizados S/CP80, K/CP80 y M/CP80 operan con una alta eficiencia, ya que retienen hasta un 85 % del colorante en una solución acuosa cuya concentración es 20 ppm después de 2 h de tratamiento. Estos materiales pueden ser utilizados ventajosamente para la remediación de aguas residuales contaminadas con bajas concentraciones de colorantes catiónicos, después de las etapas físicas usuales en los procesos de tratamiento.

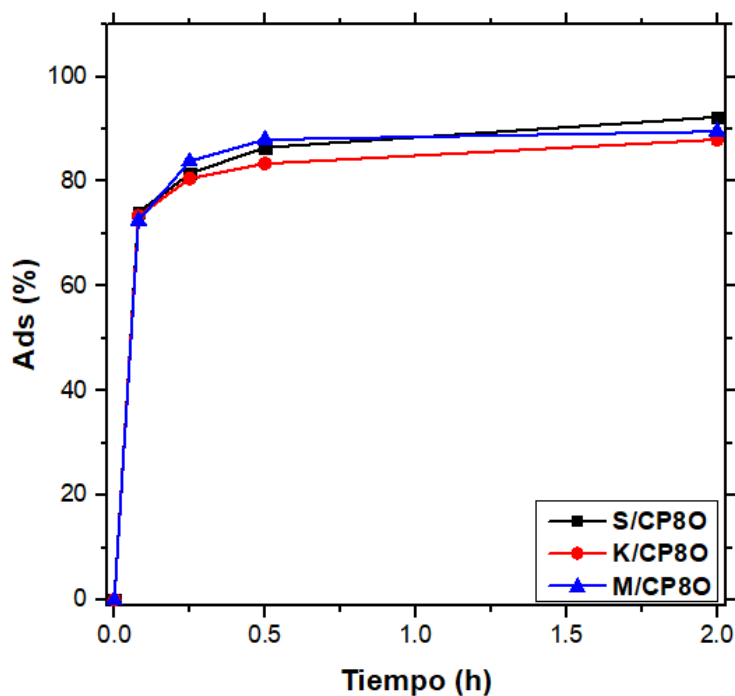


Figura 34. Porcentajes de AM adsorbido como función del tiempo, desde una solución acuosa estándar conteniendo 20 ppm de colorante (a pH= 6.5 y temperatura ambiente).

3.6 Remediación de agua contaminada con especies iónicas de Cromo (Cr^{6+}), Arsénico (As^{3+}) y Plomo (Pb^{2+})

Los materiales funcionalizados con grupos carboxílicos derivados de materiales compósitos sílice/carbono también se probaron como adsorbentes de especies iónicas de metales altamente tóxicos como plomo, cromo y arsénico, frecuentemente presentes en aguas residuales desechadas por las industrias minera, siderúrgica y metalmecánica, así como por las industrias de pinturas, colorantes y de galvanoplastia, entre otras. Las pruebas de adsorción se realizaron directamente a temperatura ambiente y a un pH no ajustado (~ 6.5), utilizando soluciones acuosas estándar de nitrato de plomo, dicromato de potasio y arsenito de sodio, con concentraciones iniciales 1 mM (331.2 mg/L, 294 mg/L y 129.9 mg/L, respectivamente).

Tabla 12. Cantidad de metal removido desde soluciones acuosas estándar de concentración inicial 1 mM.

Metal adsorbido Material adsorbente*	Pb^{2+}		Cr^{6+}		As^{3+}	
	mg/g [†]	% ^{††}	mg/g [†]	% ^{††}	mg/g [†]	% ^{††}
S/CE80	160.8	49.0	30.2	10.3	21.4	16.5
S/CP80	72.0	28.0	24.6	8.5	29.2	22.5
K/CE80	106.4	32.0	23.0	8.0	21.0	16.2
K/CP80	48.2	15.0	22.4	8.0	24.8	19.1
M/CE80	24.4	7.3	6.2	2.1	25.4	20.0
M/CP80	15.2	5.0	18.8	6.5	22.6	17.5

* En una medición típica se usaron 0.5 g de material adsorbente por litro de sol.

† Cantidad en mg de metal retenido por gramo de adsorbente.

†† % de metal retenido por cada adsorbente probado.

La valoración cuantitativa de la cantidad remanente de cada metal en las soluciones después del contacto por 2 h con el material adsorbente se realizó mediante la técnica de espectrofotometría de emisión atómica (OES-ICP). En la Tabla 12 se reportan las cantidades calculadas de metal retenido por gramo de

material adsorbente y las cantidades porcentuales correspondientes, respecto de la concentración inicial.

Es conocido que a $\text{pH} \cong 6.0 - 6.5$ el plomo está presente en forma de cationes Pb^{2+} solvatados, por lo que cabe esperar su interacción electrostática con los grupos oxigenados en la superficie de los materiales compuestos de los tipos Sílice/CP80 y Sílice/CE80, usados como adsorbentes. En cambio, como se mencionó en el Capítulo I, cromo (Cr^{3+} , Cr^{6+}) y arsénico (As^{3+} y As^{5+}) en medios acuosos se encuentran en formas aniónicas cuya naturaleza química se determina por el establecimiento de ciertos equilibrios iónicos complejos al pH del medio acuoso. Por tanto, la interacción entre cromo Cr^{6+} , arsénico As^{3+} y los grupos oxigenados en la superficie de los materiales Sílice/CEO y Sílice/CPO debe ser más compleja e involucrar fuerzas intramoleculares tipo Van der Waals que incluyen fuerzas dipolo-dipolo como puentes de hidrógeno (fuerzas de Keesom), fuerzas dipolo-dipolo inducido (fuerzas de Debye) y fuerzas dipolo instantáneo-dipolo inducido (fuerzas de dispersión o fuerzas de London). El mecanismo exacto de este tipo de adsorción sobre grupos oxigenados del tipo carboxilo ($-\text{COOH}$) no ha sido totalmente aclarado, pero al menos, es claro que los grupos funcionales ácidos presentes en las superficies de carbón activo inhiben su naturaleza hidrofóbica, facilitando de este modo la difusión de especies aniónicas dentro del sistema poroso de este tipo de materiales compuestos sílice/carbón funcionalizados [119].

A la luz de los resultados resumidos en la Tabla 12, la capacidad para adsorber especies iónicas metálicas de los compósitos funcionalizados S/CP80, K/CP80 y M/CP80 (Sílices/CP80), definitivamente es competitiva con aquella reportada por otros investigadores para materiales adsorbentes similares o más complejos. Algunos de los resultados reportados en la literatura especializada se resumen en la Tabla 13, para fines de comparación. La capacidad de la adsorción de especies conteniendo iones de metales pesados, Pb^{2+} , Cr^{6+} y As^{3+} , sobre los compósitos funcionalizados tipo Sílice/CP80, es realmente similar o superior a las reportadas para otros sistemas adsorbentes [74, 120-128].

Tabla 13. Comparación de las capacidades de adsorción de metales pesados sobre materiales tipo Sílice/CP80 con las reportadas en estudios similares.

Metal adsorbido Material adsorbente**	Pb ²⁺		Cr ⁶⁺		As ³⁺		Referencias
	mg/g [†]	% ^{††}	mg/g [†]	% ^{††}	mg/g [†]	% ^{††}	
S/CP80	72.0	28.0	24.6	8.5	29.2	22.5	Este trabajo
K/CP80	48.2	15.0	22.4	8.0	24.8	19.1	Este trabajo
M/CP80	15.2	5.0	18.8	6.5	22.6	17.5	Este trabajo
Arcilla modificada	45.8	78.0					V. Gupta <i>et al.</i> , 2015, [121]
Al ₂ O ₃			30.3	48.0			H.Golestanifar <i>et al.</i> , 2015, [122]
Fe ₃ O ₄					46.1	45.0	L.Feng <i>et al.</i> , 2012, [123], V. Gupta <i>et al.</i> , 2015, [121]
C (nanofibras)	77.0	67.0					Y. Ahmed <i>et al.</i> , 2015, [124]
NH2-SBA-15	28.0						J.Y. Lee, 2016, [125]
CB (Carbón)			12.7				A. Radjenovic, <i>et al.</i> , 2015, [126]
KIT-6 modificado con FeCl ₃ *6H ₂ O			39.5				M. Dinke, <i>et al.</i> , 2015, [120]
GO (oxido de grafeno)					7.8		Chandra <i>et al.</i> , 2010, [127], V. Gupta <i>et al.</i> , 2015, [121]
MIL53(Fe) (tereftalato de Fe)					21.3		Tuan. A. Vu <i>et al.</i> , 2015, [128]
SBA15/C-COOH	82.0						Valle <i>et al.</i> , 2013, [74]

* Concentración inicial 1 mM (Pb²⁺, 331.2 mg/L; Cr⁶⁺, 294.2 mg/L; As³⁺, 129,9 mg/L.

** En una medición típica se usaron 0.5 g de material adsorbente por 1 litro de sol.

† Cantidad en mg de metal retenido por gramo de adsorbente.

†† % de metal retenido por cada adsorbente probado.

La comparación realizada en la Tabla 13 resalta la eficiencia de nuestros materiales adsorbentes tipo Sílice/CP8O, más cuando otros autores en trabajos similares reportan la aplicación de condiciones especiales de tratamiento de las aguas contaminadas, tales como el ajuste de pH, acondicionamiento del material adsorbente y concentraciones iniciales más bajas de metales contaminantes (2-10 ppm). Al prescindir de ajustes como los mencionados en nuestras pruebas, la aplicación directa de nuestros materiales adsorbentes tipo Sílice/CP8O presenta las ventajas de ser simple, económica y ecológica, ya que no se involucran reactivos adicionales incompatibles con el medio ambiente o procedimientos complementarios que alargan el tiempo de tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

3.7 Esterificación de ácidos grasos: síntesis de biocombustibles

La incorporación de grupos sulfónicos en materiales de carbón es una idea de particular interés para la catálisis heterogénea, ya que abre nuevas oportunidades en el diseño de catalizadores tipo “sólidos ácidos”. Tomando en cuenta que la mayoría de los productos químicos a escala industrial se fabrican mediante procesos catalíticos, el desarrollo de catalizadores activos, selectivos, reutilizables, no contaminantes y económicos, es crucial para desarrollar una química sustentable. Los catalizadores heterogéneos de carácter ácido, frente a sus contrapartes homogéneas más utilizadas como el ácido sulfúrico, ofrecen claras ventajas que resultan de gran valor para procesos de síntesis de fármacos, alcoholes, éteres, ésteres, precursores de polímeros y resinas y, más recientemente, para la producción de biodiésel de primera generación [50].

Los materiales compuestos funcionalizados sílice/carbón con grupos sulfónicos ($-SO_3H$) de los tipos Sílice/CES y Sílice/CPS, se probaron como catalizadores ácidos heterogéneos en la reacción de esterificación de ácido oleico (9-octadecenóico) con metanol, según la reacción representada en el esquema de la Figura 35.

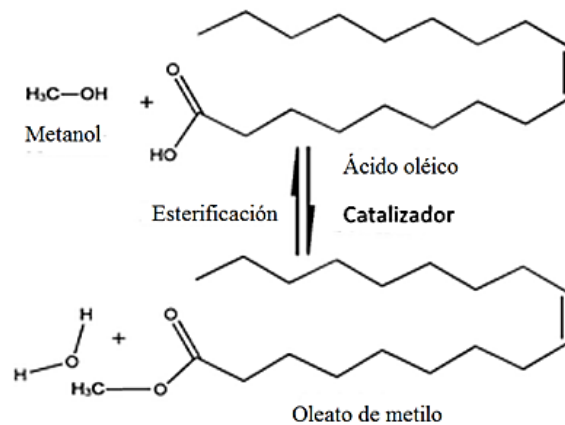


Figura 35. Reacción de esterificación: síntesis de oleato de metilo a partir de ácido oleico y alcohol metílico.

Antes de usarse, los compositos sulfonados se reactivaron en flujo de N_2 y la reacción se llevó a cabo en condiciones de reflujo en reactor discontinuo. El seguimiento de la reacción se realizó analizando alícuotas retiradas a diferentes tiempos, mediante un equipo de cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas, a fin de separar, cuantificar e identificar las sustancias presentes en las mezclas de reacción.

El análisis de las alícuotas para la esterificación de ácido oleico sobre el material M/CP5S, produjo cromatogramas como los que se muestran en la Figura 36, los cuales evidenciaron claramente la formación selectiva de oleato de metilo y su acumulación con el tiempo en la mezcla de reacción. Este comportamiento de la actividad y selectividad catalíticas se observó para todos los materiales compuestos funcionalizados con grupos sulfónicos, probados como catalizadores ácidos heterogéneos.

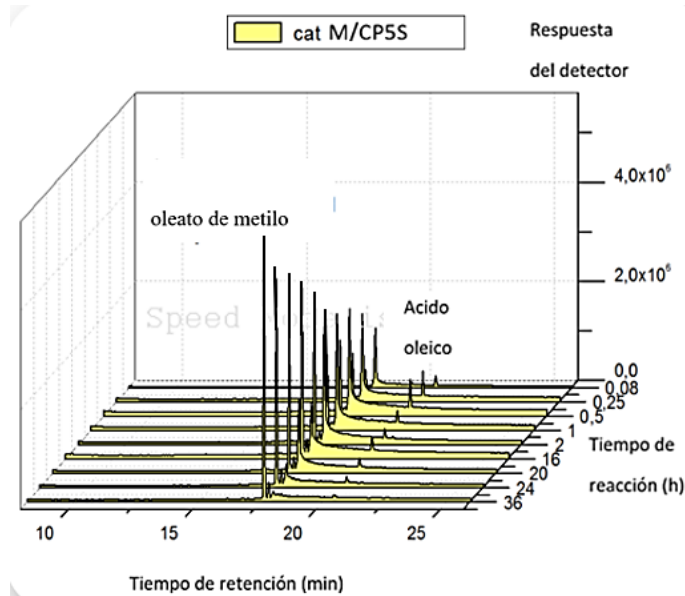


Figura 36. Evidencia cromatográfica de la formación selectiva de oleato de metilo, usando M/CP5S como catalizador.

Los rendimientos porcentuales de oleato de metilo como función del tiempo, obtenidos en la esterificación de ácido oleico catalizada por los compósitos sulfonados y cuantificados por análisis cromatográfico, se presentan en la Figura 37. Para efectos de comparación y a fin de confirmar que los compósitos sulfonados son catalíticamente activos, la esterificación del ácido oleico también se realizó en condiciones no catalíticas, así como en presencia de H_2SO_4 que es el catalizador homogéneo usualmente empleado a escala industrial.

De los resultados presentados en la Figura 37, puede verse que la reacción no catalizada apenas produjo un rendimiento de 10 % en oleato de metilo a una hora de reacción y que prácticamente alcanza el equilibrio químico después de 2.5 h. Por otro lado, la reacción de esterificación del ácido oleico llevada a cabo en fase homogénea empleando H_2SO_4 como catalizador, alcanza la condición de equilibrio en el mismo tiempo, pero con un rendimiento de casi 100 % en oleato de metilo. Estas dos reacciones fueron utilizadas como referentes para evaluar el desempeño de los materiales compuestos sílice/carbón sulfonados de los tipos Sílice/CE5S y Sílice/CP5S como catalizadores ácidos heterogéneos.

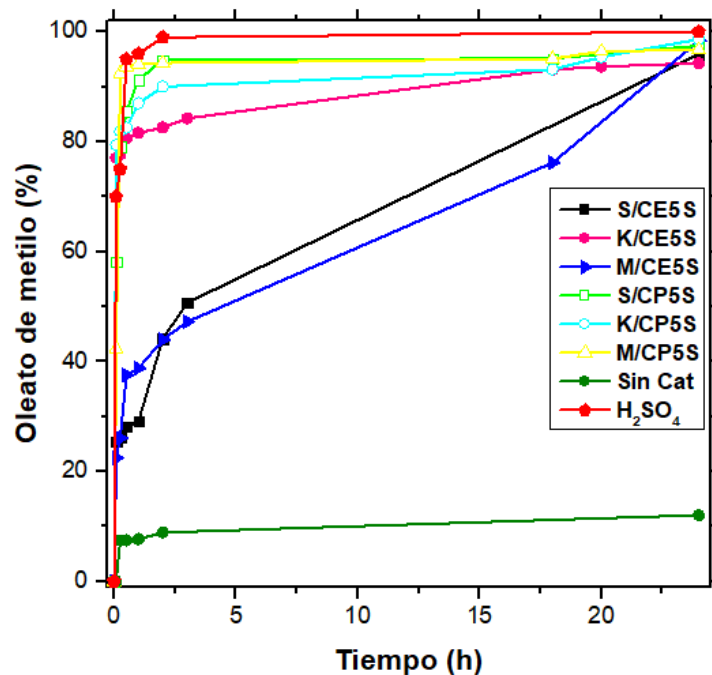


Figura 37. Rendimientos de oleato de metilo (%) obtenidos en la esterificación catalítica y no catalítica de ácido oleico.

Como un resultado notable, en la Figura 37 puede verse que los compósitos funcionalizados S/CP5S y M/CP5S, catalizaron la reacción con rendimiento de casi 95 % en oleato de metilo en 2.5 h, mientras que el compósito K/CP5S produjo un rendimiento de 90 % de oleato en el mismo tiempo. En contraste, sobre los compósitos funcionalizados obtenidos por método convencional los rendimientos resultaron menores. La reacción sobre el compósito K/CE5S produjo un rendimiento de casi 85 % en oleato, mientras que en presencia de los materiales compuestos S/CE5S y K/CE8O de obtuvieron rendimientos de tan solo 50 % en el mismo periodo de tiempo. Cabe hacer notar que, en las condiciones seleccionadas de reacción, aún en el caso de los compósitos sulfonados menos activos, se observó una conversión prácticamente total del ácido oleico en periodos extendidos de 24 h. Todos los compósitos sulfonados, después de recuperarse de la mezcla de reacción y de lavarse con acetona, fueron reutilizados por al menos tres ciclos de reacción más, observándose prácticamente el mismo comportamiento de la actividad y selectividad que en el primer ciclo.

A la luz de los resultados reportados en los gráficos de la Figura 37 para las diferentes pruebas catalíticas, los sólidos ácidos con mejor rendimiento catalítico fueron aquellos cuya plataforma material sílice/carbón se obtuvo mediante carbonización directa de las plantillas moldeantes. La alta actividad y selectividad observadas, puede ser atribuida a valores de superficie específica y tamaño de poro mayores que los exhibidos por las plataformas obtenidas por método convencional. Parece evidente que el mayor tamaño de poro exhibido por los materiales Sílice/CP5S favorece la difusión de reactivos, facilitando el acceso de las moléculas de ácido oleico con radio cinético grande (~2 nm) a los sitios activos situados en la superficie interna de los mesoporos y su adsorción de sobre una superficie de carbón activo con un elevado carácter hidrofílico producido por la sulfonación [54] .

En comparación, los materiales Sílice/CE5S cuya plataforma fue obtenida por el método convencional exhibieron menor actividad catalítica, probablemente debido a que el exceso de carbón formado bloqueó parte de la porosidad y/o redujo el tamaño de los poros, como sugiere la caracterización textural. De este modo, las poblaciones de sitios ácidos generados por la sulfonación de la capa de carbón, deben ser mayores en los materiales compuestos sílice/carbón obtenidos por carbonización directa de las plantillas moldeantes, en el orden que sugieren los perfiles de desorción de amoníaco a temperatura programada (Tabla 6). Sin embargo, estos mismos resultados también sugieren que la misma estructura porosa también puede influir negativamente, lo que explicaría la menor velocidad de reacción sobre el material K/CP5S, frente a los otros dos miembros de la familia Sílice/CP5S, ya que su estructura cúbica 3D bicontinua de poros cilíndricos entrecruzados parece dificultar un poco la rápida difusión de las largas cadenas de ácido oleico hacia los sitios activos, limitando la velocidad de la reacción de esterificación.

Nuestra percepción de que los materiales compuestos sílice/carbón obtenidos por el método directo, presentan ventajas como plataformas para diseñar catalizadores de la clase ácida, encuentra apoyo cuando se compara la actividad catalítica de sus derivados sulfonados con otros catalizadores ácidos reportados para la misma reacción. La información resumida en la Tabla 14 evidencia que la

esterificación de ácido oleico catalizada por nuestros compósitos sulfonados es un proceso más económico.

Tabla 14. Comparación del rendimiento catalítico de materiales Sílice/CP5S, Sílice /CPB4S y Sílice /CPA4S con otros catalizadores ácidos usados en la esterificación de ácido oleico.

Catalizador	ME (%) ^{'''}	Tiempo de reacción (h)	Temperatura de reacción (°C)	Relación AO : MeOH*	w/w cat. % [†]	Referencias
S/CP5S	95	2.5	80-85	1:20	2.5	Este trabajo
K/CP5S	90	2.5	80-85	1:20	2.5	Este trabajo
M/CP5S	95	2.5	80-85	1:20	2.5	Este trabajo
MP/CPB4S	78	2.5	80-85	1:20	2.5	Este trabajo
MP/CPA4S	93	2.5	80-85	1:20	2.5	Este trabajo
SnCl₂·2H₂O	90	12	80	1:120	1-24	A.Cardoso et al, 2008, [129]
ZrO₂	68	1	200	1:20	5	C.Melo et al., 2010, [130]
SBA-15-SO₃H	85	24	140	1:20	5	P. Russo et al., 2014, [54]
C-SO₃H (celulosa carbonizada)	100		95	1:26	4	K.Nakajima et al., 2012,[131], F Su and Y. Guo, 2014,[132]
OMC-H₂O₂-SO₃H (glucosa carbonizada)	80 95		80 65	1:20 1:10	5 5	M. Zong et al. 2007, [133], F Su and Y. Guo, 2014,[132]
Resina de intercambio iónico Purolita C100	98		65	1:44	5	B. Chang et al. 2013, [134], F Su and Y. Guo,2014, [132]
Resina Amberlita A-15	85	24	100	1:8	2.5	R. Tesser et al. 2010, [135], F Su and Y. Guo,2014, [132]

^{'''} % de metilester (ME) obtenido en la esterificación de ácido oleico.

* Relación molar entre ácido oleico (AO) y metanol (MeOH).

[†] % en peso de catalizador respecto a la masa de ácido graso empleada.

Por ejemplo, A. Cardoso y col. [129] estudiaron la reacción a 80°C, empleando $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalizador en una proporción de 1 % a 24 % en peso respecto a la masa de reactivo y una relación alta ácido/alcohol de 1:120, obteniendo un rendimiento de 90 % en metiléster a 12 h de reacción. Así también, P. Russo y col. [54] emplearon sílice SBA-15 sulfonada como catalizador, obteniendo 85 % de oleato de metilo en 24 h a una temperatura relativamente alta de 140 °C, mientras que R. Tesser y col. [135] emplearon 2.5 % en peso de resina Amberlita A-15, para obtener un rendimiento de 85 % a 100 °C con una relación ácido/alcohol de 1:8. En general, puede observarse que todos los materiales compuestos sílice/carbón sulfonados reportados en este trabajo pueden competir con la Amberlita A-15, que es el catalizador heterogéneo más usado a escala industrial.

En contraste, un resultado sobresaliente sobre los materiales del tipo Sílice/CP5S obtenidos por método no convencional que se reportan en este trabajo, promueven la esterificación de ácido oleico de manera más eficiente, ya que pueden producir rendimientos cercanos al 100 % en oleato de metilo en tan solo 2.5 h de reacción. Esto es, resultaron tan activos como el ácido sulfúrico (H_2SO_4) que se considera el catalizador homogéneo convencional más usado a cualquier escala en la esterificación de ácidos grasos, pero con las ventajas adicionales de que los materiales sílice/carbón sulfonados propuestos en este trabajo pueden ser recuperados, reactivados, reutilizados y son ecológicamente compatibles.

Además de probar nuestros materiales ácidos en la reacción modelo de esterificación empleando ácido oleico puro (GA), la actividad catalítica de los materiales Sílice/CP5S también se probó en la esterificación de mezclas de ácidos grasos contenidos en aceites vegetales comerciales de maíz, soya y aceite mixto de algas. La mayoría de los aceites vegetales comestibles contienen elevadas concentraciones de ácido oleico (C18:1), pero también están presentes en menor proporción otros tipos de ácidos grasos insaturados como por ejemplo ácido linoleico (C18:2), ácido alfa-linolénico (C18:3), ácido palmitoleico (C16:1) y saturados como ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0), entre otros [136-

138]. Por lo tanto, el resultado de la esterificación de estos aceites comestibles es una mezcla compleja de metilésteres de los ácidos respectivos, pero solo se consideró el rendimiento del producto principal oleato de metilo, para valorar la actividad catalítica de los catalizadores empleados. Para estas pruebas se seleccionó el material M/CP5S, que exhibió alta actividad catalítica en la esterificación de ácido oleico puro y gran tamaño de poro (~ 270 Å); esta última característica se consideró idónea para facilitar el flujo másico de una mezcla de grandes moléculas de ácidos grasos, hasta los sitios catalíticamente activos. Para efectos de comparación, también se consideró al material M/CE5S, el cual exhibió una superficie específica similar pero tamaño de poro casi tres veces menor (~ 80 Å).

En la Figura 38 se presentan las curvas cinéticas para la reacción de esterificación con metanol del ácido oleico (C18:1), contenido en aceites comestibles comerciales de maíz, soya y algas marinas, llevada a cabo en las condiciones de reacción seleccionadas y usando como catalizador el compuesto funcionalizado M/CP5S.

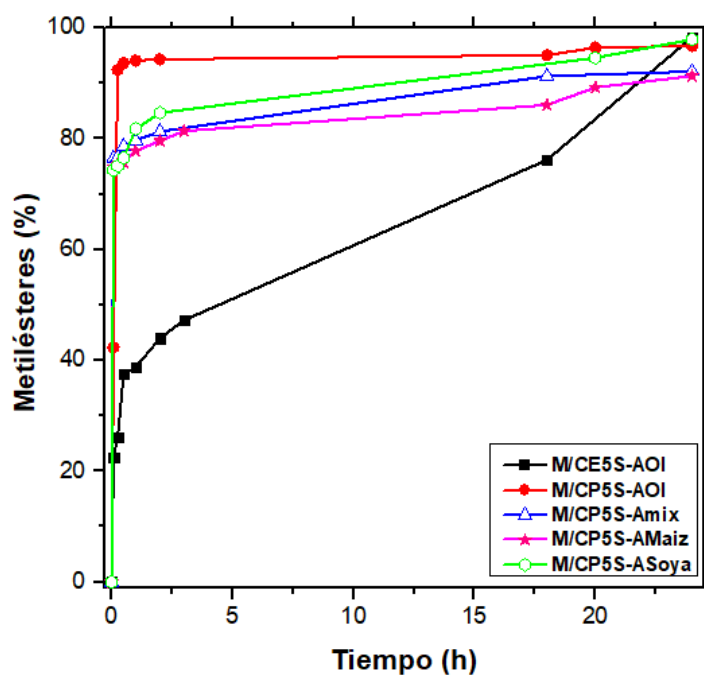


Figura 38. Rendimientos de metiloleato (%) en la esterificación de aceites comestibles de maíz, soya y algas marinas, usando M/CP5S como catalizador.

Estas pruebas catalíticas también mostraron que el material M/CP5S es más activo que el material M/CE5S, debido a que en 2.5 h de reacción se obtuvo un rendimiento de casi 95 % en oleato de metilo, mientras que con el material M/CE5S apenas se obtuvo un rendimiento de 45 % (Figura 38); es claro que M/CP5S promueve con la misma eficiencia la esterificación de ácido oleico en forma pura o mezclado con otros ácidos grasos, sin necesidad de acondicionamiento alguno de los aceites vegetales comestibles (no se realizaron pruebas con aceites comestibles residuales).

Para confirmar la estabilidad de los materiales compuestos sulfonados (Sílice/CP5S) en medios líquidos, el mismo compósito sulfonado M/CP5S fue sometido a cuatro pruebas de actividad sucesivas en la esterificación de ácido oleico. En la Figura 39 se presentan las respectivas curvas de rendimiento de oleato de metilo, evidenciando la variación de la actividad del catalizador a lo largo de los cuatro ciclos de reacción, separación, limpieza y reutilización.

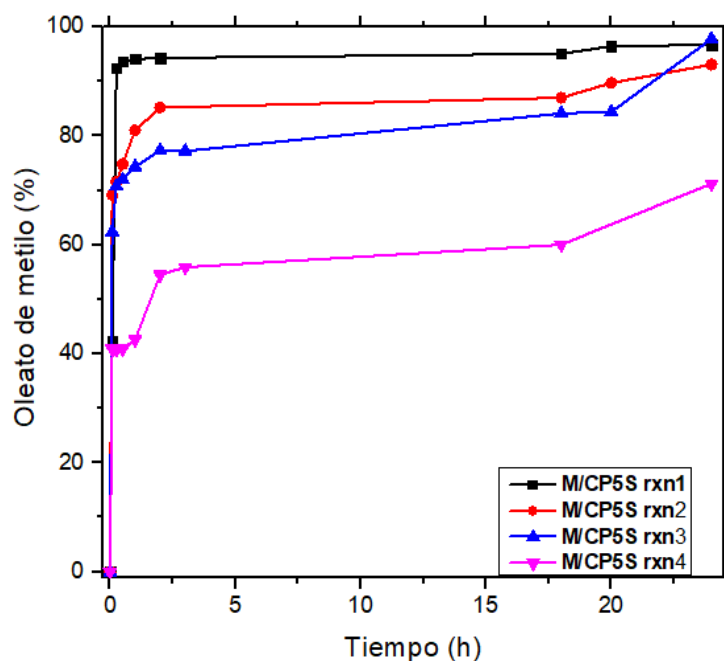


Figura 39. Rendimientos de oleato de metilo (%) usando M/CP5S, después de tres ciclos de recuperación, lavado y reactivación del catalizador.

Considerando los resultados de estas pruebas catalíticas, se comprueba que el material sulfonado M/CP5S puede ser reutilizado eficientemente varias veces, lo cual compensa su costo de producción y contribuye a la rentabilidad de los procesos catalíticos llevados a cabo en su presencia. Después de 144 h de uso total y de tres ciclos de recuperación, lavado y reactivación, el material M/CP5S apenas perdió un cuarto de su actividad inicial (26 %). El análisis de las curvas cinéticas de la Figura 39 evidencia una paulatina pérdida de la actividad del catalizador en las primeras 2.5 h de reacción, tal que el rendimiento en metiléster cae de 98 a 55 % entre el primer y cuarto ciclo de reacción (98 %, 85 %, 77 % y 55 %, respectivamente). Sin embargo, considerando periodos extendidos de reacción de hasta 24 h, se observa que los rendimientos mejoran sustancialmente en los tres ciclos de reacción adicionales a 93 %, 97 % y 72 %, respectivamente, lo que puede ser consecuencia de la gran fuerza ácida de los sitios que se evidenció en el análisis TPD-NH₃. Se presume que la pérdida de actividad del material M/CP5S probablemente está asociada a la pérdida de sitios ácidos superficiales durante los procesos de reacción, limpieza y reactivación del catalizador, o también a la formación de residuos carbonosos que obstruyen parcialmente la estructura porosa del sólido, haciendo más lenta la difusión de los reactivos.

Los materiales sustentables fabricados por carbonización directa del almidón como agente porógeno, MP/CPA4S y MP/CPB4S, también fueron probados como catalizadores ácidos sólidos en la reacción de esterificación con metanol del ácido oleico. En la Figura 40 se comparan los rendimientos en oleato de metilo obtenidos como función del tiempo, para la esterificación de ácido oleico llevada a cabo en presencia de los catalizadores heterogéneos MP/CPB4S y MP/CPA4S, del catalizador homogéneo H₂SO₄ y en ausencia de catalizador.

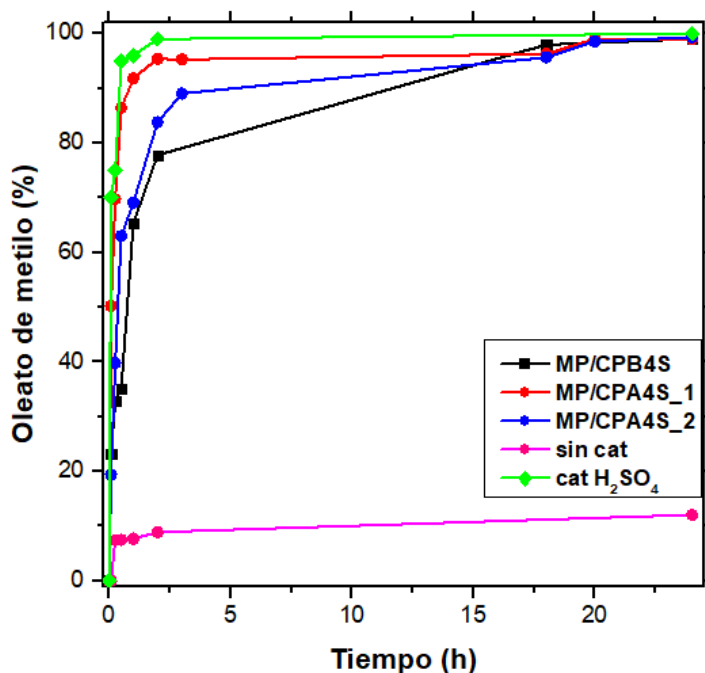


Figura 40. Rendimientos de oleato de metilo (%) obtenidos en la esterificación de ácido oleico catalizada por los materiales sustentables MP/CPA4S y MP/CPB4S.

Los resultados de la Figura 40 evidencian el potencial de los materiales compuestos sustentables como catalizadores ácidos sólidos muy activos, fáciles de fabricar y económicos; la mayor actividad de MP/CPA4S podría ser consecuencia de la preservación en medio ácido de la estructura de las micelas de almidón y de los grupos -OH en las cadenas de amilosa y amilopectina, los cuales pueden generar gran número de grupos sulfónicos en la superficie de carbón obtenido después de su sulfonación. No obstante que el catalizador MP/CPA4S exhibe una actividad catalítica superior a la de MP/CPB4S a tiempos cortos de reacción (Figura 40), el segundo material produjo altos rendimientos de oleato a tiempos de reacción prolongados de casi 35 h, igualando el comportamiento del resto de los materiales a esos tiempos. En la Figura 40 también se muestra la actividad como función del tiempo de los materiales compósitos MP/CPA4S_1 y MP/CPA4S_2, obtenidos por los mismos procedimientos de preparación. La similitud de sus comportamientos en la reacción de esterificación es prueba de la reproducibilidad del sistema catalítico y de sus propiedades.

En la Figura 41 se presentan las curvas cinéticas para la reacción de esterificación con metanol del ácido oleico (C18:1) contenido en aceites comerciales de maíz, soya y algas marinas, llevada a cabo en presencia de los catalizadores heterogéneos MP/CPB4S y MP/CPA4S.

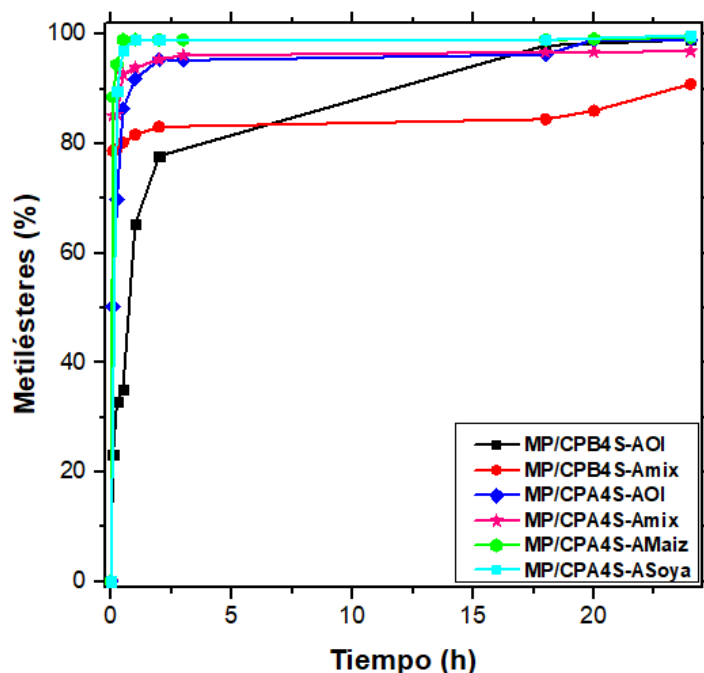


Figura 41. Rendimientos de metiloleato (%) en la esterificación de aceites comestibles de maíz, soya y algas marinas, usando MP/CPA4S y MP/CPB4S como catalizadores.

Los resultados presentados en la Figura 41, una alta actividad catalítica que generó rendimientos entre 80 y 98 % en un periodo de 2.5 h de reacción. En base a la caracterización física y química realizada a estos materiales, parece que su fuerza ácida es el factor determinante de su actividad, más que su superficie específica (Tabla 4). Los rendimientos de oleato de metilo obtenidos en presencia de MP/CPB4S y MP/CPA4S también fueron satisfactorios, particularmente los obtenidos con el material MP/CPA4S sintetizado en medio ácido (98 %), ya que son del mismo orden que los obtenidos con materiales sulfonados S/CP5S, K/CP5S y M/CP5S, o con catalizadores ácidos comerciales como la Amberlita-15 [135, 138] (Tabla 14); por las cualidades derivadas de su naturaleza sólida, su empleo como

catalizadores ácidos sólidos tiene grandes ventajas frente a H_2SO_4 que es el catalizador homogéneo convencional [139].

Debido a los buenos resultados del material MP/CPA4S en la esterificación de ácido oleico, también se realizaron pruebas de recuperación del catalizador desde la mezcla reaccionante para su posterior reutilización. En la Figura 42 se muestran los rendimientos de oleato de metilo obtenidos como función del tiempo, durante cuatro ciclos consecutivos de recuperación y reutilización del catalizador MP/CPA4S.

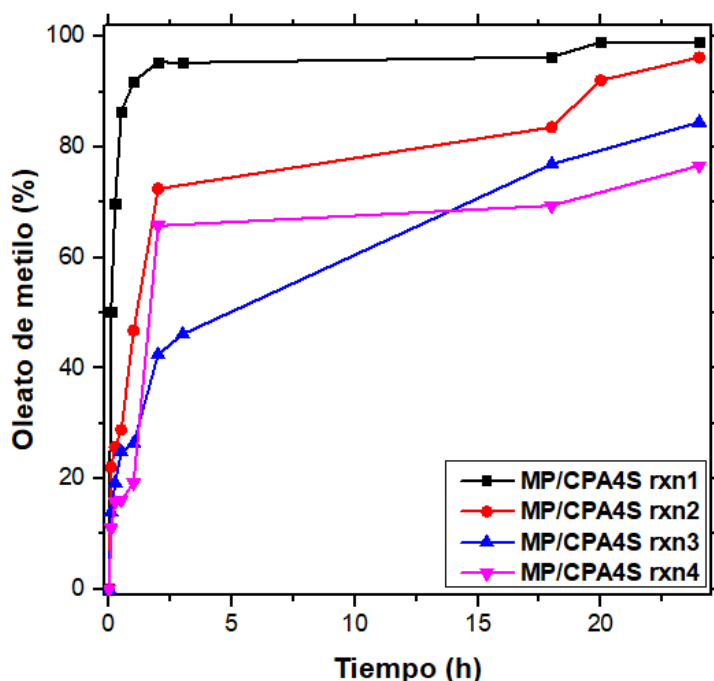


Figura 42. Rendimientos de oleato de metilo (%) después de tres ciclos de recuperación, lavado y reactivación del catalizador MP/CPA4S.

De acuerdo con estos resultados, el compuesto sulfonado MP/CPA4S mostró un comportamiento catalítico similar al del compuesto sulfonado M/CP5S, ya que tan solo presentó una pérdida de actividad de 22 % después de 144 h totales de reacción divididas en cuatro periodos; si bien, a tiempos cortos (2.5 h) se notó una baja sustancial de la actividad entre una y otra aplicación del catalizador, a tiempos cercanos a 30 h la disminución del rendimiento en oleato de metilo resultó menor entre un ciclo de trabajo y otro (99%, 97%, 85% y 77%, respectivamente).

De esta manera se confirma que los compósitos sustentables funcionalizados son reproducibles y reutilizables como sistemas catalíticos heterogéneos, no obstante que se hizo notar cierta inestabilidad de los grupos sulfónicos superficiales, los cuales pueden perderse durante las etapas de reacción, recuperación y reactivación, provocando la disminución de la actividad en estos catalizadores. Aunque los compósitos sulfonados M/CP5S ($358 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y MP/CPA4S ($348 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) exhibieron superficie específica menor que el material K/CP5S ($570 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), su análisis elemental indicó mayor contenido de azufre (0.89 %, 1.56 % contra 0.27 %, respectivamente), lo cual parece reflejarse en su mayor actividad en la reacción de esterificación de ácido oleico. Estos resultados pueden ser evidencia de que la estructura porosa influye en la incorporación de grupos sulfónicos, en la acidez y la fuerza ácida, en la difusión de las grandes moléculas de ácidos grasos y, por tanto, en la velocidad de la reacción de esterificación; esta consideración también podría explicar por qué el material K/CP5S exhibió menor actividad que S/CP5S en la misma reacción.

En general, los resultados antes discutidos indican que los compósitos sílice/carbón obtenidos por carbonización directa de plantillas moldeantes de Pluronic 123 o almidón, son excelentes plataformas materiales para fabricar materiales avanzados con propiedades específicas como la de acidez, y que poseen una estructura porosa idónea que facilita el flujo másico de reactivos y productos en fase líquida; dichas plataformas fueron obtenidas por un método más directo, sustentable y económico, que los procesos convencionales usados actualmente para su preparación. Se probó que las reacciones de esterificación de ácidos grasos son catalizadas eficientemente por materiales compuestos sílice/carbón sulfonados de la clase Sílice/CPS, toda vez que sus propiedades de actividad y selectividad son competitivas y comparables con aquellas conocidas para catalizadores convencionales como H_2SO_4 y Amberlita-A15 usados ampliamente en la industria (Tabla 14).

Recapitulando, los materiales compuestos sílice/carbón obtenidos por carbonización directa de la plantilla moldeante, exhibieron mejores cualidades texturales que los materiales compuestos sílice/carbón obtenidos por método

convencional, idóneas para aplicaciones en adsorción y catálisis. Con superficies específicas muy desarrolladas y tamaño de poro grande (Tabla 4), cabe esperar que los procesos de oxidación y sulfonación generen mayores poblaciones de sitios ácidos sobre la superficie de los compósitos sílice/carbón obtenidos por método directo, como sugieren los perfiles de desorción de amoníaco a temperatura programada (Figura 30).

Todos los materiales compuestos sílice/carbón funcionalizados con grupos ácidos débiles o fuertes, resultaron ser eficientes adsorbentes de colorantes catiónicos como el azul de metileno (Tablas 10, 11) y de especies iónicas de metales pesados como Pb, Cr y As (Tablas 12, 13) Así también, resultaron ser eficientes catalizadores ácidos con alta actividad y selectividad en reacciones de esterificación de ácidos grasos (Tabla 14), las cuales son la vía para obtener biocombustibles de primera generación (biodiesel) altamente ecológicos; la combustión de estos produce 48 % menos CO₂, 67 % menos hidrocarburos y 47 % menos material particulado, en comparación con combustibles fósiles como el petróleo.

CONCLUSIONES

1. Se probó la viabilidad y la reproducibilidad de la síntesis de materiales compuestos (compósitos) sílice/carbón, a partir de la carbonización controlada y directa de la plantilla moldeante, para generar finas capas de carbón activo sobre la superficie de una matriz de sílice meso-ordenada por una ruta de síntesis verde más simple y económica que las convencionales.
2. Los materiales compuestos sílice/carbón sintetizados exhibieron tales propiedades estructurales y texturales, que les convierten en plataformas materiales idóneas para el diseño de materiales avanzados con aplicaciones en adsorción y catálisis.
3. Los procesos de incorporación de grupos funcionales carboxilo y sulfónicos a la capa de carbón, no afectaron notablemente la estructura porosa de los materiales compuestos de partida, y el tamaño de poro resultó adecuado para permitir el flujo másico de especies en solución en su aplicación como adsorbentes, así como de reactivos y productos en su aplicación catalítica.
4. Los materiales compuestos sílice/carbón funcionalizados con grupos carboxílicos exhibieron alta actividad a la adsorción, permitiendo su uso directo en la remediación de agua contaminada con colorantes catiónicos como el azul de metileno o con metales pesados como Pb, Cr o As, sin más requisitos de acondicionamiento para el adsorbente o para las aguas a tratar.
5. Los materiales compuestos sílice/carbón funcionalizados con grupos sulfónicos, mostraron una alta actividad y selectividad catalítica en la esterificación de ácido oleico, comparable a la del H_2SO_4 usado convencionalmente como catalizador homogéneo en reacciones de esterificación de ácidos grasos a escala industrial.
6. En contraste con catalizadores homogéneos fuertemente ácidos como el H_2SO_4 , los compósitos funcionalizados con grupos fuertemente ácidos son ecológicamente compatibles, y su empleo ofrece diversas ventajas operacionales y económicas derivadas de su naturaleza heterogénea.
7. Los compósitos sílice/carbón funcionalizados con grupos ácidos (-COOH o -SO₃H) utilizados como adsorbentes o catalizadores, pueden ser fácilmente

recuperados, reactivados y reutilizados durante varios ciclos de operación, lo cual compensa su costo de fabricación y contribuye a la rentabilidad de los procesos donde se emplean.

8. Los compósitos funcionalizados recuperados y reactivados después de su primer ciclo de trabajo como adsorbentes o catalizadores, siguieron mostrando una actividad sostenida durante varios ciclos de trabajo subsecuentes.
9. Aun con la disminución de la actividad después de dos o tres ciclos de operación, la capacidad de retención como adsorbentes o la actividad como catalizadores, se mantuvieron altas durante tiempos razonablemente cortos de operación.

PUBLICACION Y PRESENTACION DE RESULTADOS EN DIFERENTES FOROS

Los resultados parciales de este trabajo de tesis se presentaron en los siguientes foros.

- ✓ VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales Cuernavaca, Mor., marzo de 2017.
- ✓ 13th International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, Osaka, Japan, octubre de 2017.
- ✓ XX-XXII Simposio Interno, Posgrado en Ciencias Químicas, 2015-2017.
- ✓ XXVII International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, Agosto 2018.
- ✓ Publicación “The adsorbing properties of mesoporous silica/carbon composites prepared by direct carbonization of the template as the sole source of the carbon phase”, Advanced Composites Letters, Decision on Manuscript ID ACM-19-0048.R1, 23 November 2019.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Carson R. L.; *Silent Spring.*, Riverside press, **1962**, 1.
- [2] Doria Serrano, M.C.; *Educ. Quím.*, **2009**, 20,4.
- [3] Anastas, P. T.; Warner, J. C.; *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**.
- [4] Warner, J.C.; Cannon, A.S.; *K.M. Dye, Environ. Impact. Assess. Rev.*, **2004**, 24, 755-799.
- [5] Geiser. K.; *Chemical without Harm*, MIT Press, **2015**.
- [6] Becerra, M.; Centeno,A.; Giraldo,S.; *Inf. Technol.*, **2010**, 21(4), 57-66.
- [7] Lee, A.F.; Bennett, J.A.; Manayil, J.C.; Wilson, K. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 7887-7916.
- [8] Lowell, S.; Shields, J.; Thomas, M. A.; Thommes, M.; *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, **2004**.
- [9] Hattori, H.; *J. Japan. Petrol. Inst.*, **2005**, 47, 67-81.
- [10] Xi, Y.; Davis, R.J.; *J. Catal.*, **2008**, 254, 190-197.
- [11] Arzamendi, G.; Arguinarena, E.; Campo, I.; Zabala, S.; Gandia, L.M.; *Catal. Today*, **2008**, 133, 305-313.
- [12] Sharma, Y.C.; Singh, B.R.; Korstad, J.; *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2011**, 5, 69-92.
- [13]Yang, L.; Zhang, A.; Zheng, X.; *Energy Fuels*, **2009**, 23, 8, 3831-4208.
- [14] Corma, A.; *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2373-2419.
- [15] Galo, J.; Soler-Illia, A.A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J.; *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4093-4138.
- [16] Yang, H.F.; Zhao, D.Y.; *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 1217–1231.
- [17] Lu, A.H.; Schuth, F.; *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1793–1805.
- [18] Newalkar,B.L.; Komarneni, S.; *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 4573-4579.
- [19] Arellano, N.; Pérez, M.J.; Sazo, V.; Navarro, C.U.; López, C.M.; *Ciencia*, **2008**, 16, 2.
- [20] Wang, Y.; Noguchi,M.; Takahashi, Y.; Ohtsuka, Y.; *Catal. Today*, **2001**, 68, 3-9.
- [21] Ojeda-López,R.; Pérez-Hermosillo, I.J.; Esparza-Schulz, J.M.; Domínguez-Ortiz, A.; *Av. Quím.*, **2014**, 9(1), 21-28.
- [22] Wan, Y.; Zhao, D.; *Chem. Rev.*, **2013**, 107, 7, 2821-2860.
- [23] Hensen, E.; Poduval, D.; Degirmenci, V.; Ligthart, M.; Chen, W.; Maugé, F.; Rigutto, M.; Rob van Veen,J.A.; *J. Phys. Chem. C.*, **2012**, 116, 21416–21429.
- [24] Jiao, F.; Frei, H.Z.; *Chem. Int. Ed. Engl.*, **2009**, 48, 10, 1841-1844.
- [25] Valle-Vigon, P.; Sevilla, M.; Fuentes, A.B.; *RSC Adv.*, **2011**, 1, 1756-1762.
- [26] Shahbazia, A.; Younesia, H.; Badieib, A.; *J.Chem. Eng.*, **2011**, 168, 505–518.
- [27] Ramírez, L.A.; Azuara, A.J.; Martínez, M.; *Ac. Univ., Muldidisc. Sc. Journ.*, **2015**, 25, 3, 25-34.
- [28] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, O.; Melosh, N.; Frederickson, G.; Chmelka, B.; Stucky, G.; *Science*, **1998**, 279, 548-552.
- [29] Kleitz, F.; Choi,S.; Tyoo, R.; *Chem. Commun*, **2003**, 2136-2137.
- [30] Lukens, W.; Yang, J.P.; Stucky,G. D.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 28-34.
- [31] Gascón-Pérez, V.; *Inst. Catal. Petroleoquím. - CSIC*, **2014**.
- [32] Shahbazia, A.; Younesia, H.; Badieib, A.; *Chem. Eng. J.*, **2011**,168, 505–518.
- [33] Benzigar, M.R.; Talapaneni, S.N.; Stalin J.; Ramadass, K.; Gurwinder S.;

- Scaranto, G.J.; Ravon, U.; Bahilyc, K.; Vinu, A.; *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 2680-2721.
- [34] Kyotani, T.; *Carbon*, **2000**, 38, 269-289.
- [35] Tamai, H.; Kakii, T.; Hiroto, Y.; Yasuda, H.; *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 454-462.
- [36] Ryoo, R.; Joo, S.; Jun, S.; *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103, 7743-7746.
- [37] Dai, W.; Zheng, M.; Zhao, Y.; Liao, S.; Ji, G.; Cao, J.; *Nanoscale Res. Lett.*, **2010**, 5, 103-107, 2010.
- [38] Liang, C.; Li, Z.; Dai, S.; *Angew. Chem.*, **2008**, 47, 20, 3696-3717.
- [39] Walls, T.; Kim, T.W.; Park, S.; Ryoo, R.; *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 4511-4515.
- [40] Kim, S.; Liu, Y.; Pinnavaia, T.; *Microporous Mesoporous mat.*, **2001**, 44-45, 489-498.
- [41] Yuan, B.; Wu, X.; Chen, Y.; Huang, J.; Luo, H.; Deng, S.; *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, 47 (10), 5474-5480.
- [42] Yang, L.; Zhang, A.; Zheng, X.; *Energy Fuels*, **2009**, 23, 8, 3831-4208.
- [43] Lukatskaya, M.R.; Dunn, B.; Gogotsi, Y.; *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 12647.
- [44] Clark, J.H.; Budarin, V.; Dugmore, T.; Luque, R.; Macquarrie, D.J.; Strelko, V.; *Catal. Commun.*, **2008**, 9, 8, 1709-1714.
- [45] Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Froba, M.; *Angew. Chem*, **2006**, 45, 3216-3251.
- [46] Alvarez, A.; Nava, G.; Mangolini, L.; Wagner, N.; *J. Vac. Sci. Technol*, 2017, B 36(1), 011402.
- [47] Yang, Q.; Liu, J.; Zhang, L.; Li, C.; *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 1945 - 1955.
- [48] Yokoi, T.; Seo, S.; Chino, N.; Shimojima, A.; Tokubo, T.; *Microporous Mesoporous Mat.*, **2009**, 124, 123 - 130.
- [49] Aparicio, M.; Durán, A.; *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **2000**, 39, 6, 687-698.
- [50] Yoon, S.B.; Kim, J.Y.; Yu, J.S.; *Chem. Commun.*, **2012**, 1536 - 1537.
- [51] Lu, F.; Zhang, Y.; Lam, Y.; Hu, X.; Van, Z.; *Chem. Commun.*, **2008**, 5131-5133.
- [52] Pang, J.; John, V.T.; Loy, D.A.; Yang, Z.; Lu, Y.; *Adv. Matter*, **2005**, 17-6.
- [53] Meng, L.; Zhang, X.; Tang, Y.; Su, K.; Kong, J.; *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 7910.
- [54] Russo, P.A.; M. M. Antunes, M.M.; P. Neves, P.; Wiper, P. V.; Fazio, E.; Neri, F.; Barreca, F.; Mafra, L.; Pillinger, M.; Pinna, N.; Valente, A. A.; *Green Chem.*, **2014**, 16, 4292-4305.
- [55] Nykänen, V.; Härkönen, O.; Nykänen, A.; Hiekkataipale, P.; Ruokolainen, J.; Ikkala, O.; *Green Chem.*, **2014**, 16, 4339.
- [56] Titirici, M.M.; White, R.J.; Brun, N.; Budarin, V.L.; Su, D.S.; Del Monte, F.; Clark, J.H.; MacLachlan, M.J.; *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 250-290.
- [57] White, R.J.; Budarin, V.; Luque, R.; Clark, J.H.; Macquarrie, D.J.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38 (12), 3401-3418.
- [58] Parker, H.L.; Budarin, V.L.; Clark, J.H.; Hunt, A.J.; *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2013**, 1, 1311-1318.
- [59] Castellar, G.; Angulo, E.R.; Cardozo, B.M.; *Prospect*, **2014**, 12, 2, 90-104.
- [60] Zollinger, H.; *Color Chemistry. Synthesis, Properties, Applications of Organic Dyes and Pigments 2^a Ed. VCH*, **1991**.
- [61] Vicente-Martorell, J.J.; Galindo-Riaño, M.D.; García-Vargas, M.; Granado-Castro, M.D.; *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 162, 823-836.
- [62] Golestanifar, H.; Haibati, B.; Amini, H.; Dehghani, M.H.; Asadi, A.; *Environ. Prot. Eng.*, **2015**, 41, 2, 134-145.

- [63] Lavado-Meza, C.; Sun-Kou, M.; Recuay-Arana, N.; *Rev Soc Quím Perú*. **2012**, 78 (1).
- [64] Dinker, M.K.; Kulkarni, P.S.; *J. Chem. Eng. Data*, **2015**, 60, 2521–2540.
- [65] Lenntech, BV, Rotterdamseweg, Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit, *GTZ*, **2018**, 402, 2629.
- [66] Dejohn, P.B.; Hutchins, R.A.; *Tex. Chem. Color.*, **1976**, 8, 69.
- [67] Patil, S.S.; Shinde, V.M.; *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, 22, 1160.
- [68] Slokar, Y.M.; Le Marechal, A.M.; *Dyes Pigments*, **1998**, 37, 335.
- [69] Valle-Vigon, P.; Sevilla, M.; Fuentes, A.B.; *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, 261, 574-583.
- [70] Valle-Vigon, P.; Sevilla, M.; Fuentes, A.B.; *Microporous Mesoporous Mat.*, **2010**, 134, 165-174.
- [71] Zhao, D.Y.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6024-6036.
- [72] Kleitz, F.; Liu, D.; Anilkumar, G.M.; Park, I.S.; Solbvyov, L.A.; Shmakov, A.N.; Ryoo, R.; *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 1429-1430.
- [73] Schmidt-Winkel, P.; Wayne, W.; Zhao, D.; Yang, P.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 254-255.
- [74] Valle-Vigon, P.; M. Sevilla, B. Fuentes, *Microporous Mesoporous Mat.*, **2013**, 176, 78-85.
- [75] Pascal, N.U.; Fundamentals of scanning electron microscopy, *OSW.UM*. **2009**.
- [76] *Ampliación de Química Inorgánica, UMA-Electrónica*, **2005**.
- [77] Curia, M.V.; *Téc. caract*, **2010**.
- [78] Betancourth, D.; Gomez, J.; Mosquera, J.; Tirado, L.; *Sci. Techn.*, 2010, 44.
- [79] Sing, K.; *Phys. Chem. Eng. Asp*, **2001**, 3–9, 187–188.
- [80] Campos, R.; Barrios, I.; González, A.M.; *Inf. Téc. Ciemat*, **2011**, 1227.
- [81] Paredes-Doig, A.A.; *PUC-Peru*, **2011**.
- [82] Masciarelli, R.; Stancich S.; Stoppani, F.; Ingeniería de las reacciones, *U.T.N.*, **2012**.
- [83] Goldstein, J.I.; Newbury, D.E.; Echlin, P.; Joy, D.C.; Fiori, C.; Lifshin, E.; Scanning electron microscopy and X-Ray Microanalysis, **2003**.
- [84] Contreras, Q.; Trujillo, P.; Arias, O.; Pérez, C.; Delgado, F.; *F. e-Gnosis*, **2010**, 8, 9.
- [85] Rosales, O.; Ramírez, J.; Gallegos, G.; Quirino, J.; Rodríguez, V.; Pérez, R.; Veloz, M.; *Pub. Sem Pádi*, **2018**, 10, 29-32.
- [86] Chang, R.; Principios básicos de espectroscopia, **1984**.
- [87] Sanchez, M.; Luxan, M.; Frías, M.; Inductively coupled plasma emission spectrometry, ed. Electronica, **2002**.
- [88] Ruiz Chaves, I.; *Medio Amb. Salud.*, **2016**, 16, 26.
- [89] Gutiérrez, M.; Droguet, M.; *Bolet. Intexter-U.P.C.*, **2002**, 122.
- [90] Chen, J.Y.; Cheng, S.; *Chem. Matter*, **2007**, 19, 3041-3051.
- [91] Yokoi, T.; Seo, S.; Chino, N.; Shimojima, A.; Okubo, T. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2009**, 124, 123 – 130.
- [92] Wu, Z.; Panga, J.; Lu, Y. *Nanoscale*, **2009**, 19, 317-333.
- [93] Pabón-Gelves, E.; Borja Ordóñez, S.M.; Ordóñez Loza, J.; *Rev. EIA, ISSN 1794-1237*, **2013**, 10, 19, 123-132.
- [94] Kraemer, E.O.; Treatise of physical Chemistry, **1934**, 1661,
- [95] Mc.Cain, J.W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, 57,699.

- [96] Martín Martínez, J.M.; *UA- Electrónica*, **1990**.
- [97] Boer, J.H.; *Adv. Catalysis*, **1956**, 8,18.
- [98] Swing, K.S.; Everett D.H.; Haul R.A.; Moscou, L.; Pierotti R.A.; Rouquerol J.; Siemieniowska T.; *Pure Appl. Chemistry*, **1985**, 57, 603.
- [99] Lettow, J.S.; Han, Y.J.; Schmidt-Winkel, P.; Yang, P.; Zhao, D.; Stucky, G.D.; Ying, J.Y.; *Langmuir*, **2000**, 16, 8291-8295.
- [100] Galo, J.; Soler-Illia, A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, *J. Chem. Rev.*, **2002**,102, 4093- 4138.
- [101] Ysambertt, F.; Delgado, N.; González, T.; Bravo, B.; Chávez, G.; Márquez, N.; Infante, M., *Ciencia*, **2009**,17.
- [102] Kirk, C.T.; *Phys. Rev. B*, **1988**, 38, 1255.
- [103] Orcel, G.; Phalippou J.; Hensch, L.L.; Non,J.; *Cryst. Solids*, **1986**, 88, 114.
- [104] Chen, J.P.; Wu, S.; *Langmuir*, **2004**, 20, 2233.
- [105] Zacharopoulou, V.; Vasiliadou, E.; Lemonidou, A.; *Royal Soc. Chem.*, **2014**.
- [106] Lonyi, F.; Valyon, J.; *Microporous Mesoporous Mat.* , **2001**, 47, 293-301.
- [107] Dejohn,P.B.; Hutchins, R.A.;*Tex. Chem. Color.*,**1976**, 8, 69.
- [108] Patil,S.S.; Shinde, V.M.; *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, 22, 1160.
- [109] More,A.T.; Vira, A.; Fogel, S.;*Environ. Sci. Technol.*,**1989**, 23, 403.
- [110] Slokar, Y.M.; Le Marechal, A.M.; *Dyes Pigments*, **1998**, 37, 335.
- [111] Gao J.; Qin, Y.; Zhou, T.; Cao, D.; Xu, P.; Hochstetter, D.; Wang, Y.; J Zhejiang Univ-Sci B, *Biomed. Biotechnol.*, **2013**, 14(7), 650.
- [112] Qin Q.; Sun, T.; Yin, W.; Xu, Y.; *Cogent Eng.*, **2017**, 4, 134, 5289.
- [113] Gao, J.; Qin, Y.; Zhou, T.; Cao, D.; Xu, P.; Hochstetter D.; Wang, Y.; *Biomed Biotechnol*, 2011, 7, 658.
- [114] Dhananasekaran S.; Palanivel, R.; Pappu, S.; *J. Adv. Res.*, **2016**, 7, 113–124.
- [115] Pathania, D.; Sharma, S.; Singh, P.; *Arab. J. Chem.*, **2017**, 10.
- [116] Li, Y.; Du, Q.; Liu, T.; Sun, J.; Wang, Y.; Wu, S.; Wang, Z.; Xia, Y.; Xia, L.; *Carbohydr. Polym.*, **2013**, 95(1), 501-507.
- [117] Shao, Y.M.; Wang, X.; Kang, Y.; Shu, Y.H. ; Sun, Q.Q.; Li, L.S.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2014**,429, 25–33.
- [118] Castellar, G.; Angulo, E.; Zambrano, A.; Charris, D.; *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.*, **2013**, 16(1), 263 – 271.
- [119] Garg, U.K.; Kaur M.P.; Garg, V.K.; Sud, D.; *Bioresour. Technol.*, **2008**, 99, 1325-1331.
- [120] Dinker,M.K.; Kulkarni,P.S.; *J. Chem. Eng. Data*, **2015**, 60, 2521–2540.
- [121] Gupta, V.; Tyagi, I.; Sadegh, H.; Shahryari-Ghoshekandi, R.; Makhlof, A.; Maazinejad, B.; *Sci. Technol. Dev.*, **2015**, 34(3), 195-214.
- [122] Golestanifar H.; Haibati, B.; Amini, H.; Hadidehghan, M.; *Environ. Prot. Eng.*, **2015**, 41, 2, 133-145.
- [123] Feng, L.; Cao, M.; Ma, X.; Zhu, Y.; Hu, C., *J. Hazard. Mater.*, **2012**, 217-218, 439-446.
- [124] Ahmed, Y.M.; Al-Mamun, A.; Al Khatib, M.; Jameel, A.T.; Al Saadi, M.; *Environ Chem Lett*, **2015**, 13, 341–346.
- [125] Lee, J.Y.; *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2016**, 13, 65–76.
- [126] Radjenovic, A. G. Medunic, G.; *J. Chem. Technol. Metall.*, **2015**, 50, 1, 81-88.
- [127] Chandra, V.; Park. J.; Chun, Y.; Lee, J.W.; Hwang, I.C.; Kim, K.S.; *ACS Nano*,

- 2010**, 4, 3979-3986.
- [128] Tuan, A.V.; Giang, H.L.; Canh, D. D.; Lan, Q. D.; Kien. T. N.; Quang, K. N.; Phuong, T. D.; Hoa, T. K. T.; Quang, T. D.; Tuyen, V. N.; Gun, D. L.; *RSC Adv.*, **2015**, 5, 5261–5268.
- [129] Cardoso, A.L.; Neves, S.C.G. da Silva, M.J.; *Energies*, **2008**, 1(2), 79-92.
- [130] Melo, C.; Albuquerque, C.; Carneiro, J.; Dariva, C.; Fortuny, M.; Santos, A.; Egues, S.; Ramos, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49, 23.
- [131] Nakajima, K.; Hara, M.; *ACS Catal.*, **2012**, 2, 1296– 1304.
- [132] Su, F.; Guo, Y.; *Prod. Green Chem.*, **2014**, 16, 2934.
- [133] Zong, M.H.; Duan, Z.Q.; Lou, W.Y.; Smith, T.J.; Wu, H.; *Green Chem.*, 2007, 9, 434-437.
- [134] Chang, J.; Fu, Y.; Tian, X.; Dong, J.; *Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 6252–6258.
- [135] Tesser, R.; Casale, L.; Verde, D.; Serio, M.D.; Santacesaria, E.; *Chem. Eng. J.*, **2010**, 157, 539–550.
- [136] Ramírez, C.M.; Gómez, B.D.; Martínez, J.P.; Cardona, L.M.; *Perspect Nutr Humana*, **2014**, 16, 175-185.
- [137] Fahy, E.; Cotter, D.; Sud, M.; Subramaniam, S.; *Biochim Biophys Acta*, **2011**, 1811, 637- 47.
- [138] Ratnayake, W.M.; Galli, C.; *Ann Nutr Metab.*, **2009**, 55, 8-43.
- [139] Mazo, P.; Galeano, L.; Restrepo, G.; Rios, L.; *Sci. Tech XIII*, **2007**, 35, 1701.