

1.4.3 No-Surfactantes Neutros

La síntesis de materiales mesoporosos a partir de plantillas no-surfactantes utiliza pequeñas moléculas orgánicas como agentes controladores de estructura, como son : D-glucosa, D-fructuosa, D-maltosa, ácido dibenzoil tartárico, etc. [29]. Por esta ruta se pueden obtener materiales mesoporosos con diferentes tamaños de poro, entre 2-6 nm, simplemente variando la concentración de las moléculas orgánicas. Además, la plantilla puede ser fácilmente removida por lavado con agua o por extracción con solvente. Estos materiales también poseen alta área superficial, alrededor de 1000 m²/g, con volúmenes de poro tan grandes como 1.0 cm³/g y con una distribución de tamaño de poro angosta. Por otro lado, a diferencia de la familia de sílicas M41S, pero similares a los MSU (con PEO como plantilla), los canales no son altamente ordenados y también tienen buena estabilidad térmica [30]. Esta ruta fue desarrollada por la necesidad de disponer de un método de síntesis que permitiera la inmovilización directa de biomoléculas en las matrices de sílica mesoporosa; es decir, que pueda ser realizada a condiciones ambientales y que además genere estructuras biocompatibles con enzimas y con otras sustancias bioactivas [31].

La identificación de las mesofases inició con la síntesis de los M41S, MCM-41 (hexagonal, p6mm), MCM-48 (cúbica, Ia3d) y MCM-50 (laminar); pero el interés en estos materiales mesoporosos ha llevado al descubrimiento de una gran variedad mesofases, SBA-1 y SBA-6 (Pm3n) [22, 32, 33], SBA-2 y SBA-12 (P63/mmc) [26, 32], SBA-11 (Pm3m) [26], SBA-15,(p6mm) [26], SBA-16 (Im3m) [26], SBA-8 (cmm) [34] y los mesoporos con ordenamiento de corto rango HMS [23], MSU-n [24], MSU-V [35] y KIT-1 [36].

1.5 Compuestos Híbridos Orgánico-Inorgánico

Los compuestos híbridos orgánico-inorgánico (o composites) son una clase de materiales sintéticos muy importantes para la ciencia de los materiales y la ingeniería en general. Estos materiales híbridos formados por la combinación de estructuras orgánicas e inorgánicas tienen como propósito crear materiales poliméricos de alto rendimiento y (o) funcionalidad. Al estar constituidos por dos o más componentes distintos físicamente, pueden presentar propiedades mejoradas en comparación con las obtenidas por sus contrapartes individuales homogéneas. Estas propiedades dependen de la naturaleza y el grado de interacción interfacial entre los componentes [37, 38].

Los materiales orgánicos e inorgánicos tienen propiedades particulares bien definidas, muy diferentes entre sí. Esto hace que cada tipo de material presente sus propias ventajas y desventajas. Por ejemplo, los materiales inorgánicos como las cerámicas son duros, pero no son resistentes al impacto, es decir son quebradizos; por el contrario, los polímeros orgánicos son elásticos, pero habitualmente sufren algunos problemas inherentes a su estructura, como la inestabilidad al calentamiento y la tendencia a degradarse naturalmente al envejecer. En general, las especies inorgánicas tienen buenas propiedades ópticas, así como alta estabilidad térmica y mecánica. Por su parte para la síntesis de materiales híbridos la estructura orgánica puede proporcionar flexibilidad, dureza, hidrofobicidad y nuevas propiedades ópticas o eléctricas. Entonces los materiales híbridos orgánico-inorgánico podrían contener combinaciones de propiedades correctamente, diseñadas a partir de las características individuales de las estructuras que lo componen. Estas nuevas propiedades de los nanocompuestos híbridos, que no se presentan en los compuestos tradicionales de la macroescala, han convertido a la síntesis, caracterización y a la identificación de sus potenciales aplicaciones en un área de investigación rápidamente expandida en la ciencia de materiales.

Las condiciones de síntesis tradicionales de los materiales inorgánicos normalmente involucran altas temperaturas, lo que es un gran problema en relación con la estabilidad de las estructuras y propiedades de los compuestos orgánicos. Por esto el proceso sol-gel se hace cada vez más popular en la síntesis de materiales híbridos orgánico-inorgánico, dadas las condiciones medias de síntesis que requiere, principalmente la baja temperatura, que permite la coexistencia de las fases orgánicas e inorgánicas en el medio de síntesis [39, 40]. La funcionalización orgánica de los silicatos permite el control preciso sobre las propiedades de superficie como son el carácter hidrofílico/hidrofóbico, reactividad de superficie, protección química a ataques de superficie, modificación de propiedades volumétricas y la estabilización de los materiales en la hidrólisis [41-43], entre otros.

El alcance de las investigaciones y las aplicaciones de estos materiales compuestos va desde la modificación inorgánica de polímeros orgánicos hasta la funcionalización de cerámicas con compuestos orgánicos [44]. Las aplicaciones potenciales para estos materiales incluyen: revestimiento resistentes a ralladuras y abrasiones [45]; propiedades ópticas y eléctricas no-lineales [46]; refuerzo de elastómeros y plásticos [47]; catalizadores, soportes porosos, adsorbentes [48]; sensores químicos y bioquímicos [49]; etc.

Aunque el número de productos sol-gel híbridos comerciales son pocos, las perspectivas de nuevos usos tecnológicos son todavía muy altas. En este sentido la matrices inorgánicas que más han sido estudiadas en la última década y que aún siguen siendo promisorias para la inmovilización de estructuras orgánicas, son los materiales mesoporosos ordenados, sintetizados por el proceso sol-gel, usando surfactantes como agentes controladores de la morfología porosa. La alta porosidad, área superficial, versatilidad en la morfología del armazón y las condiciones medias de síntesis permiten incorporar una gran diversidad de componentes orgánicos funcionales en la estructura ordenada de silicio.

1.6 Sílicas Mesoporosas Nanoestructuradas y Funcionalizadas

Desde el descubrimiento de los FSM [5] (Folded Sheet Mesoporous Materials, por Toyota) y los MCM [6] (Mobil Composition of Matter, por Mobil), que son los primeros materiales sólidos mesoporosos con estructura ordenada de base silicio, este campo de investigación se ha expandido [50-58]. La importancia de estos materiales radica en que tienen gran área superficial y porosidad, con distribuciones de tamaño de poro relativamente uniformes y ajustables, que según el método de síntesis pueden variar entre 15 y 100 Å [57], aunque mayores tamaños de poro, entre 50-300 Å, pueden ser obtenidos para los SBA-15 [26, 28].

Los catalizadores heterogéneos tradicionales están limitados por la naturaleza de sus sitios activos y de igual manera el alcance de las reacciones que pueden llevarse a cabo. Además, existen catalizadores orgánicos solubles que pueden ser utilizados en una gran variedad de reacciones, en las cuales los catalizadores sólidos tradicionales presentan una serie de inconvenientes como la inestabilidad, pequeñas áreas superficiales, desactivación, dificultad para ser recuperados del medio de reacción o la hidrofobicidad de las estructuras poliméricas. Razones como éstas hacen que la inmovilización de las estructuras orgánicas en soportes sólidos tome importancia; así, el fin es sintetizar catalizadores sólidos híbridos orgánico-inorgánicos que permitan superar inconvenientes de tipo técnico-económico y ambiental, fundamentado en criterios de síntesis de materiales.

La amplia variedad de alcóxidos de silicio orgánicamente modificados disponibles comercialmente, ha hecho que el uso de estos precursores aumente rápidamente en los últimos años con el fin de desarrollar nuevos materiales híbridos a partir del proceso sol-gel. Entre todos los organosiloxanos disponibles, los alcoxisilanos trifuncionales ($R'Si(OR)_3$) ofrecen muchas ventajas para investigaciones básicas o aplicadas en campos como la óptica, catálisis, membranas selectivas, reconocimiento molecular o sensores [59-63]. Los grupos orgánicos R' pueden tener diferentes funcionalidades y generalmente actúan como un modificador de la red de sílica [61, 64-66]. En este caso, los grupos R' pueden ser un simple grupo orgánico como alquil o aril, o cualquier otro grupo funcional usado para brindar alguna propiedad nueva a la matriz del óxido de silicio. Los metiltrialquilsiloxanos ($CH_3Si(OR)_3$) son usados a menudo para proporcionar algún carácter hidrofóbico a la matriz de sílica o también para modificar sus propiedades mecánicas, porque después de la hidrólisis y condensación, cada silicio permanece unido a un grupo metil y así la estructura sol-gel es menos rígida debido a que el grado de entrecruzamiento de la red de óxido de silicio decrece.

Los primeros avances en los materiales híbridos mesoporosos de base sílica iniciaron en 1996 [67] con la primera síntesis directa a temperatura ambiente de los MCM-41 con el grupo fenil incorporado en la estructura de óxido de silicio, mediante el proceso sol-gel de hidrólisis y co-condensación de tetraetilortosilicato (TEOS) y feniltrietoxisilano (PhTES) en presencia del surfactante catiónico, bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$, CTAB). Seguido por la extracción ácida con solvente para remover el surfactante usado como agente controlador de la estructura. El material mesoporoso ordenado y funcionalizado mostró ser hidrofóbico en pruebas de adsorción de agua a bajas presiones relativas; de igual manera estudios posteriores muestran que el tamaño de poro presenta una disminución cuando se incrementa el contenido del precursor [68].

Los grupos orgánicos funcionales más comúnmente incorporados hasta ahora en las matrices híbridas de sílica por el proceso sol-gel son: alquil (C1-C12), vinil, fenil, bencil, amino, nitro, nitrilo, diol, epoxi, tiol, sulfonato, metacrilato [55, 59, 69-72], entre otros (Tabla 1). De igual forma la síntesis se ha realizado bajo diferentes medios catalíticos (HCl, NaOH, ácido fórmico) [63, 73], siendo materiales con grandes impactos potenciales en la ciencia de la catálisis y la separación por ejemplo en la cromatografía líquida [74, 75].

Tabla 1. Lista de materiales mesoporosos funcionalizados

Mesofase	Grupo Funcional	Referencia	Mesofase	Grupo Funcional	Referencia
Co-condensación			Grafting		
HMS	APTES, CES	[76]	MCM-41	TMCS	[77], [78]
MCM-41	APTES	[68]	MCM-41	APTES, OTES, ODCS, MPTMS	[79, 80]
HMS	CPTES	[81]	MCM-41	MPTMS	[78]
Ti-MCM-41	CPTES	[82]	MCM-41	APTMS	[78]
MCM-41	DNPTES	[83]	MCM-41	VTCS	[84]
MCM-41	PTMS	[85]	MCM-41, Ti-MCM-41, MCM-48, Ti-MCM-48	TMCS	[86]
MCM-41	MPTMS, MPTMS oxidado	[75]	MCM-41	TMCS, BDMCS, ODMCS, APTES	[87]
HMS	MPTMS, MPTMS oxidado	[88]	FMS	TMCS, ODMCS, APTES, APDMES	[89]
MSU	MPTMS	[90]	SBA-15, MCM-41	ODMCS, TMCS	[91]
SBA-3	MTES, ETES, OTES	[92]	Ti-MCM-41, Ti-MCM-48	TMCS	[93]
HMS	APMES, APDMES	[81]	Ti-MCM-41	HMDS	[94]
MCM-41	PhTES	[67]	Ti-MCM-41	HMDS	[95]
SBA-1	PhTES	[96]	Ti-MCM-41	HADS	[95]
MCM-41	PhTES	[97]	X-MCM-41, X: Metal complejo de transición	APTES	[98]
MCM-48	PhTES	[99]	Ti-MCM-41	BSTFA	[100]
HMS	PhTES	[101]	Ti-MCM-41	TMSI, BSTFA, MSTFA	[102]
HMS, Ti-HMS	PhTES, MTES	[81]	MCM-41, Ti-MCM-41	APTMS, CPTMS	[103]
HMS	PTES, BTES, OTES	[101]	MCM-41	APTES, CPTES, HMDS	[104]
MCM-41	VTES	[84]	MCM-41	TMSPDA	[105]
SBA-3	VTES	[92]	MCM-41	APTES	[106]
Ti-MCM-41	VTES, AlTES, PhTES	[82]	MCM-41	CPTES	[107]
MCM-41	VTES	[74]	MCM-41	MPTMS	[108]
MCM-41	DEDMS	[109]	MCM-41	MPEDA	[110]
SBA-15	MPTMS	[111]			
SBA-15	ETES, EDAPTMS	[112]			

Las técnicas de funcionalización disponibles permiten realizar modificaciones estructurales y morfológicas a los materiales híbridos usando tanto las propiedades de ensamble molecular de grandes cadenas de alquiltrialcoxisilanos, así como formar estructuras funcionales a partir de tetraalquioxisilanos. Los esfuerzos realizados en el diseño y modificación de la composición química de materiales híbridos funcionales para incrementar sus aplicaciones potenciales ha resultado en varios métodos de síntesis disponibles [57]: (i) la adsorción de las especies orgánicas en los poros del soporte sólido; (ii) la construcción de la molécula orgánica pieza por pieza en los confines de las cavidades del soporte sólido (técnica “ship-in-bottle”); (iii) la ligadura de la funcionalidad deseada al soporte sólido por la formación de enlaces covalentes; y (iv) la síntesis directa sobre el compuesto híbrido final. Estas dos últimas técnicas, basadas en la formación de enlaces covalentes son las más destacadas en la funcionalización sílicas mesoporosas, conocidas como: la técnica de anclaje post-síntesis grafting [41-43, 53, 84, 113] y la técnica de un paso co-condensación one-pot [55, 67-69, 73-76, 82, 83, 85, 88, 96, 114]; realizadas a partir de un tetraalcoxisilano con uno o más organoalcoxisilanos.

En el método de incorporación post-síntesis grafting, la superficie de la sílica inorgánica mesoporosa ya sintetizada reacciona con los precursores orgánicos tricloro-, trialcoxiorganosilanos o sililaminas a través de la reacción de sililación, acoplando así los grupos orgánicos directamente a la superficie de los grupos silanol aislados ($\equiv\text{Si-OH}$) y geminales ($=\text{Si}(\text{OH})_2$) [56]. Por otra parte, el método de funcionalización en un paso o co-condensación one-pot, es la ruta de síntesis directa para la incorporación de los grupos funcionales en la estructura de sílica. Esta consiste en la co-condensación de los precursores siloxanos y organosiloxanos en presencia del correspondiente agente controlador de la estructura (structure-directing agent, SDA) [62, 63, 67, 96, 115]. Como es apenas lógico cada ruta de funcionalización presenta ventajas y desventajas. El método de síntesis directa, generalmente permite un cubrimiento uniforme de los grupos orgánicos en la superficie del material y de igual forma provee un mejor control sobre la cantidad de grupos orgánicos incorporados en la estructura. Sin embargo, los productos obtenidos por el método post-síntesis grafting con frecuencia presentan una estructura mejor definida e hidrolíticamente más estable que los materiales obtenidos por el método de síntesis directa de co-condensación.

Los materiales mesoporosos funcionalizados en este trabajo, los organosulfónicos, son obtenidos a partir de la incorporación del grupo tiol en la matriz de sílica mesoporosa, que sin oxidar no presentan actividad catalítica, pero en su lugar han mostrado buenas propiedades para la adsorción de metales pesados desde soluciones contaminadas con iones como Hg^{2+} y Ag^{2+} [41-43]. Posterior a la oxidación del grupo tiol, estos materiales híbridos que ya tienen el grupo acidosulfónico en su estructura exhiben alta actividad catalítica para la formación de grandes moléculas orgánicas, como se ha demostrado en esta última década [68, 76, 88, 116]. Algunas propiedades como la estabilidad térmica, la temperatura de transición cristalina y el carácter hidrofílico/hidrofóbico de los materiales híbridos se han mejorado por la funcionalización de una u otra estructura orgánica [74, 75]. Además, pueden actuar también como materiales de partida preestructurados para futuras modificaciones químicas.

La concentración de los grupos orgánicos por el método de funcionalización post-síntesis grafting está restringida por los grupos silanol reactivos presentes en la estructura inorgánica y por las restricciones de difusión. Entonces, para realizar de manera óptima la reacción de sililación se requiere un exceso de grupos organosilanos y condiciones anhídricas, con el fin de evitar las reacciones de homocondensación. La ruta de funcionalización post-síntesis coating, que utiliza condiciones húmedas, genera materiales de menor tamaño de poro y áreas superficiales con incorporaciones del grupo funcional del tipo monocapa. Independientemente de la estrategia de síntesis, los grupos tiol deben ser posteriormente oxidados para producir el grupo acidosulfónico catalíticamente activo. Este proceso requiere grandes excesos del agente oxidante, generalmente peróxido de hidrógeno [88] o ácido nítrico [75]. El proceso de síntesis de materiales mesoporosos funcionalizados con grupos acidosulfónicos por las rutas de grafting y co-condensación son esquematizados en la Figura 7, con la respectiva oxidación de los grupos tiol que dan origen a los ya mencionados grupos acidosulfónicos. Otra ruta para producir estos materiales es conocida como la síntesis directa de oxidación in-situ, que es una estrategia que envuelve la co-condensación del precursor de silicio (TEOS) con el organosiloxano (MPTS) en presencia del agente controlador de la estructura, el catalizador y el agente oxidante. Inicialmente realizada para en la mesofase SBA-15 [111].

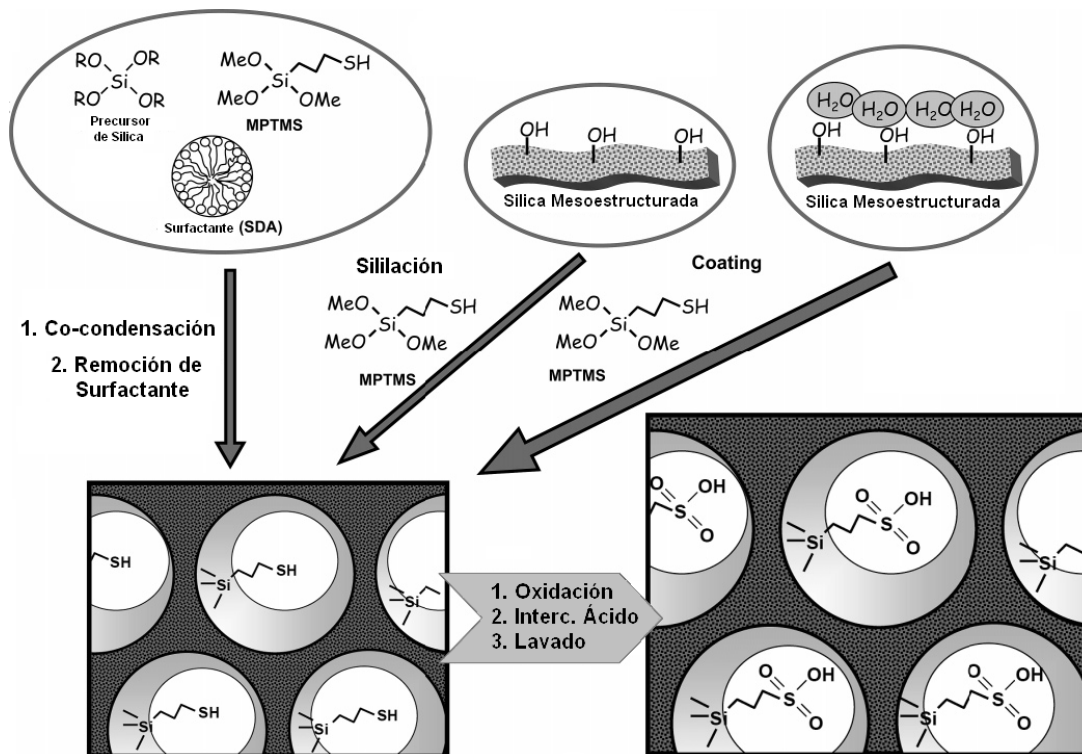


Figura 7. Rutas de síntesis de sílicas mesoporosas funcionalizadas con grupos acidosulfónicos [9]

La principal aplicación en la cual han sido utilizadas estas sílicas mesoestructuradas funcionalizadas con el grupo propilsulfónico en su estructura, es la catálisis ácida. Las reacciones más comúnmente evaluadas involucran generalmente grandes moléculas orgánicas, como es el caso por ejemplo de los ácidos grasos. Para estos sistemas reactivos una gran diversidad de mesofases se han utilizado como soporte, las más destacadas son las mesofases MCM-41, SBA-15, HMS y MCM-48. Cada uno de estos materiales funcionales ha sido objeto de comparación con varias resinas ácidas comerciales, que sirven como referencia para analizar su desempeño, entre estas las más frecuentemente confrontadas son Amberlyst-15 y Nafion NR-50 [117, 118]. Los resultados obtenidos de las evaluaciones catalíticas realizadas por diferentes autores son muy alentadores, no sólo porque muestran alta actividad catalítica, en ocasiones comparable o superior a las resinas ácidas comerciales, sino también por su alta tolerancia a las condiciones reactivas, que ha permitido que sean usadas en varias ocasiones sin cambio alguno en la actividad y selectividad.

En la revisión realizada por Melero et-al [9] en 2006, sobre la síntesis y aplicación catalítica de los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos organosulfónicos, se clasifica en tres grupos los principales sistemas reactivos analizados hasta la fecha. El primero, es la síntesis de monoglicéridos a través de la esterificación de glicerol u otro tipo de polialcoholes con ácidos grasos, un sistema ampliamente analizado por Pérez-Pariente et-al [119-126] y Van Rhijn et-al [127, 128]. Más recientemente los ácidos grasos han sido esterificados con alcoholes menores como metanol [129, 130]. La segunda categoría se refiere a las reacciones de adición y condensación, las más comúnmente analizadas son la síntesis de Bisfenol A [131-135], un componente ampliamente utilizado en la producción de resinas epóxicas; la condensación de Claisen-Schmidt [136-139] y la reacción de alquilación de Friedel-Crafts [139, 140]; entre otras [141-145]. La última categoría es el acoplamiento de alcoholes hacia éteres como metilisobutileter [146] y otros derivados tert-butilados [147, 148], derivados de mayor peso molecular [149]. Así como ésteres de bajo peso molecular como acetato metilo [150], de etilo [151, 152], de n-butilo [136] y los ésteres de ácidos alifáticos [153] y olefinas [154]. Otro tipo de sistemas reactivos son las reacciones de oxidación [155] e hidrólisis [156, 157]. Estos mismos materiales mesoporosos funcionalizados recientemente han comenzado a mostrar potencial en otro tipo de aplicaciones, como es el desarrollo de membranas híbridas para celdas combustibles debido a la buena conductividad protónica que presentan a altas temperaturas [158-160]. Finalmente como ya lo había predicho la comunidad científica desde hace más de un quinquenio, estos materiales han empezado a actuar como precursores para la inmovilización de complejos, como es el caso del Mn(N,N-etilenobis (salicilidenaminato)) que resulta en un nuevo material altamente selectivo en la oxidación de R-(+)-limoneno hacia el 1,2-epóxido con oxígeno molecular [161, 162].

Para concluir la parte introductoria del primer capítulo, cabe decir que la descripción aquí realizada pretende mostrar de una manera muy simple y global el desarrollo que han tenido los materiales mesoporosos como soportes de grupos funcionales y sus aplicaciones, desde su descubrimiento hasta la lograr la síntesis de materiales híbridos funcionales de gran potencial en el sector industrial y comercial; de estos, la catálisis y las celdas combustibles híbridas son tal vez las aplicaciones que más seguirán siendo objeto de estudio de las sílicas mesoestructuradas organofuncionalizadas.

En lo que corresponde al presente trabajo, se pretende analizar el comportamiento catalítico y la viabilidad de las sílicas mesoporosas funcionalizadas con el grupo propilsulfónico, para ser utilizadas en un proceso de destilación reactiva, tomando como sistema de estudio la esterificación de ácido acético con n-butanol.

El tipo de soporte de sílica es un factor clave de comparación entre los materiales sintetizados, cada una de las mesofases MCM-41, MCM-48, SBA-15 y HMS, tiene características propias que la hacen diferente de cualquiera de las demás. Otro factor importante es el método de síntesis y la concentración del grupo funcional, porque cada material se prepara a dos concentraciones (alta y baja) por dos métodos diferentes, uno post síntesis (grafting) y otro in-situ (co-condensación). De esta manera para las cuatro mesofases, los dos métodos de síntesis y las dos concentraciones, se tiene un sistema de 16 materiales finales que es necesario evaluar en el sistema reactivo de esterificación de ácido acético con n-butanol. Dado que el objetivo es determinar la viabilidad que presentan estos materiales para su posible uso en una torre de destilación reactiva, las condiciones de régimen hidrodinámico de la prueba catalítica deben ser lo más semejante posible con las de la torre de destilación reactiva; para esto el sistema reactivo se opera en condiciones de reflujo. Estos resultados sumados a las simulaciones de la columna de destilación reactiva permiten concluir a cerca de la viabilidad de los materiales mesoestructurados funcionalizados con el grupo propilsulfónico.

Un trabajo inherente al diseño de materiales es la caracterización de los mismos, con el fin de determinar sus propiedades físicas, químicas y estructurales. Un gran porcentaje de este documento se dedica a presentar y discutir los métodos de síntesis, las características y las propiedades de los materiales según los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización como XRD (con el cual se hace un seguimiento total a la síntesis de cada material), TGA-DTG, FT-IR y SEM para los materiales sintetizados a altas concentraciones.

MATERIALES Y MÉTODOS



2.1 Introducción

A continuación se indican los materiales requeridos para realizar la síntesis de las sílicas mesoporosas (MCM-41, MCM-48, SBA-15 y HMS) y los métodos de síntesis empleados, incluyendo las variaciones que fue necesario hacer en el procedimiento de síntesis respecto a las condiciones reportadas en la literatura, con el fin de generar materiales más ordenados. Se hace especial énfasis en el protocolo de síntesis de cada material, puesto que las condiciones implementadas no son iguales a las que se encuentran reportadas en la literatura.

Se presentan las especificaciones de los equipos empleados en la caracterización de los materiales sintetizados, de acuerdo con las técnicas de caracterización descritas en el capítulo 1. Se describen también los equipos de laboratorio necesarios para realizar la síntesis. Finalmente, se describe el método con el que se evaluó la actividad catalítica de las sílicas mesoporosas funcionalizadas con el grupo acid sulfónico.

2.2 Materiales

En esta sección se relacionan todos los materiales necesarios para realizar la síntesis de las mesofases, la funcionalización y posterior oxidación.

2.2.1 Materiales para Síntesis de MCM-41 y MCM-48

- Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), Fluka. 96%
- Tetraetilortosilicato (TEOS), Fluka. 98%
- Hidróxido de sodio (NaOH): en lentejas. Merck. 99%
- Papel filtro raya azul, ref. 10300211. Schleicher&Schuell
- Agua destilada
- Agua destilada y desionizada.

2.2.2 Materiales para Síntesis de Síntesis de SBA-15

- Co-polimero Brij-76, $C_{18}H_{37}-(OCH_2CH_2)_{10}-OH$, 100 g
- Tetraetilortosilicato (TEOS), Fluka. 98%
- HCl: 37 % p/p
- Papel filtro raya azul, Ref. 10300211. Schleicher&Schuell
- Agua destilada
- Agua destilada y desionizada

2.2.3 Materiales para Síntesis de HMS

- n-dodecilamina: Aldrich. 98%
- Tetraetilortosilicato (TEOS), Fluka. 98%
- Etanol: 99.9 %
- Papel filtro raya azul, Ref. 10300211. Schleicher&Schuell
- Agua destilada
- Agua destilada y desionizada

2.2.4 Materiales para Funcionalización por Grafting

- 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. (MPTS).Aldrich - 95%, 25 mL.
- Tolueno
- Papel filtro raya azul, Ref. 10300211. Schleicher&Schuell
- Agua destilada y desionizada

2.2.5 Materiales para Funcionalización por Co-condensación

2.2.5.1 Funcionalización de MCM-41

Los mismos que en el numeral 2.2.1. Además de:

- MPTS: 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. Aldrich - 95%, 25 ml.
- Metanol

2.2.5.2 Funcionalización de MCM-48

Los mismos que en el numeral 2.2.1. Además de:

- MPTS: 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. Aldrich - 95%, 25 mL

2.2.5.3 Funcionalización de SBA-15

Los mismos que en el numeral 2.2.2. Además de:

- MPTS: 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. Aldrich - 95%, 25 ml.

2.2.5.4 Funcionalización de HMS

Los mismos que en el numeral 2.2.3. Además de:

- MPTS: 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. Aldrich - 95%, 25 ml.
- Etanol

2.2.6 Extracción de Surfactante

- Etanol. casa comercial
- HCl (35%wt) casa comercial
- Papel filtro raya azul, Ref. 10300211. Schleicher&Schuell
- Agua destilada y desionizada

2.2.7 Oxidación de Sílicas Funcionalizadas

- Peroxido de Hidrógeno (33w/v)
- Agua desionizada
- Papel Filtro: Raya Azul, Ref. 10300211. Schleicher&Schuell

2.2.8 Prueba de Actividad Catalítica

- Ácido Acético
- n-Butanol
- Acetato de n-Butilo
- Agua Destilada
- NaOH
- Ácido Sulfúrico
- Amberlyst-15
- Fenolftaleína

2.3 Equipos

Los principales equipos utilizados en la síntesis y funcionalización de las sílicas mesoporosas son listados a continuación:

2.3.1 Para la síntesis de Sílicas Mesoporosas Funcionalizadas

Para llevar a cabo la síntesis de las diferentes sílicas mesoporosas y la respectiva funcionalización por cualquiera de los métodos se deben utilizar los siguientes equipos: placa de calentamiento con agitación magnética, balanza analítica, estufa, autoclave y cámara de nitrógeno.

2.3.1.1 Placa con Agitación Magnética y Calentamiento

Para la síntesis realizada entre temperatura ambiente y 80 °C se utilizó una placa de calentamiento de VELP Scientifica, con un intervalo de temperatura de 0 – 370 °C con agitación magnética.

2.3.1.2 Balanza Analítica

Las masas utilizadas se midieron en una balanza marca O’Haus Adventurer con una precisión de 0.001g

2.3.1.3 Estufa

El tratamiento hidrotérmico realizado a 100 °C se llevó a cabo en una estufa marca Binder con intervalo de temperatura de 0 a 300 °C.

2.3.1.4 Mufla

La calcinación a 500 °C se realizó en una mufla marca Terrígeno con una rampa de calentamiento de 0.5 °C/min.

2.3.1.5 Autoclave

El autoclave en acero inoxidable, con recipiente de teflón y capacidad de 100 mL diseñado en la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, operó a presión autógena, a una temperatura de 100 °C con un tiempo de exposición de 1 a 3 días.

2.3.1.6 Cámara para Atmósfera Inerte

Para la manipulación de los reactivos se utilizó una cámara de atmósfera de nitrógeno diseñada en la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, para evitar la modificación de las características de los reactivos por contacto con el aire.

2.3.2 Caracterización de Materiales

La caracterización fisicoquímica de los diferentes materiales sintetizados se hizo a partir de las técnicas: (i) difracción de rayos X (XRD), para identificar el ordenamiento estructural de la mesofase de cada material; (ii) infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), permite la identificación de los grupos funcionales; (iii) análisis térmico TGA-DTG para observar la descomposición térmica del material y (iv) microscopía electrónica de barrido (SEM), para estudiar la morfología de las superficies.

2.3.2.1 Difracción de Rayos X, XRD

Los patrones de difracción de rayos-X (XRD) de las muestras se llevaron a cabo a temperatura ambiente, usando un difractómetro Rigaku MiniFlex II equipado con una fuente de radiación de Cu K α ($\lambda= 1.540562 \text{ \AA}$) a 30 kV y 15 mA, en modo continuo; los datos se tomaron a bajo ángulo en intervalo 2 Theta (θ) de 1.2 a 10° con una velocidad de barrido de 0.5°/min. Y un ancho de muestreo de 0.02°. Estos análisis se realizaron en el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.