

La funcionalización de las sílicas mesoporosas se realizó con el grupo mercaptopropil por rutas in-situ (co-condensación) y post-síntesis (grafting). Posteriormente el material debió ser oxidado para obtener el grupo propil-acidosulfónico en la estructura de sílica.

Como sistema de estudio se seleccionó la síntesis de acetato de n-butilo a partir de la esterificación de ácido acético con n-butanol, debido a su importancia comercial como solvente y su creciente mercado por la sustitución de solventes orgánicos volátiles. Como punto de referencia se tomó la resina comercial Amberlyst-15, que actúa como catalizador en la síntesis de acetato de n-butilo, la cual a temperaturas superiores a 120°C pierde su actividad catalítica. Este último inconveniente hace necesario realizar la síntesis de acetato de n-butilo por destilación reactiva a presión de vacío.

La propuesta aquí mostrada consiste en sintetizar, caracterizar y evaluar catalizadores con propiedades térmicas mejoradas, que además presenten actividad catalítica comparable con la resina comercial Amberlyst-15, de tal manera que permita realizar este proceso a presión atmosférica. En términos económicos el cambio tecnológico implica un aumento en la rentabilidad del proceso del 9% como lo muestra en la comparación económica a partir de la optimización MINLP de los dos esquemas tecnológicos aquí evaluados.

Entre las sílicas mesoporosas funcionalizadas que se sintetizaron en este trabajo, la ruta de co-condensación generó los mayores rendimientos de funcionalización, pero estos materiales presentaron menor estabilidad térmica y estructural que los obtenidos por la ruta grafting.

Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados por las técnicas de Difracción de Rayos X (XRD), Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), que permitieron identificar el grado de ordenamiento estructural de los materiales, la eficiencia de la funcionalización y la oxidación, al igual que permitieron determinar la morfología para cada material sintetizado.

Las pruebas de actividad catalítica revelaron que todos los materiales funcionales sintetizados son catalíticamente activos para la síntesis de acetato de n-butilo, a partir de la esterificación de ácido acético con n-butanol. Además la mayor actividad catalítica fue exhibida por los materiales sintetizados por la ruta de co-condensación; mientras que los materiales funcionalizados por la ruta grafting generaron mayores grados de conversión que la resina comercial Ambelyst-15 para altos tiempos de reacción. Lo que confirmó la mayor estabilidad térmica y estructural de estos materiales.

Los tres parámetros de comparación utilizados para seleccionar el material más adecuado para realizar las pruebas catalíticas en la torre de destilación reactiva, fueron: (i) estabilidad térmica y estructural, (ii) actividad catalítica y (iii) relación numérica entre actividad catalítica/rendimiento de la funcionalización. Este análisis llevó a establecer que el material más conveniente para evaluar en la torre de destilación reactiva es el SBA-15 funcionalizado por la ruta grafting, pero también fue evidente un gran desempeño para el MCM-41 funcionalizado por la misma ruta. Lo que estableció que estos dos materiales son promisorios para la síntesis de acetato de n-butilo por esta tecnología.

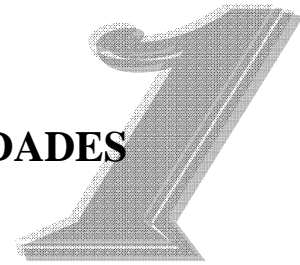
A partir del análisis de la estática fue posible determinar la configuración de la torre de destilación reactiva más adecuada para la síntesis de acetato de n-butilo a partir de la esterificación de ácido acético con n-butanol. Esto permitió realizar las simulaciones de los procesos a presión de vacío y atmosférica, en el software comercial ASPEN PLUS, para las condiciones de la torre disponible en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

Las simulaciones realizadas para el proceso de destilación reactiva, muestran además del aumento en la productividad, que para realizar las pruebas en la columna de destilación reactiva es necesario utilizar una gran cantidad de catalizador. Esto representa una importante inversión de capital y tiempo para la síntesis del catalizador, motivo por el cual no se realizaron dichas pruebas. Pero queda claro que este primer trabajo, es un avance significativo en el diseño de catalizadores con propiedades térmicas mejoradas que permitan extender hacia otros procesos de química fina su síntesis por destilación reactiva. Así pues queda abierto el camino para realizar una serie de investigaciones a partir del trabajo aquí realizado.

PRIMERA PARTE

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE SÍLICAS MESOPOROSAS NANOESTRUCTURADAS FUNCIONALIZADAS CON LA ESTRUCTURA ACIDOSULFÓNICA

ANTECEDENTES Y GENERALIDADES



1.1 Introducción

En las últimas décadas, la nanociencia y la nanotecnología se han convertido en temas de investigación y desarrollo de materiales. Para contextualizar los dos términos anteriores, se citan las definiciones publicadas por la National Nanotechnology Initiative de los Estados Unidos y por G. Cao en su libro Nanostructures & Nanomaterials: “La Nanociencia implica investigar para descubrir nuevos comportamientos en las propiedades de los materiales con dimensiones de nanoescala, que en términos generales varía entre 1 y 100 nanómetros [1], (Figura 1)” y “La Nanotecnología es el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales; así como el entendimiento fundamental de las relaciones existentes entre las propiedades físicas y los fenómenos exhibidos en relación con la dimensión de los materiales”[2].

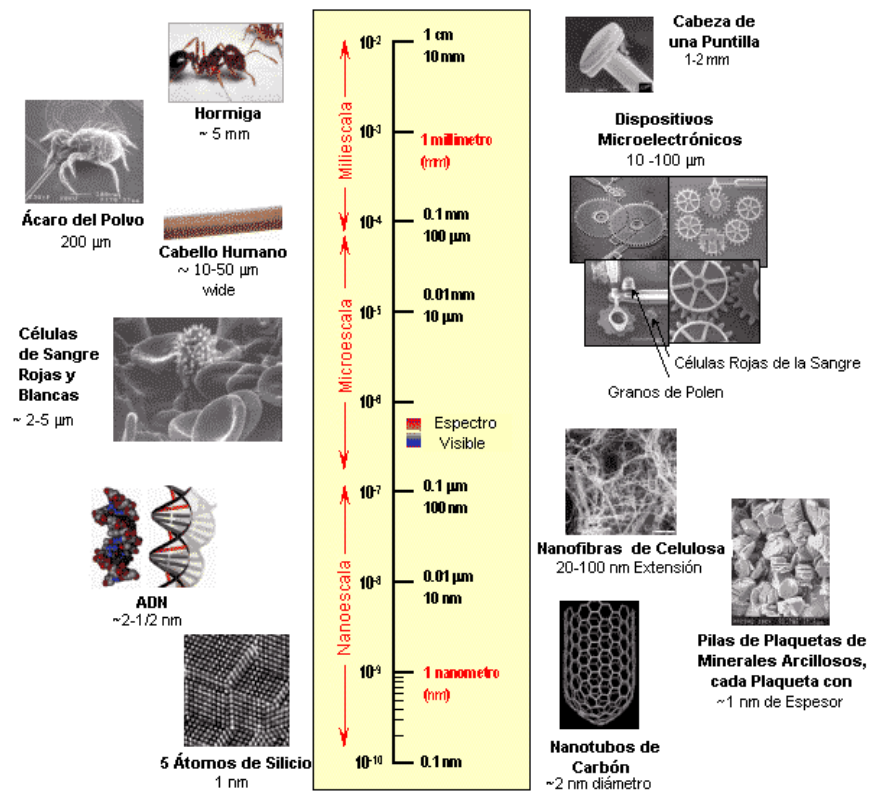


Figura 1. Escala de trabajo de la Nanotecnología [2]

Los productos de la nanotecnología tienen un rango extremadamente amplio de aplicaciones potenciales en áreas como óptica, electrónica, biología, medicina, farmacología y cosmetología; además, específicamente en la industria química son usualmente utilizados como catalizadores, adsorbentes y sensores. Esta gran diversidad hace necesaria la contribución de equipos interdisciplinarios de físicos, químicos, expertos en materiales, ingenieros, biólogos, farmacólogos y otros, para trabajar conjuntamente en *(i)* la síntesis y tratamiento de nanomateriales y nanoestructuras, *(ii)* el entendimiento de las propiedades fisicoquímicas relacionadas con la escala nanométrica, *(iii)* la fabricación de nanodispositivos o dispositivos con nanomateriales formando bloques de construcción y *(iv)* el diseño y construcción de nuevas herramientas para la caracterización de nanoestructuras y nanomateriales.

Un avance destacado de la nanotecnología y que específicamente concierne a este trabajo como objeto de estudio, son los materiales porosos, ampliamente usados como adsorbentes, catalizadores y soporte de catalizadores, así como también en cromatografía debido a su alta área superficial, gran volumen de poros y composición modificable de la superficie. La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ha clasificado en tres clases los materiales porosos a partir del tamaño de poro predominante [3]: *(i)* microporosos, que tienen tamaño de poro inferior a 2.0 nm, *(ii)* macroporosos, con tamaño de poro que exceden los 50.0 nm y *(iii)* mesoporosos, donde el tamaño de poro es intermedio entre 2.0 y 50.0 nm. Pero esta definición entra en conflicto con la definición más amplia de nanomateriales, descrita anteriormente. El término de “nanoporos” habitualmente se refiere a la clase de materiales porosos con diámetros de poros entre 1 y 100 nm. Se nota entonces que los materiales nanoporosos actualmente abarcan algunos materiales micro y macroporoso, así como todos los materiales mesoporosos [4].

Entre los materiales microporosos más ampliamente difundidos están las zeolitas que tienen tamaños de poro en el intervalo de 0.2 – 1.0 nm, estos materiales proveen excelentes propiedades catalíticas en virtud de su red cristalina de aluminosilicatos. Sin embargo, aunque su estabilidad con la temperatura, selectividad por tamaño y forma son altas, sus aplicaciones son limitadas debido al tamaño de poro relativamente pequeño. Por este motivo, existe una persistente demanda para desarrollar materiales de mayor tamaño de poro y con estructuras de poro bien definidas.

Los primeros avances en la síntesis de materiales mesoporosos fueron realizados por los investigadores de la Toyota y Mobil, quienes descubrieron las primeras familias de tamices moleculares mesoporosos altamente ordenados, conocidos como FSM [5] y M41S [6, 7] respectivamente, con tamaños de poro en el intervalo de 2-10 nm; estos últimos han sido los más difundidos en la literatura. Estos materiales son sintetizados a partir de grandes cadenas de surfactantes catiónicos, que durante la síntesis hidrotérmica sol-gel actúan como plantillas (template) o agentes formadores de poro [8]. Dependiendo de los materiales utilizados y variando las condiciones de síntesis se pueden obtener diferentes tamaños de poro, tipos de estructura ordenada y morfología de partícula de óxido de silicio. Las tres fases generadas por estos materiales son, (i) la hexagonal “tipo panal de abeja”, típica para los MCM-41, SBA-15 y HMS (Figura 2.a); la cúbica (Figura 2.b) característica del MCM-48; y la laminar (Figura 2.c) que es inestable, se presenta en el MCM-50.

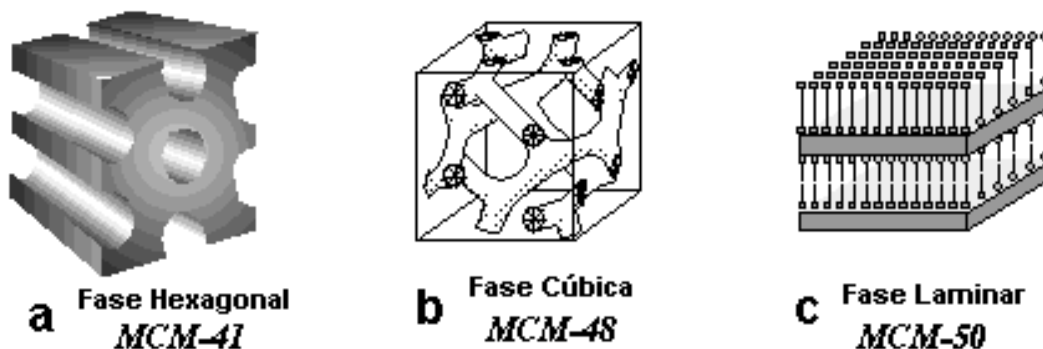


Figura 2. Fases de los materiales estructurados mesoporosas.

Las sílicas mesoestructuradas pueden ser funcionalizadas mediante la incorporación de grupos orgánicos en su superficie; por tanto, estos materiales tienen gran potencial para actuar como soporte y es posible que exhiban propiedades mejoradas en comparación con las sílicas amorfas. De hecho, la heterogenización de las especies activas en materiales mesoporosos ha sido un área de investigación de gran interés en el campo de la catálisis durante los últimos años [9]. En este sentido, las siguientes secciones describen brevemente el estado del arte de la funcionalización de especies activas en materiales estructurados mesoporosos sintetizados por la vía sol-gel, así como también se presentan aspectos fundamentales involucrados durante el proceso de formación de las fases y del respectivo tamaño de poro de las sílicas mesoporosas.

1.2 El Proceso Sol-Gel

Antes de hacer una descripción general del proceso sol-gel es necesario precisar algunas definiciones de las estructuras involucradas en las etapas del proceso. “Coloide” son las partículas sólidas con diámetros entre 1-100 nm, donde la fuerza gravitacional es despreciable y las únicas interacciones son dominadas por las fuerzas de corto rango. El “sol” es la dispersión de partículas coloidales en un líquido. Un “gel” es una red rígida porosa interconectada por cadenas poliméricas cuya longitud media es mayor que un micrómetro. El término gel abarca una diversidad de combinaciones de sustancias que pueden ser clasificadas en cuatro categorías [8]: (i) estructuras laminares bien ordenadas; (ii) redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas; (iii) redes poliméricas formadas por agregación física, predominantemente desordenadas y (iv) estructuras particulares desordenadas. En términos generales se puede decir que el proceso sol-gel envuelve la transición desde un sistema líquido, un sol (principalmente coloidal), a una fase sólida, gel. Los materiales de partida usados en la preparación del sol son normalmente sales metálicas inorgánicas o componentes organometálicos como los alcóxidos de metales. En el proceso típico sol-gel, el precursor está sujeto a una serie de reacciones de hidrólisis y polimerización para formar una suspensión coloidal o sol. Cuando se envejece el sol se forma un gel húmedo y con el posterior secado y tratamiento térmico dicho gel es convertido en una cerámica densa o en partículas de cristal. Según lo anterior el proceso sol-gel puede dividirse en 5 pasos: (i) hidrólisis, (ii) gelificación, (iii) envejecido, (iv) secado y (v) densificación (Figura 3).

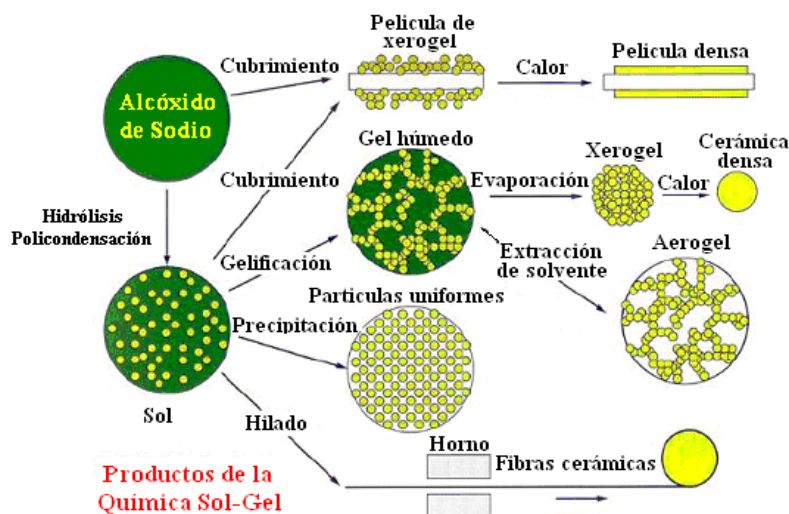


Figura 3. Proceso sol-gel y sus productos. [10]

1.3 Química del Proceso Sol-Gel

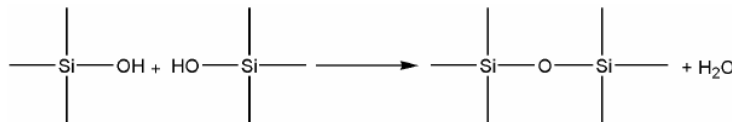
Los materiales porosos homogéneos con base silicio pueden ser producidos con facilidad a partir del proceso sol-gel, utilizando como precursores tanto sales inorgánicas como alcóxidos de silicio orgánicos. A continuación se describen estas dos rutas de síntesis química para la producción de óxidos de silicio.

1.3.1 Precursores de Sales Inorgánicas

Las sales metálicas preferidas para la formación de geles son las que pueden ser fácilmente convertidas a la forma óxido por descomposición térmica u oxidativa. Entre los precursores inorgánicos disponibles para la síntesis de óxidos de silicio, dos de los más importantes son los silicatos de sodio y potasio [11]. Este proceso involucra dos tipos de reacciones químicas: 1) los silicatos son hidrolizados bajo condiciones ácidas hasta el ácido silícico, Si(OH)_4 (Reacción 1) y 2) con los silicatos hidrolizados ocurre la condensación polimérica hacia el respectivo óxido de silicio (Reacción 2) [12].



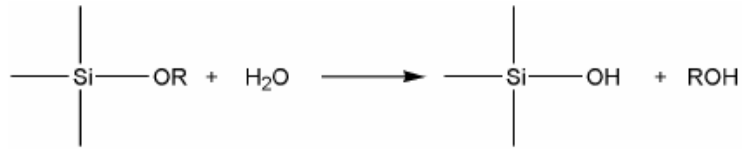
Reacción 1. Hidrólisis de Silicatos hacia ácido Orto-Silícico, bajo condiciones ácidas.



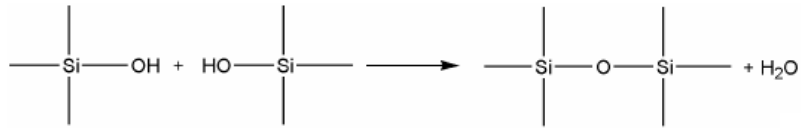
Reacción 2. Condensación de los Silanos.

1.3.2 Precursores de Alcóxido

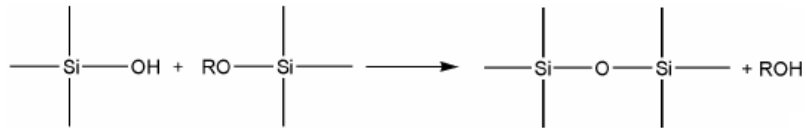
Un método alternativo en la síntesis de sílica gel involucra las reacciones de hidrólisis y condensación de tetraalcoxisilanos en presencia de agua y un catalizador apropiado. En primer lugar, los ácidos silícicos son producidos mediante la hidrólisis de los alcoxisilanos (Reacción 3). Entonces, cada uno de los ácidos silícicos sufre auto-condensación (Reacción 4), o condensación con un alcóxido (Reacción 5). Los precursores de alcóxido de silicio más comúnmente usados en la preparación de sílica gel, son el Tetraetilortosilicato (TEOS) y el Tetrametilortosilicato (TMOS), debido a su controlabilidad en la cinética de la reacción química.



Reacción 3. Hidrólisis de Tetraalcoxisilanos en Presencia de Agua y un Catalizador.



Reacción 4. Autocondensación de Tetraalcoxisilanos Hidrolizados



Reacción 5. Condensación de Tetraalcoxisilanos con el Respectivo Silano Hidrolizado.

Los subproductos muestran que a partir de los precursores inorgánicos se producen materiales impuros debido a la presencia de sales como NaCl o KCl, difíciles de remover desde las sílicas. Por otro lado, la reacción de gelación con alcóxidos produce solamente alcohol y agua, que pueden ser retirados fácilmente por un simple secado. Es por esto que los alcóxidos son los precursores preferidos para la producción de sílicas gel porosas con un alto grado de pureza.

La porosidad de las sílicas preparadas por estos métodos se ven fuertemente afectadas por la composición y tipo del precursor de silicio, temperatura, pH, tiempo de gelación, condiciones de envejecido y secado. Pero, de todas las variables anteriores el pH y las condiciones de secado son las más importantes y que requieren mayor cuidado durante el proceso de síntesis. La catálisis ácida generalmente produce geles débilmente entrecruzados, que pueden compactarse fácilmente durante el proceso de secado, produciendo estructuras de baja porosidad; es decir, xerogeles microporosos con tamaños de poro menores a 2 nm. Bajo esta condición (catálisis ácida) los silicatos tienen una solubilidad baja, por lo que la formación y agregación de partículas ocurren simultáneamente, llevando a redes estructurales de partículas pequeñas (Figura 4.a). Bajo condiciones de síntesis básica para los soles de sílica, la polimerización procede por

condensación nucleofílica de monómeros debido a que para altos valores de pH las partículas de sílice condensadas son cargadas negativamente y por consiguiente se rechazan entre sí. A medida que es aumentado el pH la solubilidad se ve incrementada y el crecimiento ocurre típicamente a través de la maduración de Ostwald. Es decir, el crecimiento tiene lugar por la adición preferencial de monómeros sobre las partículas condensadas, permitiéndoles formar agregados y redes más grandes (Figura 4.b). Después del secado se pueden obtener xerogeles mesoporosos con partículas que también podrían ser microporosas (Figura 4.secas). Como la solubilidad aumenta con la temperatura, partículas más grandes se pueden formar a mayores temperaturas (Figura 4.c). Por último, en la síntesis de la sílica gel, a condiciones de alta solubilidad, permite al armazón resistir la compresión por fuerzas capilares durante el secado. Además, dependiendo de los requerimientos y los posibles usos de las sílicas, se pueden preparar con variadas morfologías como son: partículas [13], monolitos [14], fibras [15] películas delgadas [16] y membranas [17].

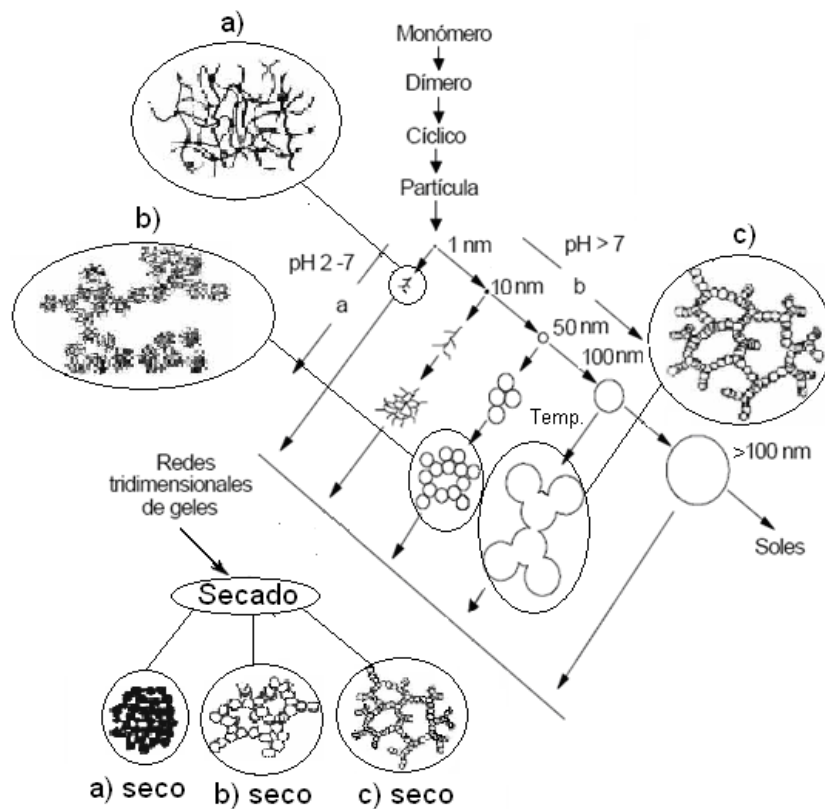


Figura 4. Esquema de la estructura de geles húmedos y secos, según las condiciones de preparación: a) Catálisis ácida, b) Catálisis básica, c) Después de envejecido a condiciones de alta solubilidad

1.4 Sílicas Mesoporosas Nanoestructuradas

El prefijo griego *Meso*, que significa "entre", ha sido adoptado por la IUPAC para definir los materiales porosos con tamaños de poro entre 2 y 50 nm, como ya se indicó en la introducción del capítulo. Los mesoporos se pueden encontrar en aerogeles y en los pilares de capas de arcillas, que presentan sistemas de poros desordenados con una amplia distribución de tamaño de poro. Por su parte, los materiales microporosos son una clase más conocida, representada en gran medida por las zeolitas, de amplia aplicación en la industria química, debido a las características propias de su red inorgánica cristalina. Pero así como las zeolitas han sido utilizadas en muchas aplicaciones comerciales importantes en las que se requiere la existencia de un sistema microporoso, de igual forma, la industria química ha demandado permanentemente materiales estructurados mesoporosos debido a los usos potenciales que estos materiales pueden tener como catalizadores en procesos de cracking de hidrocarburos pesados y en la conversión catalítica de moléculas grandes, al igual que en aplicaciones como medios de separación o como soportes de moléculas voluminosas en materiales avanzados. Es por esto que el diseño y la síntesis de materiales orgánicos, inorgánicos y poliméricos con estructura de poro controlada, son un campo académico importante y una constante exigencia industrial.

El principal avance en la síntesis de materiales mesoporosos estructurados fue realizado por Kresge et-al en 1992 [7], con el descubrimiento de la familia de los MCM (Mobil Composition of Matter), una serie de silicatos y aluminosilicatos mesoporosos sólidos periódicos con morfologías y tamaños de poro bien definidos, entre 2-10 nm. En la síntesis de estos materiales porosos altamente ordenados, así como en el caso de las zeolitas, también se utilizan agentes controladores de la estructura, más conocidos como plantillas, con la diferencia que los científicos de la Mobil emplearon moléculas de surfactantes con grandes cadenas carbonadas como plantillas. Los surfactantes son moléculas bifuncionales que contienen grupos hidrofílicos e hidrofóbicos [18] y como resultado de su naturaleza ambifílica pueden asociarse en arreglos supramoleculares. Este método de síntesis que usa surfactantes como agentes controladores de la estructura porosa es una estrategia que genera materiales de alta área superficial (alrededor de 1000 m²/g), con tamaño de poro ajustable (2-10 nm) y de distribución uniforme, además son materiales de gran estabilidad estructural.

El proceso de síntesis involucra dos pasos conceptualmente simples, el primero es la formación de la mesofase surfactante/óxido inorgánico; el segundo es la remoción de las moléculas de surfactante desde la mesoestructura después de la formación de la estructura del óxido metálico. Pero debe entenderse que la cinética real es mucho más compleja que esto. En el proceso de síntesis, una gran cantidad de parámetros puede afectar la formación de la mesofase, entre los más importantes está el tipo de solvente, temperatura, pH, tiempo de envejecido, proporción inicial: precursor/agua/catalizador, entre otros. Respecto a la proporción inicial de esta última variable, la concentración de las moléculas de surfactante es el factor clave para determinar la magnitud de formación de micelas (micelización), así como la forma y la agregación de micelas en los cristales líquidos. Cuando la concentración de surfactante es muy baja, estas moléculas se distribuyen individualmente en la solución. Con un ligero aumento en la concentración que sobrepase la así llamada “concentración crítica de la micela”, las moléculas de surfactante forman pequeños agregados esféricos conocidos como micelas que a mayores concentraciones pueden crecer para formar agregaciones cilíndricas alargadas. Si la concentración aumenta aún más, se forman fases de cristal-líquido (LC). Inicialmente, ocurren agregaciones de micelas con crecimiento unidimensional semejante a un canal cilíndrico, pero en donde su estructura interna hexagonal es formada por series de paquetes cerrados de LC. Con un posterior aumento en la concentración de surfactante se forman fases cúbicas bicontinuas de LC, seguidas por fases laminares de LC y arreglos de poros aleatorios, a muy altas concentraciones, en algunos sistemas pueden existir fases inversas, es decir, el agua es solubilizada al interior de la micela y los grupos de cabeza apuntan hacia el centro de la misma (Figura 5).[19]

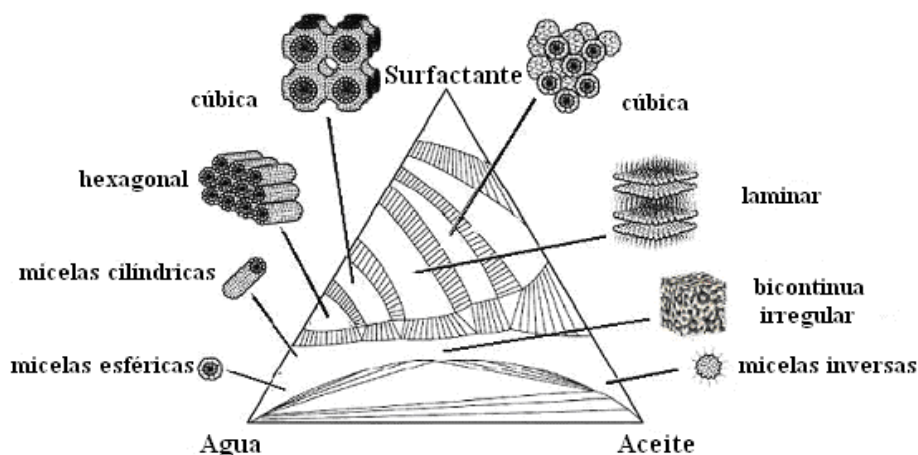


Figura 5. Diagrama de fases de una mezcla: surfactante-agua-aceite [20]

Aunque varios mecanismos han sido propuestos para explicar la formación de las mesofases durante el proceso sol-gel utilizando surfactante como agente controlador de estructura, estos difieren ligeramente entre sí; de estos mecanismos el de "plantilla de cristal líquido" (LCT, liquid-crystal templating) sugerido por Beck et-al incluye muchos de los mecanismos propuestos [6, 7]. En la teoría LCT, se han propuesto dos posibles caminos. En el primero, la fase de cristal-líquido está intacta antes de que las especies del silicato sean agregadas, las cuales condensan alrededor de los agregados preformados. En el segundo, conocido como auto-ensamble cooperativo, los aniones silíceos cargados negativamente participan en el proceso de formación de la mesoestructura ordenada, en otras palabras, la adición de silicato resulta en el ordenamiento de la micela de surfactante encapsulada en la sílica. Estos mecanismos se ilustran en la Figura 6.

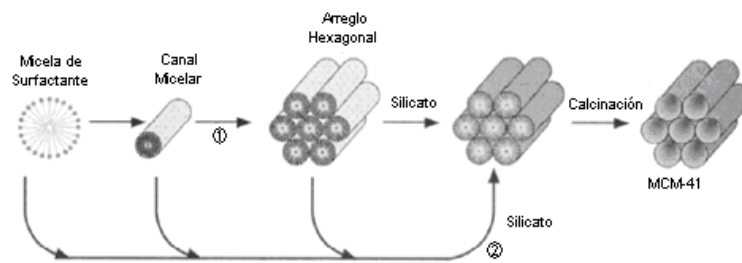


Figura 6. Mecanismos posibles para la formación de MCM-41:
 (1) fase iniciada de cristal-liquido y (2) Silicato iniciada por un anión[7]

Una gran variedad de moléculas que actúan como agentes controladores la estructura porosa con diferente tamaño, forma, funcionalidad y carga han demostrado que funcionan efectivamente. Estas moléculas pueden ser surfactantes iónicos o neutros, además de no-surfactantes, como muestra la siguiente clasificación:

1.4.1 Surfactantes Iónicos

De acuerdo con la tecnología de la Mobil, los surfactantes iónicos de grandes cadenas carbonadas minimizan su energía en soluciones debido a los agrupamientos en micelas [7]. Durante la formación de micelas en arreglos hexagonales, los grupos de cabeza cargados (grupos hidrofílicos) se orientan hacia la solución y las cadenas carbonadas (grupos hidrofóbicos) apuntan hacia el centro de las micelas. Esta formación y su crecimiento continuo en forma de vara cilíndrica dependen fuertemente de la longitud de cadena alquílica, concentración, naturaleza de la contraparte iónica del halógeno y la temperatura. En este sentido los surfactantes iónicos se dividen en dos clases:

1.4.1.1 Surfactantes Catiónicos

El grupo hidrofílico contiene una carga positiva [21], entre estos se puede encontrar las sales de alquilamonio ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NX$, $n = 6$ (no genera mesofase), 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22; $X = OH, Cl, Br, HSO_4$; y $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N$, $n = 12, 14, 16, 18$), surfactantes gemini [22] ($C_mH_{2m+1}(CH_3)_2N-C_sH_{2s}-N(CH_3)_2C_mH_{2m+1}Br_2$, $m = 16, s = 2 - 12$), sales de cetiltilpiperidina ($C_{16}H_{33}N(C_2H_5)(C_5H_{10})^+$); y sales bicadena (dialquildimetilamonio).

1.4.1.2 Surfactantes Aniónicos

El grupo final del grupo hidrofílico contiene una carga negativa [22], como son: sulfatos ($C_nH_{2n+1}OSO_3^-$ ($n = 12, 14, 16, 18$), sulfonatos ($C_{16}H_{33}SO_3H$ y $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-Na$), fosfatos ($C_{12}H_{25}OPO_3H_2$, $C_{14}H_{29}OPO_3K$), y ácidos carboxílicos ($C_{17}H_{35}COOH$ y $C_{14}H_{29}COOH$).

La vía de síntesis de estructuras mesoporosas con surfactantes iónicos como agentes controladores de la estructura, o plantillas, se basa en el agrupamiento de las cargas iónicas de los surfactantes (S^+ o S^-) para organizar el armazón inorgánico desde los precursores de óxidos inorgánicos cargados (I^+ o I^-). Estas plantillas generalmente están unidas por interacciones electrostáticas con la red inorgánica cargada, por lo tanto, desde este sistema fuertemente enlazado (por ejemplo, S^+I^-), la plantilla es retirada por un proceso lento de calcinación o por una reacción de intercambio iónico con una solución del donador iónico.

1.4.2 Surfactantes no-Iónicos

En los surfactantes no-iónicos el grupo final hidrofílico no está cargado, ejemplos de estos incluyen las aminas primarias [23] ($C_nH_{2n+1}NH_2$) y el poli(óxido de oxietileno) [24]. Los materiales mesoporosos preparados en presencia de plantillas de surfactantes neutros presentan mejor estabilidad térmica y química [23]. Para el caso de las aminas primarias que actúan como las plantillas (con longitudes de cadenas carbonadas de C_8 a C_{18}), el tamaño del poro de las sílicas mesoporosas finales (llamados HMS, hexagonal mesoporous) puede ajustarse cambiando la longitud de la cadena hidrofóbica de aminas. El mecanismo de LCT ya no describe la formación de las mesofases para el caso de plantillas surfactantes neutras, debido a la ausencia de interacciones electrostáticas. De hecho, los surfactantes neutros tienen una mayor tendencia a la formación de aglomeraciones en solución [25].

El mecanismo sugerido para la formación de la mesofase se basa en estas aglomeraciones de las moléculas de surfactantes, donde el silicato neutro podría actuar con agregados micelares a través de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las especies de silicato hidrolizado y los grupos de cabeza del surfactante polar. Como resultado, la estructura del armazón presenta paredes de silicato de mayor espesor (entre 1.7-3.0 nm), debido a la ausencia de fuerzas electrostáticas o efectos de carga recíprocos entre las especies; es por esto, que tienen mayor estabilidad térmica e hidrotérmica en comparación con los materiales M41S. Sin embargo, los materiales del tipo HMS exhiben un ordenamiento hexagonal de corto rango, además el alto costo y la toxicidad de las aminas también limitan su uso en la producción a gran escala [23]. En este sentido los surfactantes de óxidos de polietileno (PEO, $C_{11-15}EO_{9-30}$), son una alternativa conveniente para la sustitución de las aminas primarias. Los PEO han demostrado ser no-tóxicos, de bajo costo y biodegradable [26]. Sin embargo, los materiales preparados a partir de plantillas de PEO (llamados MSU) presentan estructuras de canales con ordenamiento de corto rango, inferiores aún a los HMS. Una familia de sílicas mesoporosas altamente ordenadas, con tamaños de poro entre 2-30 nm y con grandes valores de espesor de pared, entre 3.1-6.4 nm se han sintetizado usando surfactantes oligoméricos de alquil PEO en un medio fuertemente ácido [27]. El uso de copolímeros tribloque como agentes controladores de la estructura generan otra familia importante de materiales mesoporosos con un amplio rango de tamaños de poro (5-30 nm), los SBA-15 (Santa Barbara No 15) preparados por Zhao et-al [28], también con estructura de poro hexagonal y que en general presentan una estrecha distribución del tamaño de poro.

Lo indicado hasta aquí muestra que los surfactantes cargados usualmente exhiben estructuras hexagonales de poro ordenadas, mientras que los materiales obtenidos con surfactantes neutros algunas veces carecen de ordenamiento de canales de largo rango. Además, el espesor de la pared que afecta la estabilidad térmica del material, se controla con la carga del surfactante y el mecanismo de la formación. En este sentido, los materiales preparados con surfactantes neutros generalmente exhiben un espesor de pared mayor y además una estabilidad térmica más alta que los obtenidos con surfactantes iónicos, debido a la ausencia de efectos electrostáticos o de carga recíprocas entre las especies.