

## Aluminosilicatos mesoporosos obtenidos utilizando tritón X. - Síntesis, caracterización textural y esquema de formación sobre micelas de diferentes tamaños -

E. Alexis Hidrobo<sup>1\*</sup>, Jaime Retuert<sup>2</sup>, Paulo Araya<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Colegio de Ciencias e Ingeniería - El Politécnico, Universidad San Francisco de Quito  
Diego de Robles y Vía Interoceánica, Quito, Ecuador*

<sup>2</sup>*Centro para la Investigación Multidisciplinaria Avanzada en Ciencia de los Materiales (CIMAT) y  
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile  
Beaucheff 861, Santiago, Chile*

\*Autor principal/Corresponding author, e-mail: [ahidrobo@usfq.edu.ec](mailto:ahidrobo@usfq.edu.ec)

Editado por/Edited by: C. Zambrano, Ph.D.

Recibido/Received: 02/15/2010. Aceptado/Accepted: 03/20/2010.

Publicado en línea/Published on Web: 05/21/2010. Impreso/Printed: 06/01/2010.

### Abstract

This work presents the preparation of mesoporous aluminum silicates from condensation of xerogel obtained from Tetraethyl orthosilicate (TEOS) and other aluminum precursors from various sources. The reagents used were aluminum nitrate (NAN) as inorganic source and the inorganic-alkoxide, Aluminum tris-secbutylate (TBA) as organometallic source. The length of the alkyl chain was evaluated in regards to its influence upon the surface area and in the generation of mesopores in the materials. Additionally, the former parameters were studied to determine their effect on the hydrothermal stability of the aluminosilicates.

**Keywords.** Aluminosilicates, mesoporous, surfactant, hydrothermal stability.

### Resumen

Este trabajo presenta la obtención de aluminosilicatos mesoporosos generados mediante condensación de xerogel a partir de alcóxido de silicio (TEOS) y precursores de aluminio de diversas fuentes. Se usaron nitrato de aluminio (NAN), como fuente inorgánica y el alcóxido, tris-sec-butilato de aluminio (TBA) como fuente órgano-metálica. Se analizó la importancia del tamaño de cadena de alquilo en el surfactante (Tritón-X) en el proceso de condensación de la red, y su posterior influencia sobre el área superficial y en la obtención de mesoporos en los materiales. Adicionalmente se estudió la influencia de las variables mencionadas sobre la estabilidad hidrotermal de los aluminosilicatos.

**Palabras Clave.** Aluminosilicatos, mesoporos, surfactante, estabilidad hidrotermal.

### Introducción

A partir de 1992, año en que Beck y colaboradores [1, 2] desarrollaron la síntesis del MCM-41 (silicato mesoporoso ordenado), varios grupos de investigación han trabajado con este y otros materiales con el fin de sintetizar aluminosilicatos con propiedades ácidas sin la restricción de tamaño de poro que presentan las zeolitas. Entre estos materiales se encuentran los aluminosilicatos mesoporosos (Al-MMS) obtenidos usando aminas primarias como molde [3, 4, 5] y aquellos que se han sintetizado utilizando surfactantes tipo poli-oxietileno (TN-101) y copolímeros en bloque [6]. En este último caso se encuentra el SBA-15 (Santa Barbara Amorphous type material), sintetizado por el grupo de Stucky y colaboradores [7, 8, 9]. Este material se obtiene mediante una síntesis que involucra el uso de copolímeros en

bloque (polietileno-polipropileno) como agentes de dirección estructural. Sobre la base de los resultados obtenidos en trabajos anteriores efectuados con redes de sílice [10], y a diferencia de los trabajos reportados, se plantea la síntesis de aluminosilicatos mesoporosos utilizando surfactantes con cadenas laterales de carbono de diferentes tamaños (Tritón X-100 y X-114), que actúan como agentes modeladores. Además se estudiará la influencia de los precursores de alúmina y del tratamiento hidrotermal sobre las propiedades de los materiales obtenidos.

### Metodología

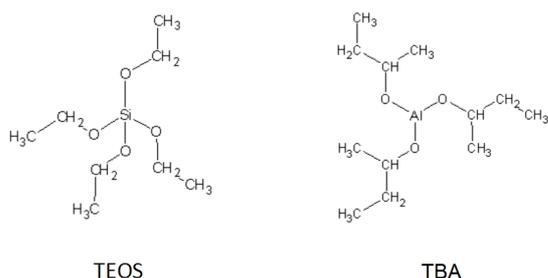
Para el estudio de la influencia del precursor de Al sobre las propiedades texturales de los materiales se sintetizaron aluminosilicatos utilizando TEOS como fuente

ISSN 1390-5384



| Muestra | Surfactante | Área Superficial<br>m <sup>2</sup> /g | Tamaño de Poro<br>Å | Volumen de Poro<br>cm <sup>3</sup> /g |
|---------|-------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| SAO1    | TX-100      | 389                                   | 100                 | 1.02                                  |
| SAO1-TH | TX-100      | 247                                   | 150                 | 1.08                                  |
| SAI1    | TX-100      | 358                                   | 80                  | 0.70                                  |
| SAI1-TH | TX-100      | 254                                   | 84                  | 0.72                                  |
| SAO2    | TX-114      | 1005                                  | 27                  | 1.01                                  |
| SAO2-TH | TX-114      | 415                                   | 107                 | 1.75                                  |
| SAI2    | TX-114      | 893                                   | 24                  | 0.42                                  |
| SAI2-TH | TX-114      | 455                                   | 55                  | 0.81                                  |

**Tabla 1:** Propiedades texturales para aluminosilicatos mesoporosos. SAO y SAI se refieren a aluminosilicatos obtenidos utilizando TBA y NAN como precursores de aluminio respectivamente. Como Precursor de silicio se usa TEOS. TH es el tratamiento hidrotérmal durante 24 h a 150 °C.



**Figura 1:** Estructura química de los alcóxidos TEOS y TBA usados como precursores de Si y Al en la síntesis de aluminosilicatos mesoporosos.

de Si y nitrato de aluminio nonahidrato ( $\text{AlNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  - NAN -) o tri-sec-butilato de aluminio (TBA) como fuente de Al (Figura 1). Como agente director estructural se utilizaron los surfactantes del tipo óxido de polietileno, Tritón X-100 o Tritón X-114. Estos surfactantes se han usado en otros estudios para obtener sílice con un área superficial sobre los 1000 m<sup>2</sup>/g [11]. Como efecto del surfactante utilizado, en el presente trabajo se obtuvieron micelas de diferente tamaño, en cuya superficie ocurrieron las reacciones de hidrólisis/condensación, lo que permitió sintetizar materiales que poseen diferentes tamaños de poro. Además se incorporó el tratamiento hidrotérmal con el fin de controlar el tamaño de poro y como prueba de estabilidad. Durante los procesos de tratamiento hidrotérmal la estructura inicial de los sólidos se transforma mediante un proceso parcial de redisolución, a partir del cual se realizan nuevas reacciones de hidrólisis – condensación que reestructuran la red inorgánica y modifican las propiedades de los materiales. De esta forma es posible obtener mesoporos grandes, en el rango de 100 - 200 Å, a partir de sólidos que inicialmente presentan mesoporos en el límite inferior de tamaño (20 - 40 Å) [12].

#### **Síntesis con nitrato de aluminio nonahidrato como precursor de alúmina**

En un vaso de precipitado se disolvió 3 g de nitrato de aluminio en 30 ml de agua. A continuación se agregaron 4.5 g de Tritón X (100 o 114). La emulsión formada se agitó violentamente (1000 rpm) durante una hora hasta la obtención de una espuma fina de color blanco. El

pH se reguló mediante la adición de hidróxido de amonio hasta llegar a 9. La agitación se continuó durante 2 horas, para luego añadir gota a gota 13.6 g de tetraetilortosilicato (TEOS). Una vez realizada la adición, el sistema se mantuvo bajo agitación violenta hasta la formación de un gel blanco de aspecto cremoso. El gel obtenido se lavó con agua y etanol con el fin de eliminar el nitrato y los reactivos que no reaccionaron. Posteriormente la muestra se dividió en dos, una parte se sometió a tratamiento hidrotérmal durante 24 horas bajo presión autogenerada a 150 °C, la otra se secó a temperatura ambiente. Por último, todas las muestras se calcinaron lentamente (2 °C / min) hasta 550 °C durante 12 horas en presencia de aire.

#### **Síntesis con alcóxido de aluminio como precursor de alúmina**

22.9 g de TEOS, añadidos gota a gota, se dejaron hidrolizar sobre la espuma formada por la mezcla de 9 g del surfactante (Tritón X-100 o 114) y 60 ml de agua. El pH se reguló a 1 mediante la adición de gotas de ácido nítrico. Una vez añadido todo el TEOS, el sistema se agitó a 800 rpm durante una hora. Cuando el sistema presentó espuma voluminosa, se añadió gota a gota  $\text{NH}_4\text{OH}$  aumentando paulatinamente la agitación hasta 1000 rpm. La adición se realizó hasta lograr un pH 9 y en este punto se añadió 3.63 g tri-sec-butilato de aluminio (TBA). La solución formada se dejó en agitación durante 20 horas con el fin de formar un gel fino de color blanco. Al igual que en los casos anteriores la muestra se dividió en dos partes, una de las cuales se sometió a calcinación directa mientras que la otra se separó para el tratamiento hidrotérmal y posterior calcinación. Luego todas las muestras se calcinaron en iguales condiciones que la síntesis anterior.

#### **Caracterización**

Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno se obtienen a -196 °C en un equipo Micromeritics ASAP 2010. El área superficial se determinó a partir de la parte lineal de la ecuación BET ( $P/P_0 = 0.05 - 0.15$ ). La distribución promedio de tamaño de poro se calculó desde la curva de desorción de la isoterma y mediante la fórmula BJH. El volumen de poro,  $V_{\text{BJH}}$ , se obtuvo a partir de la

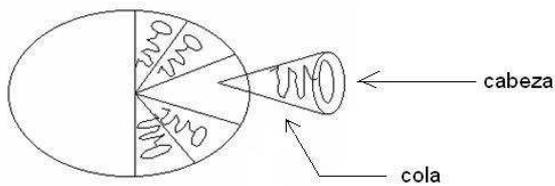


Figura 2: Parámetro de empaquetamiento crítico.

curva de distribución de tamaño de poro. Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se obtienen con un difractómetro Siemens D5000, usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  (40 KV, 30 mA) provisto de un monocromador de grafito de 1.542 Å a 298 K.

### Resultados y Discusión

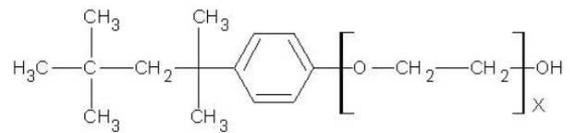
En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos al variar el tipo de precursor de Al y el tipo de surfactante. Se observa que, a diferencia de lo reportado para la sílice mesoporosa [11], el cambio en el tipo surfactante tiene una notoria influencia sobre las propiedades físicas de los aluminosilicatos. Esta diferencia probablemente se debe dos factores que actúan simultáneamente sobre el sistema aluminosilicato en formación: (i) La diferencia de tamaño de las micelas formadas a partir de los surfactantes y (ii) los puntos lábiles que contiene la red.

El tamaño de las micelas se explica debido a que los surfactantes al ser moléculas anfífilas (contienen grupos hidrofóbicos e hidrofílicos), presentan un comportamiento que está determinado por interacciones del tipo puente de hidrógeno y por fuerzas intermoleculares de Van der Waals. Estas corresponden a interacciones hidrofóbicas entre los grupos de la cola, e interacciones dipolo-dipolo entre los grupos de la cabeza que conforman los grupos hidrofílicos respectivamente.

Un modo simple para describir esta clase de interacciones se visualiza a través del parámetro de empaquetamiento crítico ( $R$ ), que define la forma y el tamaño de las micelas. Este parámetro tiene relación directa con variables como el volumen, área y largo de las cadenas hidrocarbonadas:

$$R = \frac{v}{a_0 l_c} \quad (1)$$

Donde  $v$  es el volumen de la cadena de hidrocarburo,  $a_0$  es el área óptima de la superficie que contiene las cabezas, y  $l_c$  es la longitud crítica de la cadena [13], como se observa en la Figura 2. Según lo anterior, y observando la molécula del surfactante mostrada en la Figura 3, se puede inferir que las moléculas del Tritón X-100, que presentan un grupo hidrofóbico de mayor longitud (20 átomos de carbono) que el del Tritón X-114 (16 átomos de carbono), producirían un valor más grande para  $a_0$  que modifica el parámetro de empaquetamiento crítico.



Tritón X-100: X=10  
Tritón X-114: X=8

Figura 3: Estructura química de los surfactantes usados como agentes modeladores de estructura.

Esto haría que el tamaño de las micelas conformadas por Tritón X-100 sea superior al tamaño de las micelas obtenidas con Tritón X-114.

Como se puede observar en el esquema propuesto en la Figura 4, la micela (B) formada por el Tritón X-100 es de mayor tamaño que la micela (A) formada por Tritón X-114. Considerando que en el paso 1 existe la misma cantidad de aluminosilicato que puede condensar sobre las micelas, es lógico suponer que la capa de aluminosilicato condensado sobre (B), que tiene mayor área, es más delgada que la que se obtiene sobre la micela más pequeña (A). En el paso 2, y asumiendo simetría hexagonal tal como sucede en MCM-41 [1, 2], las micelas se ordenan en forma espontánea. Finalmente, para obtener el aluminosilicato mesoporoso, en el paso 3 el material se somete a un lento proceso de calcinado con la consecuente extracción del surfactante.

En este punto toma partido el segundo factor que afecta al material en formación. Es conocido que la capa de condensado presenta puntos lábiles, que se forman debido a la sustitución isomórfica de Al por Si durante la formación de la red mediante las reacciones de hidrólisis y condensación típicas del proceso sol-gel. Esto ocurre

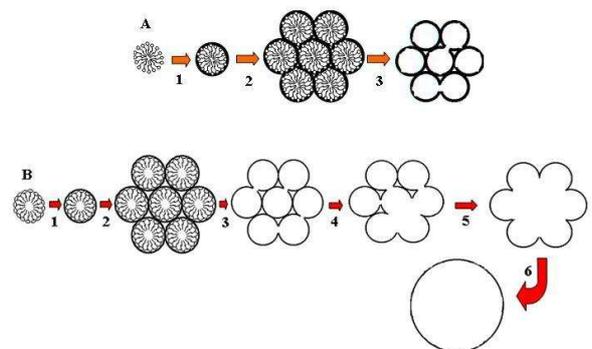


Figura 4: Esquema de formación de aluminosilicatos sobre micelas de diferentes tamaños. Las micelas se ordenan siguiendo una simetría hexagonal. A) micela generada por Tritón X-114 y B) micela obtenida con Tritón X-100. En la figura, los números 1, 2 y 3 se refieren a los procesos de condensación del aluminosilicato, organización micelar en estructura hexagonal y calcinación respectivamente. Los pasos 4, 5 y 6 se relacionan con el progresivo colapso de la estructura ordenada, que se produce como resultado de la ruptura de paredes de poro delgadas que presentan sitios lábiles.

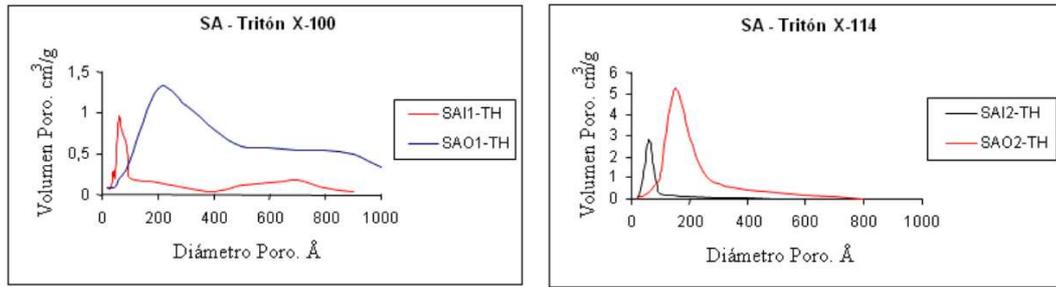


Figura 5: Distribuciones de tamaño de poro para aluminosilicatos mesoporosos obtenidos utilizando Tritón como director estructural.

porque la presencia de elementos diferentes al Si produce distorsiones que modifican las propiedades de la red, lo que finalmente se manifiesta como inestabilidad termal o hidrotermal [14, 15, 16]. De esta manera los poros formados a partir de las micelas (B), generadas con Tritón X-100, exhiben paredes de poro de menor espesor, las cuales debido al efecto de inestabilidad que provocan los sitios de Al en el material presentan mayor susceptibilidad a ruptura como consecuencia de procesos posteriores como la calcinación, para extraer el surfactante, o el tratamiento hidrotermal usado para aumentar el tamaño promedio de poro. Así, en los poros de mayor tamaño, con paredes más delgadas, el efecto de los sitios lábiles provocados por la presencia del aluminio altera en gran medida el arreglo de los poros, provocando un colapso de la estructura. Esto finalmente se refleja en materiales que exhiben mayor diámetro promedio de poro, y consecuentemente tienen menor área superficial (Figura 4B) En cambio, en el caso de las micelas (A), más pequeñas, el proceso de calcinación produce cierto grado de ruptura en el arreglo de poros, pero debido a que sus paredes son de mayor espesor la estructura parcialmente ordenada en general se mantiene, aunque mostrando algunas imperfecciones.

Como resultado de la combinación de estos factores (ver Tabla 1) se puede observar que, independiente de los precursores de aluminio (TBA o NAN), los sólidos preparados utilizando Tritón X-114 y calcinados directamente a 550 °C (SAO2 y SAI2), tienen mayor área específica y un menor diámetro medio de poros que los obtenidos utilizando Tritón X-100 (SAO1 y SAI1).

Por otra parte, para un surfactante dado, la utilización de TBA como precursor de aluminio conduce a un material con áreas específicas y diámetros de poros mayores que los obtenidos al utilizar un precursor inorgánico como el nitrato de aluminio. Consecuentemente, el volumen de poro de los materiales sintetizados utilizando TBA es mayor que el obtenido utilizando NAN como precursor de aluminio. Esto se puede ver claramente al comparar el volumen de poro de las muestras SAO1 con la muestra SAI1, y la muestra SAO2 con la muestra SAI2.

Al igual que en los sólidos calcinados directamente cuando los materiales se someten a tratamiento hidrotermal previo a la calcinación, el área superficial de los aluminosilicatos obtenidos con precursor alcóxido de Al (TBA) es más alta que el área obtenida con precursor

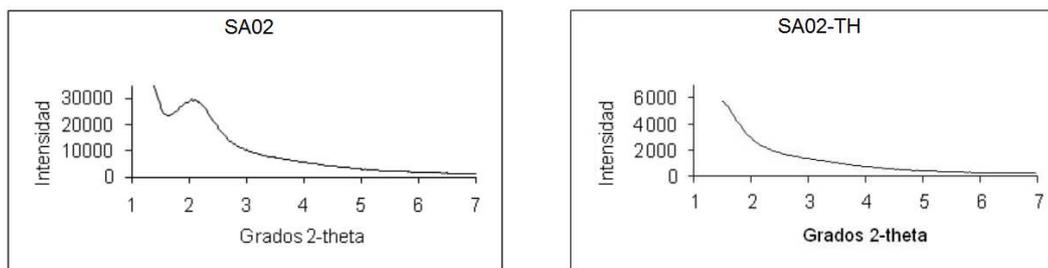
inorgánico de aluminio (NAN). Sin embargo, tal como se esperaba, el área específica disminuye y el diámetro promedio de poro se incrementa por efecto del tratamiento hidrotermal. Es interesante notar (Tabla 1) que en los sólidos preparados utilizando Tritón X-100, el volumen de poro en los sólidos con o sin tratamiento hidrotermal es constante. En otras palabras, si bien puede ocurrir un colapso de algunos poros del sólido, el tratamiento hidrotermal parece actuar principalmente destruyendo las paredes de los poros vecinos y generando poros de mayor tamaño. En cambio, en los materiales obtenidos con Tritón X-114, el tratamiento hidrotermal genera una porosidad adicional a la que presenta el material sin tratamiento, lo cual se refleja en el aumento del volumen de poro simultáneo con el aumento del diámetro medio.

El efecto del uso de los diferentes surfactantes y del tipo de precursor de aluminio se manifiesta también sobre el grado de heterogeneidad del diámetro de poro del material sometido a tratamiento hidrotermal.

En la Figura 5, se muestran las distribuciones de poro de los cuatro aluminosilicatos sintetizados. Como se puede observar, los materiales obtenidos a partir de Tritón X-114 poseen distribuciones bastante más homogéneas que los materiales sintetizados con Tritón X-100, que muestran curvas de distribución más amplias, especialmente en el caso de utilizar el precursor orgánico de aluminio (TBA).

Como se observa en la Tabla 1, el volumen total de poro de los materiales sintetizados con precursores alcóxidos de silicio y aluminio es mayor que el que exhiben los sólidos obtenidos a partir de TEOS y nitrato de aluminio independiente del surfactante utilizado; sin embargo el sistema TEOS/TBA/Tritón X-114 es el que genera el mayor volumen total de poro después del tratamiento hidrotermal. Esta característica, adicional a un área superficial, sobre los 400 m<sup>2</sup>/g, con diámetros de poro grandes y distribuciones simétricas, ratifica que la unión de los tres componentes que actúan en la reacción sol-gel para formar los aluminosilicatos mesoporosos es la más adecuada para lograr los fines deseados.

Por otra parte el análisis de difracción de rayos X de los materiales previo al tratamiento hidrotermal, indica que ninguno de los sólidos obtenidos utilizando Tritón X-100 (SAO-1 y SAO2) presenta patrón de difracción



**Figura 6:** Patrones de difracción de aluminosilicatos mesoporosos obtenidos usando Tritón X-114 como director estructural. SAO2 representa el material directamente calcinado a 550 °C. SAO2-TH se refiere al material con tratamiento hidrotermal a 150 °C durante 24 horas, previo a la calcinación.

alguno. Igual comportamiento presentan los materiales obtenidos a partir de TEOS/NAN/Tritón X-114 (SAI2). En cambio, como lo muestra la Figura 6, los aluminosilicatos sintetizados con Tritón X-114 y obtenidos a partir de precursores alcóxido (SAO2) muestran un pico a bajo ángulo, que se asocia con estructuras que presentan cierto grado de orden. No obstante, si las muestras tienen un tratamiento hidrotermal previo a la calcinación, el patrón de difracción se pierde independiente del surfactante usado.

Según lo anotado, el sistema TEOS/TBA/Tritón X-114 se toma como base para estudios posteriores acerca de la influencia de la variación en las condiciones del tratamiento hidrotermal y de cambios en la relación Si/Al sobre las propiedades de los materiales; además este trabajo se toma como referente para la síntesis de aluminosilicatos obtenidos usando quitosano como agente modelador de poro [17].

### Conclusiones

Según el esquema de formación de aluminosilicatos a partir de micelas de diferentes tamaños planteado en este trabajo, se determinó que utilizando Tritón X-100 como agente modelador se obtienen áreas superficiales menores, con diámetros de poro superiores, a las obtenidas usando el surfactante Tritón X-114. Esto es debido al mayor tamaño de la micela formada en solución acuosa en presencia de Tritón X-100, lo cual conduce a la formación de poros con paredes más delgadas. Además, la sustitución isomórfica de Al por Si en la red en formación, hace que existan puntos lábiles en la capa de aluminosilicato condensado sobre la micela. Estos dos factores en conjunto, hacen que los poros colapsen más fácilmente en procesos posteriores como la calcinación o el tratamiento hidrotermal. Esto finalmente se refleja en materiales que exhiben mayor diámetro promedio de poro con distribuciones muy irregulares. Por otro lado, los materiales obtenidos con Tritón X-114 y tratamiento hidrotermal presentan mesoporos grandes, con distribuciones de diámetro de poro simétricas, lo que indica mayor regularidad en el tamaño promedio de poro.

En el estudio de la formación de los aluminosilicatos con Tritón X-114 y diferentes precursores de Al (NAN y TBA) se determinó que las propiedades texturales del

sólido final son mejores, y presentan alta área superficial, con diámetro de poro sobre 60 Å y distribuciones de poro simétricas, cuando se utiliza alcóxidos (TEOS/TBA) que cuando se usa TEOS y un precursor inorgánico como el nitrato de aluminio; lo cual se atribuye a que existe una mejor compatibilización entre las especies organo-inorgánicas que participan en la reacción sol-gel para la formación de la red.

A partir del análisis de los datos de difracción de rayos X sobre los aluminosilicatos mesoporosos obtenidos con Tritón X-114, se determina que los materiales presentan cierto grado de orden estructural en el arreglo de poros. Sin embargo, una vez que se someten a tratamiento hidrotermal el arreglo de poros colapsa, y el material es totalmente amorfo.

Estos resultados permiten concluir que el sistema TEOS/TBA/Tritón X-114, con el cual se logra obtener materiales con áreas sobre los 400 m<sup>2</sup>/g (después del tratamiento hidrotermal) y poros de gran tamaño y volumen, es el que más adecuado para obtener aluminosilicatos de interés para posibles aplicaciones como soporte o material catalítico. Para esta última aseveración en futuros estudios será necesario determinar los sitios activos de carácter ácido que poseen los materiales.

La metodología y resultados obtenidos en este trabajo se toman como una referencia importante para la síntesis de aluminosilicatos obtenidos usando quitosano como agente modelador de poro [17], cuyas propiedades catalíticas han sido evaluadas en sistemas de craqueo para la conversión de cumeno [18], isopropilbenceno, ciclohexeno y 1,3,5 trisopropilbenceno [19]. Estos materiales se vislumbran como importantes aditivos, o incluso soportes-matriz, para el craqueo de moléculas de gran tamaño en sistemas de craqueo catalítico de fracciones de petróleo pesado.

### Referencias

- [1] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., and Beck, J. S. 1992. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism". *Nature*. 359, 710-712.
- [2] Beck, S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson,

- D. H., and Sheppard, E. W. 1992. "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates". *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834-10843.
- [3] Tanev, P. T. and Pinnavaia, T. J. 1995. "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves". *Science*. 267, 865-867.
- [4] Zhang, W., Pauli, T. R., and Pinnavaia, T. J. 1997. "Tailoring the framework and textural mesopores of HMS molecular sieves through an electrically neutral (Si) assembly pathway". *Chem Mater*. 9, 2491-2498.
- [5] Prouzet, E. and Pinnavaia, T. J. 1997. "Assembly of mesoporous molecular sieves containing wormhole motifs by a nonionic surfactant pathway: Control of pore size by synthesis temperature". *Angew. Chem. Int. E.* 36, 516-518.
- [6] Bagshaw, S. A., Kemmitt, T., and Milestone, N. B. 1998. "Mesoporous [M]-MSU-X metallo-silicate catalysts by non-ionic polyethylene oxide surfactant templating acid  $[N^0(N^+)X^-I^+]$  and base  $(N^0M^+I^-)$  catalysed pathways". *Micropor. Mesopor. Mater.* 22, 419-433.
- [7] Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., and Stucky, G. D. 1998. "triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores". *Science*. 279, 548-552.
- [8] Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., and Stucky, G. D. 1998. "nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant synthesis of highly ordered, hydrothermally stable mesoporous silica structures". *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6024-6036.
- [9] Stucky, G. D., Chmelka, B. F., Zhao, D., Melosh-Huo, Q., Feng, J. N., Yang, P., Pine, D., Margolese, D., Lukens, W., Fredrickson, G. H., and Schmidt-Winkel, P. 1999. "Synthesis of highly ordered, hydrothermally stable mesoporous silica materials". Int. Patent. WO99/37705.
- [10] Retuert, J., Quijada, R., Arias, V., and Yazdani-Pedram, M. 2003. "Porous silica derived from chitosan-containing hybrid composites". *J. Mater. Res.* 18, 487-494.
- [11] Hidrobo, A. 2004. "Síntesis y caracterización de aluminosilicatos mesoporosos con aplicaciones en craqueo catalítico" Universidad de Chile, Tesis de Doctorado en Química: Santiago de Chile.
- [12] Bagshaw, S. A. 1999. "Modification of [M]-MSU-X mesoporous silicate pore morphology by post-synthesis treatment". *Chem. Commun.* 271-272.
- [13] Zhang, J., Wang, Z. L., Liu, J., Chen, Sh., and Liu, G-Y. 2003. "Self-Assembled Nanostructures". Kluwer Academic/Plenum publishers: New York. USA.
- [14] Corma, A., Fornes, Y., Navarro, M. T., and Perez-Pariente, J. 1994. "Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates". *J. Catal.* 148, 569-574.
- [15] Chen, X., Huang, L., Ding, G., and Li, Q. 1997. "Characterization and catalytic performance of mesoporous molecular sieves Al-MCM-41 materials". *Catal. Lett.* 44, 123-128.
- [16] Schmidt, R., Akporiaye, D., Stoker, M., and Ellestad, O. H. 1994. "Synthesis of a mesoporous MCM-41 material with high levels of tetrahedral aluminium". *Chem. Commun.* 1493-1494.
- [17] Hidrobo, A., Retuert, J., and Araya, P. 2003. "Stable zeolite-containing mesoporous aluminosilicates". *J. Porous Mater.* 10, 231-234.
- [18] Hidrobo, A., Retuert, J., and Araya, P. 2009. "Aluminosilicatos mesoporosos catalíticamente activos obtenidos usando el biopolímero quitosano como agente formador de poros". *Avances en ciencias e ingenierías.* 1, 37-40.
- [19] Falco, M., Retuert, J., Hidrobo, A., Covarrubias, C., Araya, P., and Sedrán, U. 2009. "Catalytic performance of silica-aluminas synthesised with the help of chitosan biopolymer". *Appl. Catal. A: Gen.* 366, 269-274.