



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**ESCALAMIENTO A NIVEL DE LABORATORIO
DE LA SÍNTESIS DE LA MCM-41 EMPLEANDO
SILICATO DE SODIO COMO FUENTE DE
SILICIO.**

Laura Beatriz Serrano Angulo

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería
Química
Medellín, Colombia
2021



Escalamiento a nivel de laboratorio de la síntesis de la MCM-41 empleando silicato de sodio como fuente de silicio.

Laura Beatriz Serrano Angulo

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:
Ingeniera Química.

Asesor:

PhD. Edwin Alexis Alarcón Durango
Doctor en Ciencias Químicas

Grupo de Investigación:

Catálisis Ambiental

Línea de Investigación:

Valorización de Aceites Esenciales

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

Medellín, Colombia

2021

AGRADECIMIENTOS

- Inicialmente quiero agradecer a mi asesor, el profesor Edwin Alarcón, por su orientación y apoyo incondicional durante el desarrollo de este proyecto
- Agradezco a todos los integrantes del grupo de Investigación Catálisis Ambiental por su gran disposición a ayudar, especialmente a Iván Aguas y Diana García, los cuales siempre tuvieron la disposición y paciencia para explicarme el manejo de equipos, montajes y procedimientos.
- Agradecimientos a Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación, Ministerio de Educación Nacional, Ministerio de Industria, Comercio y Turismo e ICETEX, Convocatoria Ecosistema Científico – Colombia Científica. Fondo Francisco José de Caldas, Contrato **RC-FP44842-212-2018**. Programa Bio-Reto XXI-15:50.
- Agradezco a la Universidad de Antioquia y todos los profesores que hicieron parte de mi formación y que fueron un apoyo fundamental en el desarrollo de mi vida académica.
- Por último, agradezco a mis padres que siempre han apoyado mis decisiones, brindado su amor y han estado presentes en este largo camino.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	2
1. RESUMEN	4
2. INTRODUCCIÓN.....	5
3. OBJETIVOS	5
OBJETIVO GENERAL.....	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
4. MARCO TEÓRICO.....	6
4.1. MATERIALES MESOPOROSOS:	6
4.2. MATERIAL MESOPOROSO MCM-41	6
4.3. SÍNTESIS DEL MATERIAL MESOPOROSO MCM-41	6
4.4. MECANISMO DE FORMACIÓN MCM-41	7
4.5. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	7
4.6. ESCALAMIENTO DE LA SÍNTESIS DE LA MCM-41	7
4.7. SÍNTESIS DE NOPOL	8
5. METODOLOGÍA.....	9
5.1. SÍNTESIS DE MCM-41 CON Na_2SiO_3	9
5.2. EFECTO DEL ESCALADO EN LA SÍNTESIS DE MCM-41 EMPLEANDO Na_2SiO_3	9
5.3. IMPREGNACIÓN HÚMEDA INCIPIENTE	12
5.4. CARACTERIZACIÓN.....	12
5.5. ENSAYOS CATALÍTICOS.....	12
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS	13
6.1. SÍNTESIS DE MCM-41	13
6.1.1. SÍNTESIS ESCALA DE REFERENCIA	13
6.1.2. SÍNTESIS ESCALA X 10.....	14
6.1.3. SÍNTESIS ESCALA X 5.....	15
6.1.3.1. EFECTO TIEMPO DE PROCESO	15
6.1.3.2. EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR SURFACTANTE/ SiO_2	16
6.1.3.3. SÍNTESIS ESCALA X 5 CAMBIANDO EL SURFACTANTE	17
6.2. ALTERNATIVAS DE SÍNTESIS DE MCM-41 UTILIZANDO SILICATO DE SODIO	18
7. CONCLUSIONES	20
8. RECOMENDACIONES	21
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	21

1. RESUMEN

El nopol es un compuesto obtenido a partir de aceites esenciales disponibles en Colombia. Su síntesis mediante catálisis heterogénea se realiza con el material MCM-41 modificado con estaño. La MCM-41 sobresale como un soporte de interés en esta área. Para su síntesis en el Grupo Catálisis Ambiental, la fuente de silicio que se ha empleado tradicionalmente es el tetraetil ortosilicato (TEOS), de alto costo, pero con un proceso a condiciones ambientales de temperatura y presión. Con esta fuente se ha logrado escalar esta síntesis exitosamente hasta obtener 150 g de material. En el grupo Catálisis Ambiental se estudió la viabilidad técnica de obtener materiales mesoporosos MCM-41 pero utilizando silicato de sodio como fuente de silicio, obteniendo un resultado satisfactorio a una escala de 1 g. Este material es de interés porque está disponible nacionalmente.

En este proyecto se evaluó el escalado de la síntesis de la MCM-41 empleando silicato de sodio como fuente de silicio con el fin de obtener soportes mesoporosos MCM-41 con propiedades fisicoquímicas muy similares a cuando se emplea TEOS, variando parámetros como la velocidad de agitación, aplicando el parámetro de conservación de energía de disipación de mezcla, el tiempo de proceso de mezcla, la relación molar surfactante/SiO₂ y el uso de otro surfactante. Se evaluaron las síntesis realizadas y la actividad catalítica del material en la reacción de condensación de Prins para la obtención de nopol y se le hizo pruebas de caracterización como difracción de Rayos X a algunas de las muestras, sin obtener un resultado satisfactorio para las síntesis de escalado realizadas, permitiendo concluir la ausencia de un ordenamiento estructural adecuado.

Después de una revisión bibliográfica de síntesis de MCM-41 usando silicato de sodio como fuente de silicio, se propone para un trabajo futuro otro procedimiento desarrollado por Siriluk (2005) para la síntesis de MCM-41 con silicato de sodio a condiciones ambientales para seguir evaluando el escalado de esta.

2. INTRODUCCIÓN

La MCM-41 es un material mesoporoso y de los más populares en la familia M41S de silicatos mesoporosos. Tiene propiedades muy significativas que la hace adecuada para muchas aplicaciones catalíticas como soporte de catalizadores. Entre sus características, se destaca su sistema de poros regulares que consisten en una matriz hexagonal de poros unidimensionales con forma hexagonal, los diámetros de sus poros pueden variar entre 2 y 10 nm y además cuenta con una alta área superficial específica [1].

Para la síntesis de la MCM-41, la fuente de silicio utilizada tradicionalmente es el tetraetil ortosilicato (TEOS) pero esta tiene un costo de hasta 180 veces mayor que otras fuentes de silicato disponibles en el país; sin embargo, anteriormente en el Grupo Catálisis Ambiental se realizó el escalamiento de la MCM-41 exitosamente utilizando TEOS, con la cual se obtuvo aproximadamente 150 gramos del material. Así en este proyecto se evaluará el escalado de la síntesis de la MCM-41 empleando silicato de sodio como fuente de silicio con el fin de obtener soportes mesoporosos MCM-41 con propiedades fisicoquímicas muy similares a cuando se emplea TEOS. Se emplearán principios como el de la conservación de la energía de disipación de mezcla para el escalamiento en estas validaciones.

En la literatura se encuentran diferentes metodologías y procedimientos para la síntesis de MCM-41 usando silicato de sodio como fuente de silicio, donde se obtienen muy buenos resultados, pero la mayoría de estas se llevan a cabo con ayuda de equipos como autoclave que dificultarían la síntesis al momento de escalarla. Gallego [2] propone un procedimiento para la síntesis de MCM-41 con condiciones ambientales, que serían las condiciones ideales para el trabajo a nivel de laboratorio y al momento de escalar. Adicionalmente, se evaluará la actividad catalítica del material escalado en la producción de nopol.

3. OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar la síntesis de MCM-41 a partir de silicato de sodio a diferentes escalas para su obtención.

Objetivos específicos

- Sintetizar MCM-41 con silicato de sodio como fuente de silicio a diferentes escalas y con propiedades fisicoquímicas similares a cuando se emplea TEOS.
- Determinar las características más importantes de la MCM-41 sintetizada con Na_2SiO_3 .
- Evaluar el efecto de los parámetros para el escalamiento de la MCM-41.
- Evaluar la actividad catalítica del material mesoporoso en la reacción de condensación de Prins para la obtención de nopol.

4. MARCO TEÓRICO

4.1. Materiales mesoporosos:

Los materiales porosos se diferencian por su tamaño de poro y fueron definidos originalmente en términos de sus propiedades de adsorción [1]. Las estructuras mesoporosas existen en una amplia gama de sustancias, incluidas, estructuras de sílica, hidróxidos metálicos, óxidos metálicos, estructuras de carbón, sales, estructuras orgánicas, entre otras. Los materiales más representativos de la familia M41S son MCM-41, MCM-48, MCM-50 [3]. Otros materiales mesoporosos como la SBA-15 y KIT-6 tienen amplias aplicaciones y son muy utilizados.

4.2. Material mesoporoso MCM-41

La MCM-41, son las siglas provenientes de Mobil Composition of Matter N° 41. Este material posee una alta área superficial de aproximadamente 1500 m²/g lo que lo hace adecuado como catalizador o soporte [4]. Esta sílice posee una estructura muy parecida a los paneles de abeja y se puede modificar el tamaño de sus poros y la morfología del material, donde se puede conservar la forma de los poros y su pureza. Además, se pueden incorporar metales en su estructura durante su síntesis. Una de las desventajas de este material es su pobre acidez, y la leve desaluminación que ocurre al calcinar el material para eliminar el tensoactivo. La mayoría de estas desventajas se deben a la hidrólisis que sufre la estructura al estar en contacto con el vapor generado por la combustión del tensoactivo [5].

4.3. Síntesis del material mesoporoso MCM-41

Para la síntesis de la MCM-41, la fuente de silicio utilizada tradicionalmente es el tetraetil ortosilicato (TEOS) pero esta tiene un costo de hasta 180 veces mayor que otras fuentes de silicato disponibles en Colombia [6], y con el beneficio de que la arena silíceas encontrada en nuestro país es de alta pureza (95.01%) en dióxido de silicio [7]. Existen reportes sobre la síntesis de materiales mesoporosos MCM-41 utilizando silicato de sodio como fuente de silicio. En uno de los primeros estudios de síntesis de MCM-41 con silicato de sodio, se prepararon varios materiales variando la longitud de cadena del surfactante pero la composición de surfactante en agua se mantuvo fija, estas síntesis se llevaron a cabo en un autoclave a 150°C por 48 horas [8].

Por otra parte, se ha reportado la síntesis del material MCM-41 hidrotermalmente, utilizando silicato de sodio de grado industrial y bromuro de hexadeciltrimetilamonio como surfactante. [9]. Estudiaron el tiempo de reacción, la temperatura y la influencia de la relación molar surfactante/SiO₂ en las propiedades morfológicas y estructurales del material mesoporoso.

Sepherian (2006) reportó la preparación y propiedades de una nueva fase de silicato de circonio mesoporoso utilizando silicato de sodio como fuente de silicio y una pequeña cantidad de surfactante, a temperatura ambiente [10].

4.4. Mecanismo de formación MCM-41

Según la síntesis de la MCM – 41 (Mobil Composition of Matter) de acuerdo a la Mobil Oil Company, descrita por Kresge et al [11], conlleva el uso de geles de aluminosilicatos en presencia del surfactante cloruro de cetiltrimetilamonio. El mecanismo de formación de estas mesoestructuras ordenadas es mediante el modelo de cristal-líquido. En este método, el ión de amonio cuaternario actúa como un agente de dirección estructural para formar micelas que se agregan en un cristal líquido. El “template” consiste en una formación hexagonal de micelas cilíndricas, en la que las cadenas hidrocarbonadas hidrófóbicas se encuentran en el centro formando el corazón de la micela, mientras que los grupos polares miran hacia la superficie y entran en contacto con el medio acuoso [2]. Después de añadir el precursor inorgánico, éste interactúa con las micelas, para formar paredes inorgánicas entre las disposiciones hexagonales de las micelas cilíndricamente agregadas. Posterior a la calcinación, el surfactante se elimina de los poros, obteniéndose un material mesoporoso formado por cilindros huecos en un ordenamiento hexagonal.

Este tratamiento influye en la estabilidad de las paredes inorgánicas debido a la condensación de la matriz, pudiendo originar distorsiones y grietas por contracción de la estructura [12].

4.5. Métodos de caracterización

Los materiales mesoporosos se puede identificar fácilmente empleando imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM), puesto que es posible observar su estructura química y en particular, la textura de la superficie, la morfología y el tamaño cristalino de los materiales en un amplio rango de resoluciones de tamaño que van desde dimensiones atómicas (0.2 – 0.3 nm) hasta varios cientos de micras [13]. También para la identificación de fases cristalinas y determinar tamaños promedio del cristalito, los patrones de difracción de rayos X (DRX) suele ser el método más útil, en estos análisis, los materiales de canales mesoporosos con distribución hexagonal se caracterizan por una reflexión pronunciada a $2\theta = 2^\circ$, y dos reflexiones pequeñas a ángulos mayores. También las isothermas de adsorción-desorción, es decir, el volumen adsorbido de un gas, típicamente nitrógeno, como una función de su presión parcial, son el método más común para caracterizar los parámetros estructurales asociados a sus poros [14].

4.6. Escalamiento de la síntesis de la MCM-41

El escalamiento es el proceso mediante el cual se desarrollan los criterios y las reglas de asignación numérica que determinan las unidades de medida significativas para llevar de un tamaño dado a otro tamaño mayor o menor una operación u objeto. Escalar un proceso o equipo es convertirlo de su escala de investigación (laboratorio o piloto) a una escala mayor [15].

El paso fundamental en el escalamiento [16] consiste en pasar los datos obtenidos en la escala piloto a un modelo que puede ser:

- **Fenomenológico:** Fundamentado en algunos razonamientos teóricos pero de tipo microscópico. No involucra consideraciones moleculares y permite hacer predicción en rangos o intervalos de operación no estudiados experimentalmente.
- **Empírico:** El cual se postula sin bases teóricas y se espera solamente que ajuste la interacción entre los datos en el rango o intervalo de experimentación.
- **De similitud:** Obtenido a partir de un análisis de similitud con respecto a analogías físicas de tipo térmico, mecánico, geométrico, químico, etc.

El tipo de modelo de escalamiento depende tanto del proceso en cuestión como de la geometría de los equipos involucrados [15]. Cuando se amplían los procesos químicos en los reactores discontinuos, siempre existe la posibilidad de pérdida de control si la reacción es exotérmica, ya que el cambio en el área de transferencia de calor por unidad de volumen varía con la escala [17].

La agitación en el escalamiento también es una variable fundamental y que se debe tener en cuenta. El aumento de la agitación puede basarse en una serie de factores, pero Paul [18] recomienda usar potencia constante por unidad de volumen o masa. Esta energía de disipación (E) de mezcla está dada por la siguiente ecuación [17]:

$$E = \frac{N_p N^3 d^5}{V}$$

Ecuación 1

Donde:

d: Diámetro del agitador [m]

N: Velocidad rotacional [s^{-1}]

N_p : Número de potencia

V: Volumen [m^3]

La energía de disipación (E), es de los parámetros más útiles para el experimento de cambio de escala. Otro parámetro fundamental para sistemas batch es el tiempo del proceso, ya que, debido al aumento del volumen, el tiempo del proceso también debe incrementar. En cambio, en sistemas continuos el tiempo de residencia debe ser el mismo para ambas escalas [17].

4.7. Síntesis de nopol

El nopol, es un alcohol primario bicíclico ópticamente activo que se utiliza en jabones, fragancias y en industrias agroquímicas para la síntesis de plaguicidas y productos domésticos. El nopol es sintetizado convencionalmente mediante la reacción de condensación de Prins de β -pineno y paraformaldehído [19]. En 2002 fue reportado el primer estudio sobre la síntesis de nopol utilizando catálisis heterogénea con Sn/MCM-41 como catalizador [20], empleando $SnCl_4$ como precursor del estaño, se llevó a cabo una deposición química al vapor a una temperatura de 90 °C empleando tolueno como disolvente, donde se observó que el material con estaño (Sn/MCM-41) es un excelente catalizador para la síntesis de nopol puesto que se obtienen altas conversiones del β -pineno (> 98 %) y altas selectividades hacia el nopol (> 80 %) que se atribuyen a la presencia material mesoporoso

(MCM-41). Lo que permite concluir que la accesibilidad de los reactivos a los sitios activos en el arreglo hexagonal regular y bien ordenado de los poros de la MCM-41 permite una mejor difusión de los reactivos y productos en comparación con el gel de sílica [20].

5. METODOLOGÍA

5.1. Síntesis de MCM-41 con Na_2SiO_3 .

La MCM-41 sintetizada con silicato de sodio como fuente de silicio, se preparará siguiendo el reporte de Gallego [2], donde se obtiene aproximadamente 0.8695 g de MCM-41. El surfactante, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr), se disuelve en agua destilada por medio de agitación magnética (750 rpm) por 15 min. Posteriormente, se agrega el silicato de sodio a la mezcla y se homogeniza mediante agitación a 1000 rpm por 30 min. Luego, se agrega una solución de ácido sulfúrico 2 M para llevar a pH de alrededor 9.0, con el fin de catalizar la condensación. El precipitado resultante se filtra y se seca a 50 °C durante 24 h. Finalmente, el sólido se calcina desde temperatura ambiente hasta 550 °C con una velocidad de 1 °C min^{-1} y se mantiene a 550 °C durante 5 h [10]. En la tabla 1 se encuentran las cantidades necesarias de cada sustancia para la síntesis de la MCM-41.

Tabla 1. Cantidades de las sustancias requeridas en la síntesis de MCM-41 en escala de referencia.

Sustancia	Cantidad [g]
Bromuro de cetiltrimetilamonio	3.727
Agua destilada	24
Silicato de sodio	3
Ácido sulfúrico	Hasta llevar pH a 9

Las muestras de referencia se llamaron **MCM41-REF** y **Sn/MCM41-REF**, para las muestras con y sin estaño, respectivamente.

5.2. Efecto del escalado en la síntesis de MCM-41 empleando Na_2SiO_3 .

Se probó llevar a cabo la síntesis con escalados de 5, 10 y 15 veces con base a las cantidades obtenidas en la escala de referencia a partir de la tabla 1, para esto no solo se realizó un escalado lineal de las cantidades utilizadas en la síntesis, si no que se evaluó el efecto de otras variables muy importantes como: la velocidad de agitación, que es un parámetro del principio de conservación de la energía de disociación, ecuación 1, el tiempo de proceso, el surfactante y la relación molar surfactante/silicato, hasta poder obtener el material con las propiedades necesarias. En la tabla 2 se observan las cantidades necesarias para escalar la síntesis.

Tabla 2. Cantidades sustancias para la síntesis de la MCM-41 a las diferentes escalas.

	Escala de referencia [g]	Escala X 5 [g]	Escala X 10 [g]	Escala X 15 [g]
Bromuro de cetiltrimetilamonio	3.7	18.64	37	55.5
Agua destilada	24	120	240	360
Silicato de sodio	3	15	30	45
Ácido sulfúrico [2 M]	Hasta pH = 9	Hasta pH=9	Hasta pH = 9	Hasta pH = 9

La velocidad de agitación se escaló con la ecuación de energía de disipación de mezcla, ecuación 1. Se realizó el cálculo de la velocidad de agitación con el mismo agitador o aumentando el diámetro de este. Se mantuvo constante el número de potencia porque para calcular este se necesitan propiedades específicas de la mezcla como su densidad y viscosidad.

Mismo diámetro agitador [3 cm]:

$$\frac{E_i}{N_p d^5} = \frac{N^3}{V} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$N_1 = 750 \text{ rpm}$$

$$V_1 = 30$$

$$V_2 = 300$$

Igualando:

$$\frac{N_1^3}{V_1} = \frac{N_2^3}{V_2} \quad \text{Ecuación 3}$$

Despejando:

$$N_2 = 1615.83 \text{ rpm}$$

Diferente diámetro agitador [4.9 cm]:

$$\frac{E_i}{N_p} = \frac{N^3 d^5}{V} \quad \text{Ecuación 4}$$

Igualando:

$$\frac{N_1^3 d_1^5}{V_1} = \frac{N_2^3 d_2^5}{V_2} \quad \text{Ecuación 5}$$

Despejando:

$$N_2 = 713.3 \text{ rpm}$$

Como el agitador magnético que se utilizó para la síntesis no pasa de 1000 rpm, se cambió el agitador de diámetro de 3 cm por uno de diámetro de 4.9 cm cuya velocidad de agitación para la síntesis sería de 713.3 rpm, valor que se aproxima a 710 rpm. Este procedimiento se realizó para cada uno de los volúmenes de escalado y así determinar la velocidad de agitación para las síntesis. La muestra de escalado X10 fue nombrada **Sn/MCM41-X10** después de impregnarle estaño.

El aumento del tiempo de proceso se evaluó en la escala X5, se realizaron muestras aumentando el tiempo de proceso de 30 min a 1, 2 y 3 h y se analizaron las muestras obtenidas. Las muestras se nombraron **Sn/MCM41-X5-1H**, **Sn/MCM41-X5-2H**, **Sn/MCM41-X5-3H** respectivamente después de la impregnación de estaño

En otra síntesis se decidió cambiar el surfactante utilizado en las síntesis anteriores: bromuro de miristiltrimetilamonio en vez de bromuro de cetiltrimetilamonio, se conservó la misma relación molar por lo que la cantidad del surfactante cambió por la diferencia de pesos moleculares. Esta muestra se nombró como **Sn/MCM41-X5-Myristyl**.

Tabla 3. Cantidades sustancias para la síntesis de la MCM-41 con diferente surfactante (bromuro de miristiltrimetilamonio).

	Escala de referencia [g]	Escala X 5 [g]
Bromuro de miristiltrimetilamonio	3.44	17.2
Agua destilada	24	120
Silicato de sodio	3	15
Ácido sulfúrico [2M]	Hasta pH = 9	Hasta pH=9

Por último, se realizaron las pruebas cambiando la relación molar de surfactante silicato a una relación molar de 0.5 y 0.2, nombradas respectivamente **Sn/MCM41-X5-RM0.5** y **Sn/MCM41-X5-RM0.3**. La relación molar de la escala de referencia fue de 0.7.

Tabla 4. Cantidades sustancias para la síntesis de la MCM-41 a diferente relación molar surfactante/silicato.

	Escala X5 RM: 0.3 [g]	Escala X5 RM: 0.5 [g]
Bromuro de cetiltrimetilamonio	7.985	13.31
Agua destilada	120	120
Silicato de sodio	15	15
Ácido sulfúrico [2M]	Hasta pH = 9	Hasta pH=9

5.3. Impregnación húmeda incipiente

La impregnación incipiente se llevó a cabo mediante el procedimiento reportado anteriormente en el Grupo Catálisis Ambiental [21]. La carga de estaño óptima corresponde a $43 \mu\text{mol g}^{-1}$ y el punto de mojado (cantidad de solvente necesario para saturar el soporte) es de 1.5 mL acetato de etilo MCM – 41 [21]. La solución precursora se agregó gota a gota al soporte previamente secado, en atmósfera de nitrógeno y con homogenización manual.

5.4. Caracterización

A las dos primeras síntesis se les realizó una prueba de difracción de rayos X. Los ensayos se realizaron en difractómetro de Rayos X (DRX) Malvern-PANalytical Modelo Empyrean 2012, con detector Pixel 3D y fuente de Cu ($\lambda=1.541874$) a 45kV y 40mA; Goniómetro: Omega/2 theta y configuración de la plataforma: Reflexión Transmisión Spinner con giro de 4s. El paso fue de $0,01^\circ$ y un tiempo por paso de 80s.

5.5. Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en viales de 2 mL, los cuales se introducen en un baño de aceite a una temperatura de 90°C , mediante agitación magnética a 1000 rpm. Las condiciones de reacción utilizadas fueron: 12 mg de sólido (MCM – 41 ó Sn – MCM – 41), 0.0292 g de paraformaldehído (Sigma – Aldrich en polvo), 0.0643 g de β – pineno, 1 mL de acetato de etilo y se evaluó a 2 horas de reacción. Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía gaseosa en un cromatógrafo GC-MS Agilent 7890 N con detector FID y se identificaron por espectrometría de masas. Para el análisis de las muestras se utilizó un método cromatográfico que emplea 30.462 cm s^{-1} de helio como gas de arrastre. Para identificar los compuestos se utilizó un detector de ignición de llama (Flame Ignition Detector, FID) con una temperatura de 250°C . Se utilizó una rampa de calentamiento desde 70°C hasta 130°C a una velocidad de incremento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantuvo por 1 min. Seguido se realizó una nueva rampa hasta 180°C utilizando la misma velocidad de calentamiento. El volumen de inyección fue $1 \mu\text{L}$ en modo split con una relación 25:1.

De acuerdo con los datos obtenidos en el cromatógrafo, se calcula la conversión de β -pineno y la selectividad al nopol por medio del método de normalización de áreas, usando las siguientes ecuaciones.

$$\text{Conversión } \beta - \text{ pineno (\%)} = \frac{\Sigma \text{Área productos}}{\Sigma \text{Área reactivos} + \Sigma \text{Área productos}} * 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

$$\text{Selectividad a nopol (\%)} = \frac{\text{Área nopol}}{\Sigma \text{Área productos}} * 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1. Síntesis de MCM-41

6.1.1. Síntesis escala de referencia

Se realizó la síntesis con la metodología descrita anteriormente y las cantidades necesarias dadas en la tabla 1. De este material se obtuvieron aproximadamente 0.8461 g después de calcinar. El difractograma de la MCM-41 sintetizada (figura 1), muestra el pico significativo de la MCM-41 a $2\theta = 2.5^\circ$.

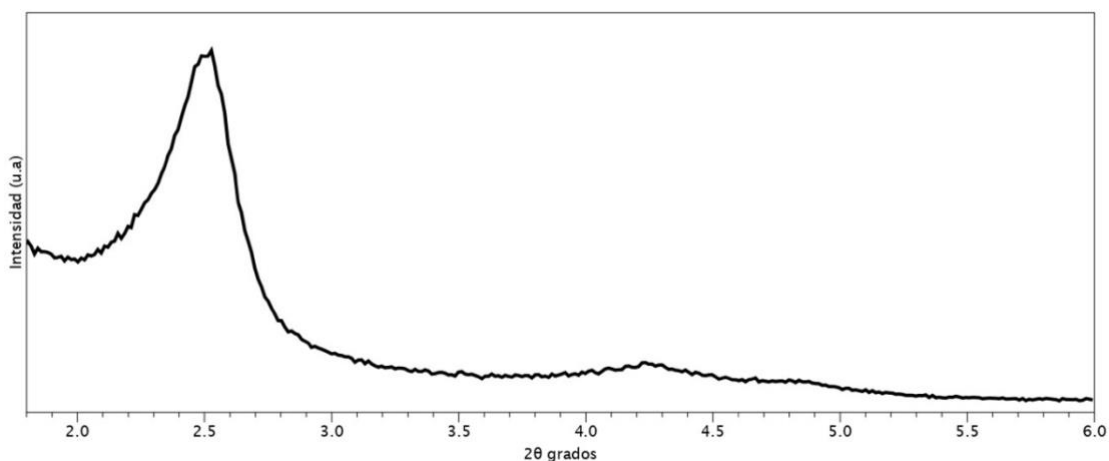


Figura 1. DRX muestra escala de referencia ángulo bajo

- *Ensayos catalíticos:*

De acuerdo con el procedimiento reportado en la sección 5.4, se le realizó las pruebas catalíticas tanto a la muestra impregnada con estaño y sin este, en un tiempo de reacción de 2 h. Los resultados permitieron obtener una conversión del β – pineno del 37% y selectividad hacia nopol mayor al 97% en la muestra sin estaño. En la muestra impregnada con estaño se obtuvo una conversión del β – pineno del 67% y selectividad hacia nopol mayor al 97%, la figura 2 muestra el cromatograma obtenido para la prueba catalítica usando el material sin carga de estaño; como se puede observar el pico que aparece aproximadamente en el minuto 3 hace referencia a la presencia de β – pineno en la muestra y el pico que aparece después del minuto 6 nos indica la formación del nopol, como se explicó en la metodología la conversión y la selectividad se calculó por medio del método de normalización de áreas (ecuación 6 y 7).

El soporte debe tener una alta área superficial que facilite las fases catalíticas bien dispersadas y mejoren la estabilidad térmica de los componentes sobre largos periodos [22]. La accesibilidad de los reactivos a los sitios activos en el arreglo hexagonal regular y bien ordenado de los poros de la MCM – 41 permite una mejor difusión de los reactivos y producto.

Gallego [2] al hacer la síntesis de la MCM-41 usando TEOS como fuente de silicio obtuvo un material con una conversión del β – pineno del 60 % y una selectividad al nopol mayor al 97%, estos valores nos sirven de referencia para comparar con las pruebas catalíticas realizadas en este proyecto usando silicato de sodio como fuente de silicio.

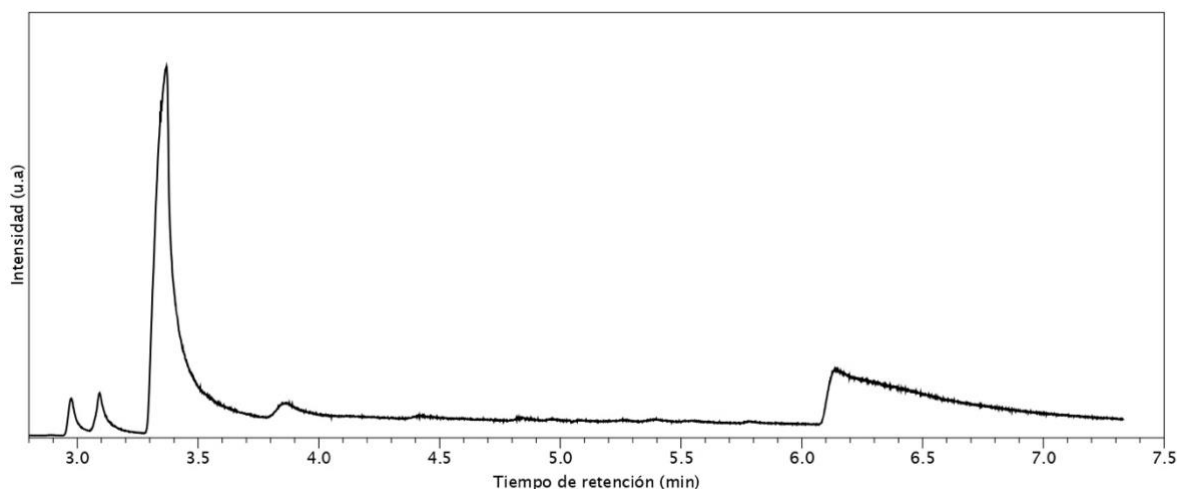


Figura 2. *Cromatograma prueba catalítica muestra escala de referencia.*

Gallego [2] reportó las características del material obtenido a escala de referencia. Las propiedades texturales del material muestran que el área superficial BET varía entre 967 y 1394 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Los tamaños de poro promedio entre 2.88 y 3.12 nm y un volumen de poro de hasta 1.02 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Las propiedades texturales mediante micrografías TEM mostraron que el material presenta arreglos unidimensionales hexagonales ordenados. Los microanálisis químicos mediante EDS permitieron estudiar la composición atómica en determinadas regiones del material, observándose la presencia de Si y O para el material [2].

6.1.2. Síntesis escala X 10

El primer escalado que se realizó fue el de X10 y la variable que se cambió fue la velocidad de agitación aplicando la ecuación 1, y el proceso descrito en la sección 5.2. El tiempo de proceso no se aumentó. A esta síntesis se le realizó una prueba de difracción de rayos X. Como se observa en la figura 3, se obtiene una especie de banda y no un pico, lo cual muestra la ausencia de un ordenamiento estructural adecuado y sugiere la presencia de una estructura amorfa obtenida en este escalado.

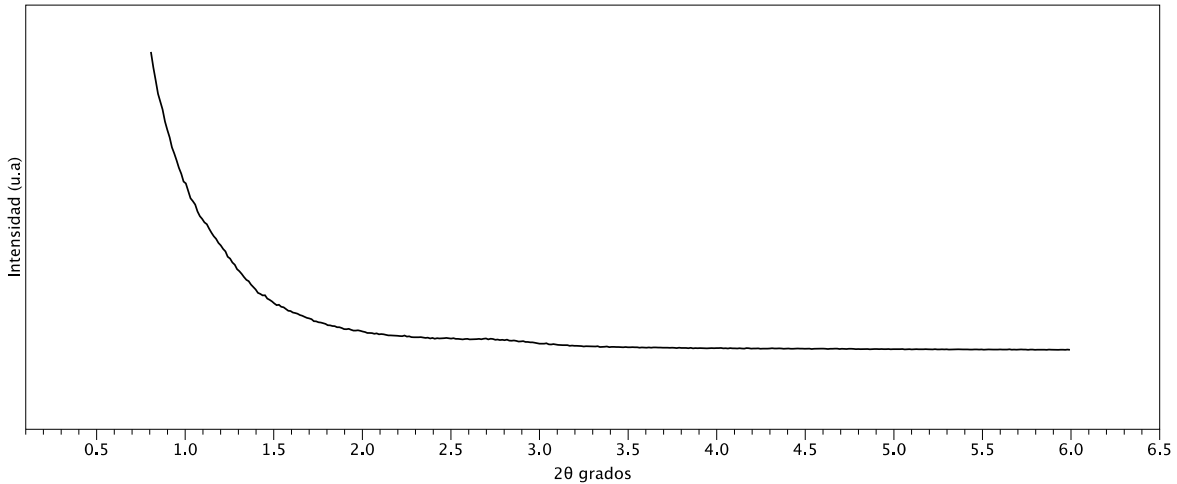


Figura 3. DRX muestra escala X10 ángulo bajo.

Además del DRX, se le realizó el ensayo catalítico a la muestra y como era de esperarse por los resultados de la prueba de caracterización, no se obtuvo conversión del β -pineno hacia nopol. Por lo que el escalado no fue satisfactorio. La figura 4 muestra el cromatograma realizado a la muestra, no se observa el pico después del minuto 6 que representa la presencia de nopol en la muestra.

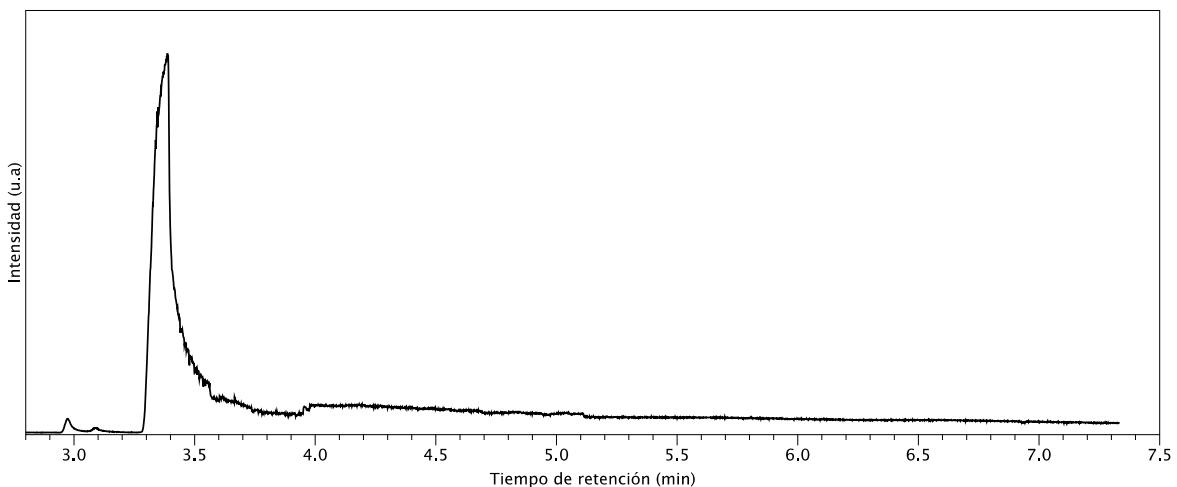


Figura 4. Cromatograma prueba catalítica muestra escala X10.

6.1.3. Síntesis escala X 5

6.1.3.1. Efecto tiempo de proceso

Para evaluar otras condiciones del proceso de síntesis se optó por realizar el escalado X5 aumentando el tiempo de proceso a 1, 2 y 3 h, también utilizando la ecuación 1 de conservación de energía de disipación de mezcla se varió la velocidad de agitación. A estas síntesis se les realizó la impregnación húmeda incipiente de estaño y el respectivo ensayo

catalítico que se analizó mediante cromatografía gaseosa. Para ninguna de las muestras se obtuvo conversión del β -pineno hacia el nopol, por lo que se concluye que el escalado no fue satisfactorio. La figura 5 muestra el cromatograma de la muestra que se dejó en agitación 2 h, solo se observa el pico alrededor del minuto 3 que representa la presencia de β -pineno en la muestra, el pico del nopol en el minuto 6 no está presente.

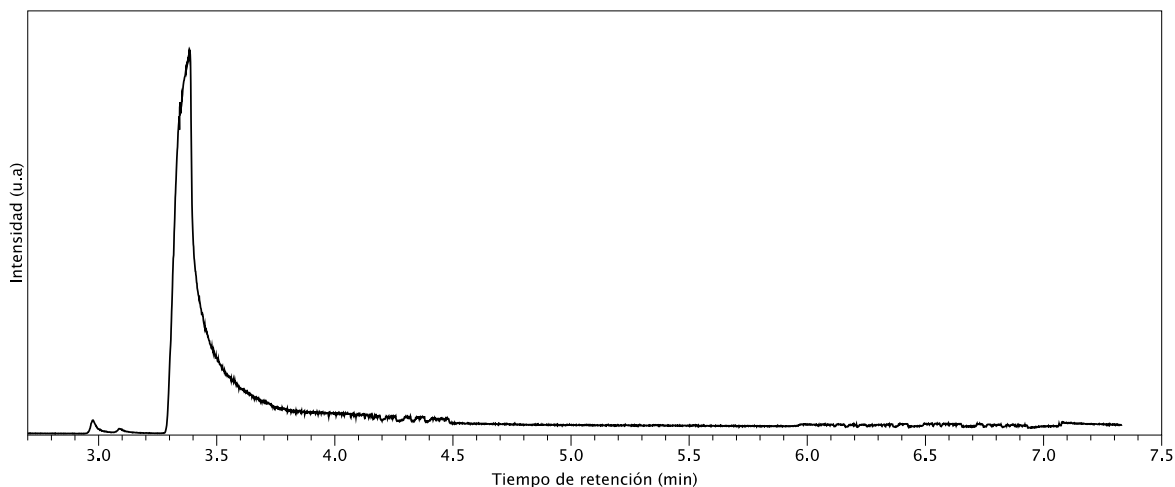


Figura 5. *Cromatograma prueba catalítica muestra escala X5, tiempo de mezclado 2 horas.*

6.1.3.2. Efecto de la relación molar Surfactante/SiO₂

Se realizaron las síntesis de MCM-41 variando la relación molar surfactante/SiO₂, la relación molar de la escala de referencia fue de 0.70, por lo que en estas pruebas se realizaron las síntesis con relación molar de 0.5 y 0.3. A las muestras se les hizo la impregnación de estaño y posteriormente las pruebas de actividad catalítica pero ninguna de las muestras obtuvo conversión del β -pineno hacia el nopol. La figura 6 muestra el cromatograma de la muestra con relación molar 0.5, en este solo se observa la presencia de β -pineno por el pico que aparece al minuto 3, un cromatograma muy similar se obtuvo para la muestra con relación molar 0.3, por lo que se concluye que el escalado no fue satisfactorio.

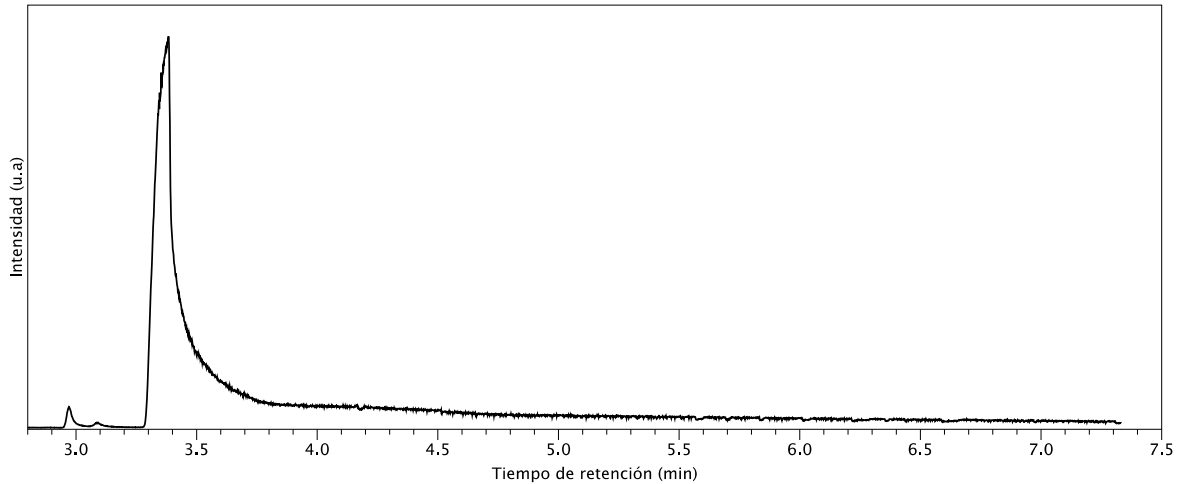


Figura 6. Cromatograma prueba catalítica muestra escala X5, relación molar 0.5.

6.1.3.3. Síntesis escala X 5 cambiando el surfactante

La última prueba que se realizó fue cambiar el surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio por bromuro de hexadeciltrimetilamonio, que es el surfactante utilizado en la síntesis tradicional de la MCM-41 con TEOS y se escaló también 5 veces. Se le realizó la impregnación de estaño a la muestra y luego se probó la actividad catalítica pero no se obtuvo conversión del β -pineno. En la figura 7 se observa el cromatograma obtenido para la muestra, solo se observa el pico alrededor del minuto 3, que representa la presencia de β -pineno, mientras que no aparece el pico en el minuto 6 característico del nopol. Se concluye que el escalado no fue satisfactorio.

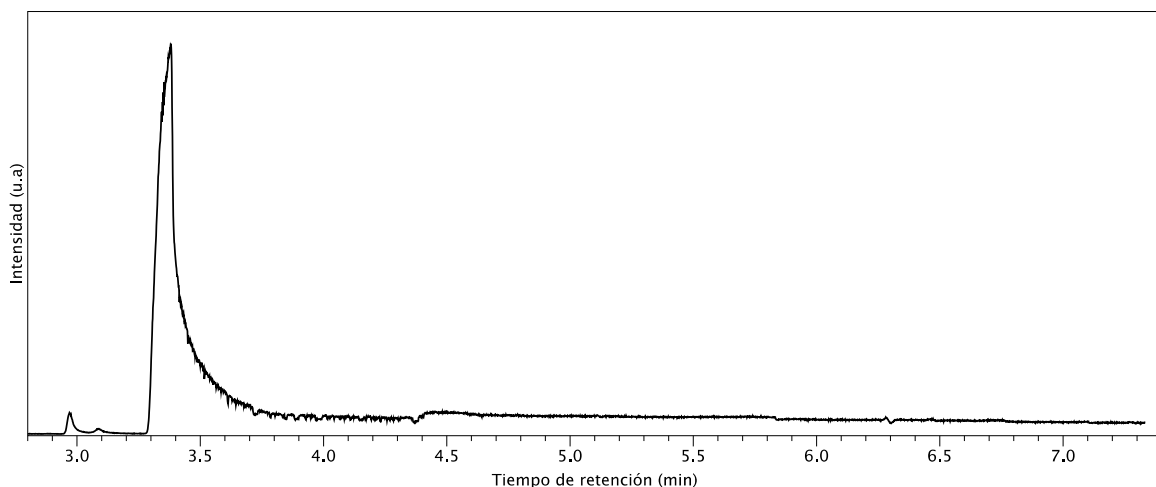


Figura 7. Cromatograma prueba catalítica muestra escala X5, otro surfactante.

Tabla 5. Condiciones de síntesis de cada muestra sintetizada y conversión y selectividad alcanzada.

Muestra	Diametro agitador [cm]	Velocidad de agitación [rpm]	Tiempo de proceso [min]	Relación molar Surfactante/SiO ₂	Surfactante	X β -pineno (%)	S _{nopol} (%)
MCM41-REF	3	750-1000	30	0.7	CTAMBr	37.45	97.67
Sn/MCM41-REF	3	750-1000	30	0.7	CTAMBr	67.05	97.31
Sn/MCM41-X10	4.9	710-950	30	0.7	CTAMBr	0	0
Sn/MCM41-X5-1H	4.9	560-750	60	0.7	CTAMBr	0	0
Sn/MCM41-X5-2H	4.9	560-750	120	0.7	CTAMBr	0	0
Sn/MCM41-X5-3H	4.9	560-750	180	0.7	CTAMBr	0	0
Sn/MCM41-X5-RM0.5	4.9	560-750	60	0.5	CTAMBr	0	0
Sn/MCM41-X5-RM0.3	4.9	560-750	60	0.3	CTAMBr	0	0
Sn/MCM41-X5-Myristyl	4.9	560-750	60	0.7	Bromuro de miristil-trimetilamonio	0	0

En la tabla 5 se resumen las condiciones empleadas en cada una de las síntesis realizadas, la conversión del β -pineno y la selectividad hacia el nopol de cada una de ellas.

6.2. Alternativas de síntesis de MCM-41 utilizando silicato de sodio

El método usado en el proyecto para la síntesis de MCM-41 utilizando silicato de sodio [2], fue satisfactorio para la escala de referencia, al ser llevado a cabo en condiciones suaves facilitaría el proceso de escalado por lo menos a nivel de laboratorio, pero en las pruebas de escalado realizadas no se obtuvo el resultado deseado.

En la literatura se encuentran diferentes alternativas para la síntesis del material mesoporoso MCM-41 utilizando silicato de sodio como fuente de silicio, pero no en condiciones moderadas (ambientales), si no con el uso de equipos como autoclaves, que para una síntesis de referencia es exitoso, pero a nivel de laboratorio dificultaría su escalado. Aun así, a continuación, se plantean algunas de las alternativas, que podrían ser útiles para dirigir futuras investigaciones en sintonía con el objetivo principal del actual proyecto. Se hace énfasis en las condiciones de síntesis que permiten obtener MCM-41 a partir de silicatos.

Se reporta la síntesis de sílica mesoporosa MCM-41 usando lodos de minerales de cobre (copper ore tailings, COTs) como una fuente novedosa de silicato de sodio, encontrados en China [23]. Se obtuvieron materiales mesoporosos altamente ordenados, utilizando el silicato de sodio directamente extraído de los minerales. El procedimiento a seguir para la síntesis del material fue el siguiente: en 100 mL de agua desionizada a temperatura ambiente se añade lentamente una solución de silicato de sodio a la solución de CTAMBr (surfactante), bajo vigorosa agitación. La solución es mezclada continuamente. Después, el pH de la solución se ajusta a 10,8 con soluciones diluidas de NaOH y HCl. La relación molar del gel fue [CTAMBr]: [SiO₂]: [H₂O] = x: 1: 100, donde x es igual a 0,1, 0,2 y 0,3. Luego, el gel formado, se transfiere a un autoclave revestido de teflón y calentado a 100 ° C durante 48 h

con agitación magnética. El sólido blanco que se obtiene se filtra, se lava repetidamente usando agua desionizada y se seca a 80 ° C. Finalmente, el polvo blanco se calcina a 500 ° C durante 6 h para eliminar completamente el surfactante [23].

En México, Melendez (2012) sintetizó sílice mesoporosa MCM-41 hidrotermalmente [9] usando silicato de sodio, de grado industrial, como fuente de silicio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMABr) como surfactante y acetato de etilo como regulador de pH. Estudiaron el tiempo de reacción, la temperatura y la influencia de la relación molar surfactante/SiO₂ en las propiedades morfológicas y estructurales del material mesoporoso. Los parámetros óptimos encontrados para la síntesis fueron: tiempo y temperatura de reacción de 110 h y 80 °C, respectivamente y relación molar CTMABr/SiO₂ desde 0.53 a 0.71. La metodología aplicada para la síntesis fue la siguiente: Se mezcla una cantidad deseada de CTAMBr con 7 mL de 2-propanol (i-PrOH) y 100 mL de agua desionizada hasta disolución total; por separado, se disolvieron 3 g de solución de Na₂SiO₃ en 33 mL de agua desionizada y luego ambas soluciones se enfrían a 4 °C. Después, la solución de Na₂SiO₃ se añade lentamente gota a gota a la solución de CTAMBr/i-PrOH con agitación vigorosa. Posteriormente, la mezcla resultante se lleva a baño ultrasónico durante 2 horas y luego se agregan 10 mL de acetato de etilo, y la solución se lleva a baño ultrasónico durante 5 min de nuevo. Se mantiene la solución a 30 °C bajo agitación magnética durante 5 h con el fin de promover la hidrólisis del acetato de etilo. Finalmente, la solución se mantiene a 80 °C durante 72 h en el autoclave. El sólido obtenido se separa por filtración y se lava con agua desionizada y seca a temperatura ambiente. El surfactante se elimina calcinando a 540 °C durante 5 h a una velocidad de calentamiento de 1 °C /min [9]. Los autores observan que el acetato de etilo afecta el orden de la estructura de los poros es un buen co-disolvente para el CTAMBr y cuando el tiempo de hidrólisis aumenta, se generan más etanol y ácido acético que podrían destruir la plantilla micelar y hacer que la estructura de los poros esté menos ordenada. Esto se debe a que la acidificación de las soluciones de Na₂SiO₃ produce geles de sílice amorfos y, en un rango de pH más alcalino, el tiempo necesario para formar gel disminuye [9].

Ryoo (1995) desarrolló el siguiente procedimiento de síntesis de MCM-41. Se preparó una solución de silicato de sodio de Na/Si = 0,5 combinando una solución acuosa de NaOH de 1 mol dm⁻³ con Ludox HS40 (39.5% de SiO₂, 0.4 % Na₂O y 60.1% H₂O) y calentar la mezcla resultante con agitación. Esta solución se añadió lentamente a una solución de cloruro de hexadeciltrimetilamonio (HTAC1) (24.9% de HTACl, 0.4% de NH₃ y 74.7% de H₂O) con agitación vigorosa a temperatura ambiente, para dar una mezcla de SiO₂ / HTA = 6. La mezcla de silicato de HTA se calentó en un autoclave, sin agitar, a 100 °C durante 24 h. Después, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, se ajusta el pH a aproximadamente 11 mediante la adición gota a gota de ácido acético. La mezcla de reacción se calentó de nuevo a 100 °C durante 24 h. Este procedimiento para el ajuste del pH y el calentamiento subsiguiente se repite dos veces. El producto precipitado, que contiene MCM-41 y HTA, se filtra, se lava con agua bidestilada y se seca en un horno a 100 °C. El producto se calcina durante 2 horas 500 °C [25]. Este método de síntesis que utiliza la adición repetida de ácido acético da un MCM-41 de calidad mucho más alta que procedimientos que utilizan un ajuste de pH al comienzo de reacción.

Vyshegorodtseva (2019) preparó una serie de materiales MCM-41 a partir de silicato de sodio grado industrial utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAMBr), la relación molar de componentes que se utilizó para minimizar la cantidad de CTAMBr fue 525 (H₂O):0.125 (CTAMBR):1(Si). El procedimiento seguido fue disolver el surfactante CTAMBr en agua destilada por 1 hora, luego se añade el silicato de sodio y se agita durante 2 horas a temperatura ambiente para después ponerla en un autoclave a 110 °C durante 16 horas. El producto sólido se filtra, se lava con agua destilada, se seca a temperatura ambiente y se calcina a una velocidad de 1 °C/min hasta 540 °C y se mantiene durante 10 horas [26]. En las síntesis realizadas, el autor evaluó la temperatura y tiempo de calcinación ya que explica que una de las principales desventajas de la síntesis de MCM-41 a partir de silicato de sodio es la presencia de impurezas de Na⁺ lo que conduce al material a una baja estabilidad técnica, encontrando la temperatura de 540 °C a comparación de las demás testeadas como la de mejor resultado [26].

Como podemos observar en la literatura la mayoría de los procedimientos encontrados son llevados a cabo en equipos como el autoclave lo que puede dificultar la síntesis para llevarla a una escala mayor en el laboratorio. Siriluk (2005) reporta la síntesis de MCM-41 a condiciones ambientales utilizando silicato de sodio preparado a partir de ceniza de cáscara de arroz y silicato de sodio comercial como fuente de sílice y bromuro de hexadeciltrimetilamonio como surfactante. La composición molar usada fue de 4SiO₂: 1Na₂O: 1CTAMBr: 200H₂O. El procedimiento utilizado fue el de disolver el CTAMBr en agua desionizada y después para formar el precipitación se adiciona hidróxido de amonio y el silicato de sodio y se deja agitando por 48 horas. El sólido suspendido se filtra, se lava con una solución de etanol y seca a 100 °C durante 1 hora. Por último se lleva a calcinar por 4 horas a 550 °C [27].

Para un trabajo a futuro, el procedimiento aplicado por Siriluk (2005) se convierte en una muy buena alternativa para probar el escalado de la síntesis de la MCM-41 a nivel de laboratorio.

7. CONCLUSIONES

Mediante los procedimientos experimentales propuestos en la metodología, se sintetizó MCM-41, utilizando silicato de sodio (Na₂SiO₃) como fuente de silicio. La síntesis utilizada de escala de referencia fue propuesta por Gallego y tiene una relación molar surfactante/SiO₂ de 0.7, con esta se obtuvo muy buenos resultados en las pruebas de actividad catalítica en la reacción de nopol, una conversión del β -pineno hacia nopol del 67% para la muestra impregnada con estaño y del 37% para la muestra sin estaño, en un tiempo de reacción de 2 h y además una selectividad mayor al 97% para ambas muestras, la cual es similar a la obtenida en la síntesis tradicional de MCM-41 con TEOS y casi igual que a la reportada anteriormente en el grupo Catálisis Ambiental por Gallego.

Al momento de escalar la síntesis del material mesoporoso MCM-41, se evaluó el efecto de la velocidad de agitación, usando la ecuación de conservación de la energía de disipación de mezcla, el tiempo de proceso, aumentando el tiempo de mezclado al aumentar la escala, la

relación molar del surfactante/SiO₂ (0.7, 0.5 y 0.3) y, utilizando otro surfactante. Todas estas variaciones se aplicaron en una escala 5 veces mayor a la de referencia, y a la de 10 veces mayor solo se aplicó la ecuación de energía de disipación de mezcla. Para ninguno de los cambios y variaciones se obtuvo un resultado satisfactorio en la actividad catalítica del material en la reacción de nopol, ya que no se obtuvo conversión del β-pineno hacia nopol y las muestras analizadas por DRX no presentaron los picos característicos de la MCM-41.

Esto nos permite concluir que el escalado de la síntesis de MCM-41 no es tan simple, como en la síntesis tradicional usando TEOS, reportada en el grupo Catálisis Ambiental, estableciendo así una desventaja respecto a la síntesis tradicional y convirtiendo esta última en la principal, bajo condiciones moderadas.

8. RECOMENDACIONES

Se plantea a futuro un procedimiento que fue llevado a cabo a condiciones ambientales [27] y que podría arrojar un resultado exitoso en el escalado de la síntesis de MCM-41 usando silicato de sodio, que es el objetivo principal del actual proyecto.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. G. Ertl y col. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2008, pág. 4270. ISBN: 9783527610044. DOI: 10.1002/9783527610044.
2. Gallego-Villada, L. A. (2020). Efecto de las características de las materias primas nacionales en la eficiencia de la producción de nopol. Master Thesis., 200. Retrieved from <http://bibliotecadigital.udea.edu.co/dspace/handle/10495/13906>
3. N. Rahmat, A.Z. Abdullah y A.R. Mohamed. «A Review: Mesoporous Spherical Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production». En: *American Journal of Applied Sciences* 7.12 (2010), págs. 1579-1586. DOI: 10.3844/ajassp.2010.1579.1586.
4. A. D. McNaught y A. Wilkinson. «Compendium of Chemical Terminology». En: *IUPAC* (2012), pág. 1670. URL: <http://old.iupac.org/publications/books/author/mcnaught.html>
5. Alexandra Ximena Cahuana. *Silice: El aliado oculto y estratégico para el desarrollo empresarial de la industria nacional*. Inf. téc. Universidad Militar Nueva Granada, 2014, pág. 16. URL: <https://repository.unimilitar.edu.co/handle/10654/12499>.
6. Alexandra Ximena Cahuana. *Silice: El aliado oculto y estratégico para el desarrollo empresarial de la industria nacional*. Inf. téc. Universidad Militar Nueva Granada, 2014, pág. 16. URL: <https://repository.unimilitar.edu.co/handle/10654/12499>.
7. Manufacturas Silíceas S.A.S. *SILICATO DE SODIO*. 2018. URL: <http://www.siliceas.com/> (visitado 12-10-2018).
8. J. S. Beck y col. «A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates». En: *Journal of the American Chemical Society* 114.27 (1992), págs. 10834-10843. ISSN: 15205126. DOI: 10.1021/ja00053a020.
9. Meléndez-Ortiz, Héctor Iván, Mercado-Silva, Alfonso, García-Cerda, Luis Alfonso, Castruita, Griselda, & Perera-Mercado, Yibrán Argenis. (2013). Hydrothermal

- Synthesis of Mesoporous Silica MCM-41 Using Commercial Sodium Silicate. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 57(2), 73-79. Recuperado en 23 de julio de 2021, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-249X2013000200001&lng=es&tlng=en.
10. H. Sepehrian y col. «Non-thermal synthesis of mesoporous zirconium silicate and its characterization». En: *Journal of the Iranian Chemical Society* 3.3 (2006), págs. 253-257. ISSN: 17352428. DOI: 10.1007/BF03247216.
 11. C. T. Kresge y col. «Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism». En: *Nature* 359.6397 (1992), págs. 710-712. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/359710a0.
 12. M^a Dolores Esquivel Merino. «Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos». Tesis doctoral. Universidad de Córdoba, 2011. ISBN: 9788469447673. URL: <https://helvia.uco.es/xmlui/bitstream/handle/10396/5222/9788469447673.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
 13. Calvin H. Bartholomew y Robert J. Farrauto. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. 2nd. 1997, págs. 1-966. ISBN: 9780471730071. DOI: 10.1002/9780471730071.
 14. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397), 710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>
 15. Anaya-Durand, A., & Pedroza-Flores, H. (2008). Scale-up: Escalamiento, el arte de la ingeniería química. *Ciencia Ed. (IMIQ)*, 23(1), 31–39.
 16. Anaya-Durand, A., Gutiérrez, D. 1999. Utilización de la información experimental para su adecuación en el diseño de equipo de proceso. *Rev. IMIQ*. 5(6):10-19.
 17. Laird, T. (2010). How to minimise scale-up difficulties. *Chemical Industry Digest, July*, 51–56.
 18. E.L. Paul, Y.A. Atiemo-Obeng and S.M.Kresta, *Handbook of Industrial Mixing*, Wiley-Interscience, 2004
 19. Jadhav, S. V., Jinka, K. M., & Bajaj, H. C. (2010). *Synthesis of nopol via Prins condensation of β -pinene and paraformaldehyde catalyzed by sulfated zirconia. Applied Catalysis A: General*, 390(1-2), 158–165. doi:10.1016/j.apcata.2010.10.005
 20. Liliana M. Cáceres. «Implementación de herramientas de gestión de calidad para el estudio del efecto del solvente en la obtención de terpineol por hidratación catalítica del limoneno». Tesis doct. Tecnológica Nacional, 2014. URL: <http://ria.utn.edu.ar/xmlui/handle/20.500.12272/1487?show=full>.
 21. Casas-Orozco, D., Alarcón, E., Carrero, C. A., Venegas, J. M., McDermott, W., Klosterman, E., Villa, A.-L. (2017). Influence of Tin Loading and Pore Size of Sn/MCM-41 Catalysts on the Synthesis of Nopol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(23), 6590–6598. doi:10.1021/acs.iecr.7b00789
 22. Calvin H. Bartholomew y Robert J. Farrauto. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. 2nd. 1997, págs. 1-966. ISBN: 9780471730071. DOI: 10.1002/9780471730071.
 23. Fu, P., Yang, T., Feng, J., & Yang, H. (2015). Synthesis of mesoporous silica MCM-41 using sodium silicate derived from copper ore tailings with an alkaline molted-salt

- method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 338–343. doi:10.1016/j.jiec.2015.04.012
24. Meléndez-Ortiz, Héctor Iván, Mercado-Silva, Alfonso, García-Cerda, Luis Alfonso, Castruita, Griselda, & Perera-Mercado, Yibrán Argenis. (2013). Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Silica MCM-41 Using Commercial Sodium Silicate. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 57(2), 73-79. Recuperado en 23 de julio de 2021, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-249X2013000200001&lng=es&tlng=en.
 25. Ryoo, R., & Kim, J. M. (1995). Structural order in MCM-41 controlled by shifting silicate polymerization equilibrium. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (7), 711. doi:10.1039/c39950000711
 26. Vyshegorodtseva, E. V., Larichev, Y. V., & Mamontov, G. V. (2019). The influence of CTAB/Si ratio on the textural properties of MCM-41 prepared from sodium silicate. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. doi:10.1007/s10971-019-05034-y
 27. Siriluk, C., & Yuttapong, S. (2005). Structure of Mesoporous MCM-41 Prepared from Rice Husk Ash. *Symposium A Quarterly Journal In Modern Foreign Literatures*, May, 23–27.